



**HAL**  
open science

# Synthèse et applications de nouvelles molécules électroluminescentes émettrices de lumière circulairement polarisée

Lucas Frédéric

► **To cite this version:**

Lucas Frédéric. Synthèse et applications de nouvelles molécules électroluminescentes émettrices de lumière circulairement polarisée. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASF017 . tel-04114476

**HAL Id: tel-04114476**

**<https://theses.hal.science/tel-04114476v1>**

Submitted on 2 Jun 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.

# Synthèse et applications de nouvelles molécules électroluminescentes émettrices de lumière circulairement polarisée

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 571, Sciences chimiques : molécules, matériaux,  
instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, INRAE, Médicaments et Technologies  
pour la Santé, 91191, Gif-sur-Yvette, France.  
Réfèrent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Orsay,  
le 1<sup>er</sup> octobre 2020, par**

**Lucas FRÉDÉRIC**

## Composition du Jury

**Keitaro NAKATANI**

Professeur des Universités, ENS Paris-Saclay

Président

**Harald BOCK**

Directeur de recherche CNRS, Centre de  
Recherche Paul Pascal

Rapporteur & Examineur

**Cyril PORIEL**

Directeur de recherche CNRS, Institut  
des Sciences Chimiques de Rennes

Rapporteur & Examineur

**Jérôme LACOUR**

Doyen d'université, Université de  
Genève

Examineur

**Grégory PIETERS**

Chercheur, Service de Chimie  
Bioorganique et de Marquage

Directeur de thèse



*A ma famille*

## Table des matières

Remerciements .....	8
Liste des abréviations .....	11
Avant-propos .....	14
Chapitre introductif .....	15
La lumière (dualité onde-particule) .....	17
Longueurs d'ondes de la lumière .....	17
Polarisation de la lumière .....	18
Spectrophotométrie : Absorbance et Luminescence .....	23
Absorbance .....	25
Fluorescence .....	28
Croisement intersystème .....	29
Phosphorescence .....	30
Fluorescence retardée .....	30
Emission induite par agrégation .....	32
Rendement quantique .....	33
Spectroscopie d'absorption et d'émission circulairement polarisée .....	34
Diode électroluminescente organique .....	40
Molécules CP-TADF .....	44
CP-TADF basées sur un carbone asymétrique .....	44
CP-TADF basées sur la perturbation chirale d'un motif Binaphthyle .....	50
CP-TADF basées sur le 1,2-diaminocyclohexane .....	63
CP-TADF basées sur le motif [2.2]-paracyclophane .....	66
CP-TADF basées sur la chiralité axiale de l'accepteur .....	70
Chapitre I : Etude structure-propriétés de molécules TADF possédant des propriétés de CPL induites par perturbation chirale .....	77
Introduction .....	79
Synthèse des familles B, C' et C .....	81
Synthèse famille B .....	81
Synthèse famille C' et C .....	83
Propriétés photophysiques .....	86
Absorbance .....	86
Fluorescence .....	93
Fluorescence retardée .....	96
AIEE .....	101
Conclusion sur les propriétés photophysiques .....	103

Propriétés chiroptiques.....	103
Etude du dichroïsme circulaire (CD).....	103
Etude théorique des transitions.....	114
Etude de l'émission circulairement polarisée.....	115
Intégration en tant que dopants dans des couches émettrices d'OLEDs.....	126
Bottom et Top-emission.....	126
Empilement OLED réalisé : propriétés optiques et chiroptiques.....	127
Conclusion OLEDs.....	131
Motif benzothiadiazole.....	132
Synthèse molécule <b>I-4</b> .....	133
Propriétés photophysiques.....	138
Propriétés chiroptiques.....	141
Conclusion motif benzothiadiazole.....	142
Conclusion générale.....	143
Chapitre II : Etude de l'influence de la diastéréoisométrie sur les propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée.....	145
Introduction.....	147
Choix de la molécule.....	148
Accepteur.....	148
Donneur.....	149
Synthèse.....	149
Synthèse de l'accepteur d'électrons chiral.....	149
Synthèse du donneur d'électrons.....	150
Synthèse des diastéréoisomères.....	151
Propriétés photophysiques.....	155
Absorbance.....	155
Fluorescence.....	156
Conclusion propriétés photophysiques.....	160
Propriétés chiroptiques.....	160
Dichroïsme circulaire.....	160
Conclusion CD.....	165
Emission de lumière circulairement polarisée.....	165
Conclusion CPL.....	170
Conclusion chapitre II.....	170
Chapitre III : Synthèse et étude des propriétés de switches chiroptiques.....	173
Introduction.....	175

Choix du donneur et du design moléculaire .....	177
Donneur.....	177
Design moléculaire.....	178
Synthèse .....	179
Modélisation théorique.....	179
Mesures photophysiques.....	181
Absorbance.....	181
Luminescence.....	183
Mesures chiroptiques.....	186
Dichroïsme circulaire.....	186
Emission de lumière circulairement polarisée .....	189
Conclusion .....	190
Perspectives .....	191
Chapitre IV : Synthèse de systèmes multi donneur-accepteur .....	193
Introduction.....	195
Synthèse des dérivés de catéchols.....	196
Synthèse de l'hexaphénol.....	197
Synthèse du CTV.....	197
Synthèse du CTTV.....	198
Synthèse du 1,3,5-tris(4-catechol)benzène.....	198
Synthèses et structures des composés chiraux.....	199
Etude des propriétés optiques.....	205
Absorbance.....	205
Fluorescence.....	206
Conclusion sur les propriétés photophysiques .....	208
Propriétés chiroptiques.....	208
Dichroïsme circulaire.....	209
Emission de lumière circulairement polarisée .....	211
Conclusion sur les propriétés chiroptiques.....	218
Conclusion .....	219
Conclusion générale .....	221
Partie expérimentale.....	227
General information.....	229
Chapitre I.....	233
Chapitre II.....	290
Chapitre III.....	299



# Remerciements

Je tiens à remercier les Prs. Harald Bock, Jérôme Lacour, Keitaro Nakatani et Cyril Poriel d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je suis également reconnaissant envers les Prs Harald Bock et Cyril Poriel pour leur rôle de rapporteur.

Bien évidemment, je voudrais remercier mon fabuleux directeur de thèse : Greg. Avant tout, merci énormément d'avoir accepté ma candidature en sortie de bac+5 alors que mon profil ne correspondait pas vraiment au candidat idéal. L'opportunité que tu m'as offerte m'a permis de changer de domaine et de découvrir un milieu qui, je pense, me correspond mieux. Merci également d'avoir convaincu Frédéric de financer cette thèse après ma (piètre) performance à l'IDEX. Merci énormément pour avoir pris le temps de m'apprendre, de répondre aux nombreuses questions que je me suis posées, mais aussi pour ton soutien indéfectible (quel que soit la situation) tout au long de ces trois ans. Merci aussi pour les nombreuses discussions de chimie que nous avons pu avoir sur mon sujet (et les autres !!!), qu'elles soient pratiques, théoriques ou exploratoires. En outre, merci pour ton aide pour la recherche de post-doc et les corrections de thèse. A l'aube de ces trois ans, je peux affirmer qu'avoir réalisé ma thèse avec toi est sûrement l'une des meilleures décisions que je n'ai jamais prise. Merci encore pour la confiance que tu m'as accordée que ce soit au laboratoire, pour mener à bien les projets, mais également du point de vue personnel.

Forcément après Grégory, il ne faut pas oublier Sophie. Même si tu n'as pas fait partie officiellement de l'encadrement de ma thèse, tu resteras tout de même ma « cheffe ». Merci pour ta disponibilité, ta gentillesse et tes conseils avisés. Ce fut un plaisir, et un honneur, d'avoir le titre de « thésard préféré » pendant ces trois années et d'avoir pu endosser le rôle de « petit pirate » pour ton compte. Merci également pour les corrections que tu as pu apporter sur ce manuscrit.

Par ailleurs, je tenais à remercier du fond du cœur les post-docs qui m'ont beaucoup appris pendant ma thèse. Dans un premier temps merci Expédite, pour ta bonne humeur, tes conseils, ton expertise et tes avis sur les projets que je t'ai soumis. Merci aussi pour les différentes discussions que nous avons pu avoir et les corrections sur ce document. Je voudrais aussi te remercier pour l'aide que tu m'as apportée pour la recherche d'un post-doc.

Ensuite, merci beaucoup à Timothée avec qui j'ai pu partager le laboratoire pendant la majeure partie de ma thèse. D'abord, merci pour la musique (parce que c'est quand même important d'avoir un bon DJ au labo), merci pour tous tes excellents conseils à la fois au labo, mais aussi pour tout le reste. Merci pour les discussions sur la chimie, qui m'ont beaucoup apporté, et pour avoir pris le temps de lancer avec moi les manips « tendues ».

D'autre part, je voudrais remercier mes acolytes thésards du tritium qui ont débutés en même temps que moi : Lucie et Jérémy. Merci de m'avoir supporté pendant ces trois ans (un peu moins pour Jérémy), d'avoir été présents et de m'avoir soutenu. Je ne pense pas que j'aurais pu trouver mieux comme personnes pour « galérer » pendant la thèse. Je vous souhaite le meilleur pour la suite.

Une petite mention pour des personnes qui ont beaucoup compté pour moi pendant les premières années : Karine, Robin et Victor.

Bien évidemment, je souhaite remercier tous les doctorants qui sont partis du laboratoire avant moi : Alberto, Viktor, Minh-Duc, Gianluca, Antonio, Margaux et Sabrina.

Pour le Tritium, je souhaiterais d'abord remercier Sébastien pour tout ce qu'il m'a appris sur le labo, ça a été vraiment très formateur de pouvoir discuter avec toi et de réparer tout un tas de machine dans le laboratoire (sans oublier tes anecdotes et ton goût pour embêter Sophie).

Merci également à Florence pour m'avoir tenu compagnie de notre côté du laboratoire.

Je voudrais remercier et souhaiter bon courage aux deux thésards qui sont encore en zone tritium : Sophia et Hugo. Ne vous démoralisez pas pendant les deux ans qu'il vous reste, vous arriverez à garder une super ambiance au labo et les résultats vont venir avec.

Pour finir avec le Tritium, je voudrais remercier Mickaël et Marion.

Je souhaite également remercier et souhaiter bonne chance aux thésards qui sont actuellement au labo : Judith, Joao, Léa, Maxime, Alex et Elise.

Des remerciements particuliers pour toute l'équipe d'analyse, que je n'ai pas arrêté d'harcéler pendant ma thèse, notamment David, Sabrina, Amélie, Timothée, Elodie et Céline.

En outre, je voudrais remercier toute l'équipe « support » du SCBM : Cristelle, Goulven et Chantal. Mais également les personnes en zone froide comme Christophe ou Bernard ; et particulièrement Frédéric pour avoir accepté de financer ma thèse.

Pour terminer sur les personnes dans les labos, je voudrais remercier tous les chercheurs permanents non-cités précédemment : Davide, Antoine, Edmond, Eric, JC et Marie.

Pour ce qui est des projets, je voudrais remercier toutes les personnes qui y ont participé. Dans un premier temps Alaric, Léonid et Olivia qui m'ont ouvert la route. Les trois stagiaires que j'ai pu encadrer, Romain, Max et Aurélien ; mais aussi Laurélie.

De plus, je voudrais chaleureusement remercier Ludovic pour son accueil à Rennes, ses explications, le temps qu'il a pris pour moi, sa disponibilité et son expertise. Je voudrais remercier Jeanne Crassous pour le travail qu'elle a pu apporter dans ces différents projets.

De surcroît, je voudrais remercier Gilles Clavier pour les mesures que nous avons pu effectuer à l'ENS Cachan, mais aussi Arnaud Brosseau pour son aide pendant les créneaux d'expérience.

Pour les applications en OLEDs, je voudrais remercier les personnes de Polytechnique : Benoit et Denis. Mais également toutes les personnes du CEA Grenoble qui nous ont permis d'obtenir de nombreuses diodes : Benoit, Etienne et Sylvia.

Je voudrais également remercier Pierre Thuery pour sa disponibilité, sa rapidité et son efficacité de travail pour la détermination des structures moléculaires par rayons X.

Un grand merci aux théoriciens qui ont pu travailler avec nous : Jean-Pierre et Pier-Alexandre.

Merci à Celine Fiorini de m'avoir permis d'effectuer des mesures préliminaires d'absorbance à deux photons sur certains produits, mais qui n'ont malheureusement pas pu aboutir pour cause de COVID.

Merci à Stéphane Campidelli d'avoir accepté de constituer mon comité de suivi de thèse.

Je voudrais remercier l'équipe de communication de l'Université Paris-Saclay, dans laquelle j'ai pu travailler pendant près d'une année. Je voudrais remercier en particulier Véronique et Jean-Luc qui m'ont recruté et encadré pendant cette période.

Avant de terminer, je voudrais remercier mes amis proches pour tout ce qu'ils m'ont apporté depuis que je les connais, leur soutien, leur intérêt envers mon travail (même s'ils ne comprennent pas tout), leur disponibilité, leurs fous rires et tant d'autres choses. Merci à vous : Camille, Laurie, Amaury, Denis, Emilien et Jérémy.

Enfin pour conclure, je voudrais remercier mes parents, ma sœur et Anne-Lise (et les cha-chats) pour leur soutien quelles que soit les circonstances, leurs encouragements, leur présence. C'est en grande partie grâce à vous que j'ai pu arriver où j'en suis actuellement et je vous en suis très reconnaissant.

# Liste des abréviations

18-C-6	Éther 18-couronne-6	CP-TADF	Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence (fluorescence retardée circulairement polarisée)
2,6-CzPPy	9-(6-phénylpyridin-2-yl)-9H-carbazole		
2,6-DCzPPy	2,6-bis[3-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl]pyridine	CTTV	Cyclotetraveratrylène
2-MeTHF	2-méthyltétrahydrofurane	CTV	Cyclotrimeratrylène
3D	Trois dimensions	CuTC	Thiophène-2-carboxylate de cuivre (I)
Ac	Groupe acétyle		
ACN	Acétonitrile	CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
AcOEt ou EA	Acétate d'éthyle		
ACQ	Aggregation Caused Quenching Effect (extinction de luminescence par agrégation)	Cy	Cyclohexane
		D-A	Donneur-Accepteur
AIE	Aggregation Induced Emission (émission induite par agrégation)	DBA	Dibenzylidèneacétone
		DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
AIEE	Aggregation Induced Enhanced Emission (regain d'émission induite par agrégation)	DCM	Dichlorométhane
		DFT	Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
BINOL	1,1'-bi-2,2'-naphtol		
CBP	4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphényle	DLS	Dynamic Light Scattering (diffusion dynamique de la lumière)
CIE	Crystallization-Induced Emission (émission induite par cristallisation)	DMF	Diméthylformamide
		DMSO	Diméthylsulfoxyde
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage	DPEPO	Dioxyde de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther
CIEE	Crystallization-Induced Emission Enhancement (regain d'émission induite par cristallisation)	DPPF	1,1'-Ferrocenediyl-bis(diphénylphosphine)
		ECD ou CD	Electronic Circular Dichroism (dichroïsme circulaire)
CMOS	Complementary Metal Oxide Semi-conductor (semi-conducteur à oxyde de métal)		
CPL	Circularly Polarized Luminescence (luminescence circulairement polarisée)	EIL	Electrons Injection Layer (couche injectrice d'électrons)

EML	EMissive Layer (couche émettrice)		(union internationale de chimie pure et appliquée)
EQE	Efficacité Quantique Externe	LCD	Liquid Crystal Display (écran à cristaux liquides)
ESI	Electro-Spray Ionisation (électronébulisation)	LCEM	Laboratoire des Composants EMissifs
ETL	Electrons Transporting Layer (couche transporteuse d'électrons)	LED	Light-Emitting Diode (diode électroluminescente)
EtOH	Éthanol	LUMO ou BV	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire basse vacante)
FRET	Förster Resonance Energy Transfer (transfert d'énergie par résonance de type Förster)	mCBP	3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphényl
$g_{abs}$	Facteur de dissymétrie d'absorbance	mCP	N,N'-4,4'-dicarbazole-3,5-benzene
$g_{EL}$	Facteur de dissymétrie d'électroluminescence	m-CPBA	Acide métachloroperbenzoïque
$g_{lum}$	Facteur de dissymétrie de luminescence	MCPL	Magnetic Circularly Polarized Luminescence (luminescence circulairement polarisée magnétiquement)
HIL	Hole Injection Layer (couche injectrice de trous)	MeOH	Méthanol
HOMO ou HO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire haute occupée)	NBS	N-bromosuccinimide
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (chromatographie liquide à haute performance)	OBN	5,5,6,6,7,7,8,8-octahydro-1,1-bi-2-naphthol
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à haute résolution)	OLED	Organic Light-Emitting Diode (diode électroluminescente organique)
HTL	Hole Transporting Layer (couche transporteuse de trous)	OM	Orbitale(s) moléculaire(s)
IR	Infrarouge	PEPPSI-iPr	[1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene](3-chloropyridyl)palladium(II) dichloride
ISC	Inter-System Crossing (croisement intersystème)	PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
ISCR	Institut des Sciences Chimiques de Rennes	PPA	Acide polyphosphorique
ITO	Indium Tin Oxide (oxyde d'indium-étain)	QY	Quantum Yield (rendement quantique)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Re	Partie réelle
		rISC	Reverse Inter-System Crossing (croisement intersystème inverse)

RMN	Résonance Magnétique Nucléaire	TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence (fluorescence retardée)
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl	TCO	Transparent Conductive Oxide (oxyde conducteur transparent)
RX	Rayons X	TCTA	4,4',4''-tri-9-carbazolyltriphénylamine
S0	État singulet fondamental	TD-DFT	Time-Dependent Density-Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps)
S1	État singulet excité de plus basse énergie	TFA	Acide trifluoroacétique
SEAr	Substitution électrophile aromatique	TFAA	Anhydride trifluoroacétique
SFC	Chromatographie en phase supercritique (Supercritical Fluid Chromatography)	THF	Tétrahydrofurane
Sn	État singulet excité d'énergie n	TLC	Thin-Layer Chromatography (chromatographie sur couche mince)
SNAr	Substitution nucléophile aromatique	Tm/Tn	État triplet excité d'énergie m/n
SOM	Small Organic Molecule (petite molécule organique)	TOF	Time-Of-Flight (analyseur temps de vol)
Sphos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphényl	Tol	Toluène
T1	État triplet excité de plus basse énergie	UV	Ultraviolet
T2	Deuxième état triplet excité de plus basse énergie	$\Delta$ EST	Différence d'énergie entre les états singulet et triplet de plus basse énergie
ta	Température Ambiante		

# Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude de molécules possédant des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée pour des applications potentielles dans le domaine des matériaux, et plus particulièrement des OLEDs.

Le premier chapitre est introductif: il présente les termes et notions du sujet pour la compréhension du reste du document et décrit les exemples de molécules présentant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée publiés jusqu'à ce jour.

Le premier chapitre concernant les travaux réalisés pendant ce doctorat est consacré à une étude structure-propriétés permettant de comprendre l'influence de plusieurs paramètres structuraux sur la présence de fluorescence retardée et l'émission de lumière circulairement polarisée. Il comprend à la fois la partie synthèse des composés d'intérêt, l'étude de leurs propriétés photophysiques et chiroptiques et leur application au sein de dispositifs OLEDs.

Le second chapitre se concentre sur l'influence des relations de diastéréoisométrie sur les molécules présentant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée.

Le troisième chapitre porte sur la réalisation de switchs chiroptiques basés sur les designs moléculaires préalablement développés au sein du laboratoire.

Enfin la dernière partie se base sur l'étude du nombre et de la géométrie de systèmes donneurs-accepteurs sur les propriétés optiques et chiroptiques.

Après ces cinq chapitres se trouvent les différentes parties expérimentales, rédigées en anglais.

# Chapitre introductif



# La lumière (dualité onde-particule)

De tous temps la lumière a aiguisé l'intérêt de l'Homme, les premières preuves de travaux sur la nature et la compréhension de ce phénomène remontant à l'Antiquité. Il faudra néanmoins attendre la Renaissance pour que l'étude de la lumière prenne une ampleur importante, grâce notamment à la multiplication des études en astronomie et à la création de nouveaux outils optiques. A compter de la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, la communauté scientifique démontre que la lumière possède les propriétés d'une onde électromagnétique, et des théories quant au caractère particulaire de la lumière apparaissent également. C'est au XX<sup>e</sup> siècle avec l'essor de la mécanique quantique que seront unifiées ces deux théories. Depuis, la lumière est décrite comme un rayonnement électromagnétique, et, en fonction de l'étude, elle peut être considérée comme un faisceau de particules composés de photons (particule élémentaire de masse nulle et de charge nulle), ou comme une onde électromagnétique caractérisée par un champ électrique et un champ magnétique, orthogonaux entre eux, dont le plan défini par ces derniers est perpendiculaire au sens de propagation de l'onde. On considère plutôt son caractère particulaire lorsque l'étude porte sur un nombre assez limité de photons alors que le caractère ondulatoire est mis en avant dans les cas où on ne peut dénombrer précisément les particules (la lumière est alors considérée comme un ensemble de plusieurs milliers de particules au minimum).

Du fait de son caractère ondulatoire, la lumière est caractérisée par plusieurs paramètres : la direction de propagation de l'onde, l'orientation du champ électromagnétique (ou polarisation de la lumière), l'amplitude des champs et la longueur des périodes d'oscillation des champs électromagnétiques ou la longueur d'onde.

## Longueurs d'ondes de la lumière

La longueur d'onde, souvent abrégée  $\lambda$ , se mesure en unité de longueur, c'est-à-dire en mètre. Elle permet de définir à quel domaine appartient l'onde électromagnétique, ces derniers étant au nombre de six (voir Figure 1) :<sup>1</sup>

- Les ondes radios dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 30 km et 1 mm. Elles permettent notamment les communications et la transmission d'informations, et elles comprennent aussi les micro-ondes
- Les ondes infrarouges (IR) dont les longueurs d'ondes s'étendent de 1 mm à 800 nm, sont utilisées, par exemple, pour la détection de chaleur des objets ou des environnements
- Le spectre du visible qui s'étire entre 800 nm et 400 nm. Il correspond aux différentes couleurs auxquelles l'œil humain est sensible
- Les ondes ultra-violettes (communément appelées UV), de 400 nm à 10 nm, qui sont, entre autres, responsable du bronzage et de certaines dégradations de liaisons moléculaires (coupure homolytique de liaisons halogène-halogène par exemple)
- Les rayons X, allant de 10 nm à 10 pm, qui permettent d'effectuer des radiographies mais aussi de déterminer certaines structures cristallines

---

<sup>1</sup> <http://www cea.fr/comprendre/Pages/physique-chimie/essentiel-sur-ondes-electromagnetiques-communication.aspx>

- Enfin, les rayons  $\gamma$  dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 1 pm, qui sont issues de la désexcitation de noyaux atomiques faisant suite à une désintégration radioactive comme pour le cobalt 60 qui, en se transmutant en nickel 60 forme deux photons gamma :

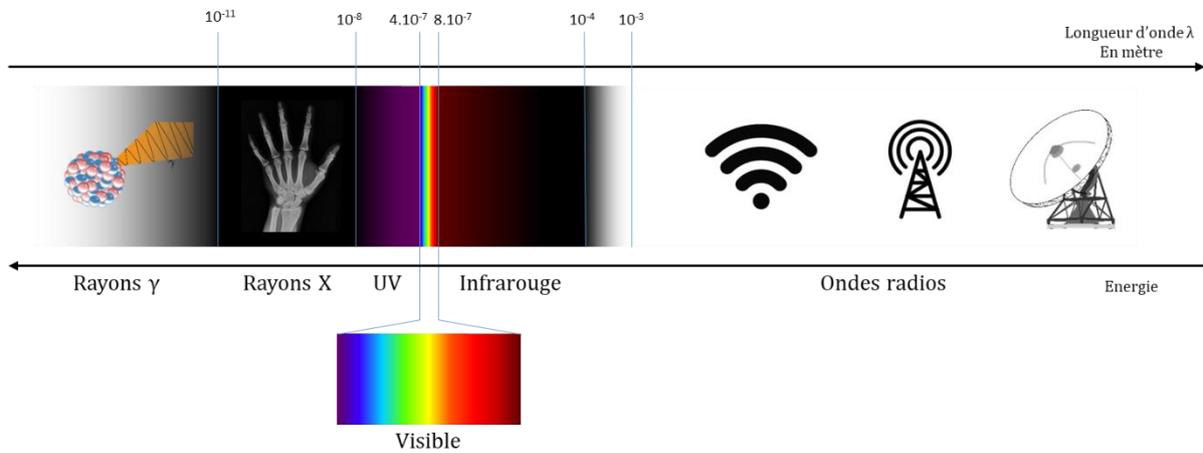
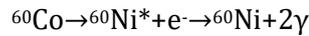


Figure 1 Représentation des différents domaines des ondes électromagnétiques

Quelle que soit sa longueur d'onde, l'onde électromagnétique propage une quantité d'énergie inversement proportionnelle à cette dernière. De ce fait plus la longueur d'onde diminue, plus l'énergie qu'elle propage sera intense. La relation de Planck permet de relier ces deux entités entre elles :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

où  $E$  est l'énergie,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité (vitesse de la lumière dans le vide) et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Enfin, le caractère ondulatoire de la lumière induit que le champ électromagnétique qui la compose a une orientation dans l'espace : c'est la polarisation de la lumière. Cette dernière peut avoir un axe privilégié ou être totalement aléatoire.

## Polarisation de la lumière<sup>2</sup>

Si l'on considère les propriétés ondulatoires de la lumière, alors il convient de représenter les champs électromagnétiques la composant. Pour rappel, les champs sont perpendiculaires entre eux et forment un repère orthogonal avec la direction de propagation de l'onde. Par ailleurs, les champs électriques (noté  $\vec{E}$ ) et magnétiques (noté  $\vec{B}$ ) décrivent des sinusoides en phase comme le présente le Schéma 1 :

<sup>2</sup>[http://olivier.granier.free.fr/cariboost\\_files/Tr-PC-pola-lumiere-1213.pdf](http://olivier.granier.free.fr/cariboost_files/Tr-PC-pola-lumiere-1213.pdf)

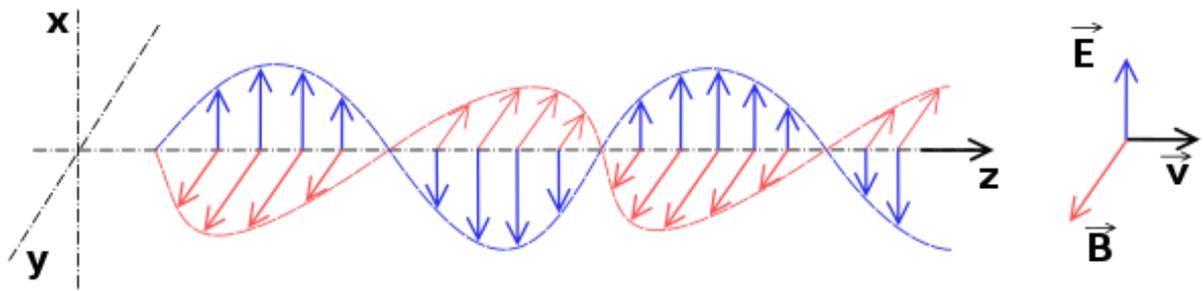


Schéma 1 Représentation d'une onde électromagnétique<sup>3</sup>

Du fait de leurs caractères oscillants, ces champs sont souvent représentés par leurs projections orthogonales sur le plan perpendiculaire à la propagation. De plus comme le champ magnétique est équivalent au champ électrique avec une inclinaison de  $90^\circ$ , seuls les vecteurs correspondants aux projections du champ électrique sont représentés.

Afin de visualiser plus aisément la polarisation d'une onde électromagnétique, on se réfère communément à la résultante de cette projection orthogonale, décrivant l'oscillation et les mouvements des champs électriques et magnétiques dans l'espace le long de son sens de propagation.

D'une manière générale, la lumière naturelle et la lumière artificielle sans filtre n'ont pas de polarisation : les champs électromagnétiques n'ont pas d'orientation préférentielle, ou plutôt tout se passe comme si de nombreuses polarisations différentes sont présentes mais se compensent toutes entre-elles. En effet, la polarisation change de direction aléatoirement au cours du temps de telle sorte que toutes les directions de polarisation soient équiprobables.

Toutefois il arrive que certaines orientations préférentielles soient créées par réflexion, grâce à des filtres ou suite à certains phénomènes physiques. On dénombre trois types de polarisations de la lumière : la polarisation linéaire aussi appelée polarisation rectiligne, la polarisation circulaire et la polarisation elliptique qui est une combinaison des deux premières.

## Polarisation linéaire ou rectiligne

La polarisation linéaire est l'orientation où le champ électrique n'oscille que dans un seul plan. Ainsi le projeté orthogonal de ce champ sera représenté comme sur le Schéma 2 par un segment de droite :

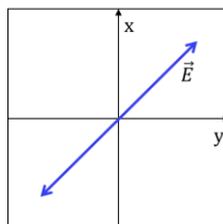


Schéma 2 Projeté orthogonal du champ électrique pour une polarisation linéaire

Si l'on s'intéresse à l'orientation du champ électrique dans l'espace, on obtient alors une sinusoïde plane comme le montre le Schéma 3.

<sup>3</sup> <https://physics.stackexchange.com/questions/535774/physical-meaning-of-polarization>

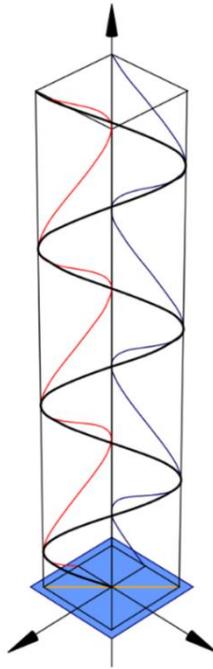


Schéma 3 Représentation en trois dimensions du champ électrique pour une polarisation rectiligne<sup>4</sup>

On peut voir que les composantes selon l'axe x et selon l'axe y sont totalement en phase, ce qui est une des caractéristiques de la polarisation linéaire.

Ce type de polarisation peut être obtenu grâce à un polariseur. Il s'agit d'un outil optique qui permet de ne sélectionner qu'une seule polarisation linéaire grâce à un réseau orienté de fils métalliques ou de polymères formant une sorte de grille, comme représenté sur le Schéma 4 :

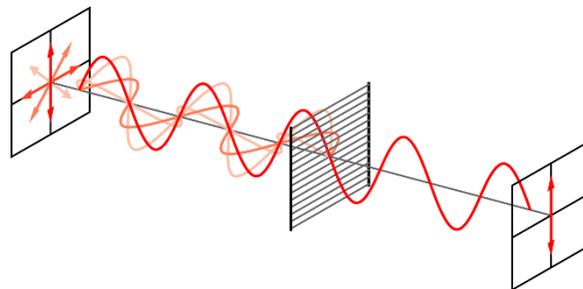


Schéma 4 Représentation du fonctionnement d'un polariseur<sup>2</sup>

Certains dispositifs optiques utilisent les propriétés de la polarisation rectiligne. En effet avec deux polariseurs dont les axes de polarisation sont orientés à 90 °, il est possible d'atténuer entièrement un signal lumineux linéairement polarisé. En effet, puisque l'intensité lumineuse en sortie de polarisation suit la loi de Malus :

$$I = I_0 \cos^2(\theta)$$

où  $I$  est l'intensité en sortie de polariseur,  $I_0$  l'intensité en entrée de polariseur et  $\theta$  l'angle entre l'axe du polariseur et l'axe de la polarisation rectiligne, si  $\theta = 90^\circ$  alors l'intensité de la lumière en sortie sera nulle.

<sup>4</sup> [https://fr.wikipedia.org/wiki/Polarisation\\_\(optique\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Polarisation_(optique))

Ces dispositifs sont, entre autres, utilisés pour les projections de films en 3D. Chaque verre de lunettes est équipé de polariseurs dont l'axe de polarisation est perpendiculaire. Les projecteurs envoient deux images polarisées rectilignement mais dont l'angle de polarisation entre ces deux dernières vaut 90°. Ainsi, seule une image va pouvoir passer par chaque verre, la reconstitution de l'image en trois dimensions étant effectuée par le cerveau qui va interpréter les deux images captées.

En chimie, la polarisation linéaire est utilisée pour la mesure de pouvoir rotatoire de certaines molécules chirales. En envoyant de la lumière rectilignement polarisée à travers une solution d'un composé chiral, ce dernier va pouvoir changer l'axe de polarisation de la lumière. En fonction de la valeur obtenue, il est possible de déterminer la concentration de la solution ou des excès énantiomériques grâce à la loi de Biot :<sup>5</sup>

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T l C$$

où  $\alpha$  représente le pouvoir rotatoire mesuré en degrés,  $l$  l'épaisseur de la substance traversée en décimètres,  $C$  la concentration massique de la substance à analyser en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $[\alpha]_{\lambda}^T$  représente le pouvoir rotatoire spécifique (en  $^{\circ}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ), il s'agit d'une constante propre à un composé chiral qui est dépendant de la température et de la longueur d'onde.

Toutefois la polarisation rectiligne n'est qu'une des polarisations possibles. En effet, si le déphasage entre la composante x et y est différent, on parle alors de polarisation circulaire ou elliptique.

## Polarisation circulaire et elliptique

A la différence de la polarisation rectiligne, dans les cas où la polarisation est circulaire ou elliptique, le champ électrique ne va pas restreindre son oscillation à un plan, il va tourner autour de l'axe de propagation formant ainsi une hélice. L'hélice étant un objet géométrique chiral (non superposable à son image dans un miroir plan), la lumière circulairement ou elliptiquement polarisée est également chirale. En fonction de son sens de rotation la polarisation circulaire peut être dite « gauche » ou « droite ». Ainsi la représentation dans le plan perpendiculaire au sens de propagation sera un cercle pour une polarisation circulaire ou une ellipse pour une polarisation elliptique. Cependant il faut également indiquer le sens de rotation de l'hélice pour donner toutes les informations sur la polarisation.

Dans l'espace, la représentation schématique du champ électrique donnera une hélice circulaire ou une hélice elliptique pour les polarisations du même nom. De ce fait, les représentations des projetés orthogonaux du champ électrique dans le plan sera représenté par un cercle ou une ellipse comme le montre le Schéma 5.

D'autre part pour une polarisation circulaire, les composantes selon les axes x et y sont déphasées d'exactly 90°. Pour une polarisation elliptique, il faut que le déphasage  $\varphi$  soit :  $|0^{\circ}| < |\varphi| < |90^{\circ}|$  ou  $|90^{\circ}| < |\varphi| < |180^{\circ}|$ . Mathématiquement, on peut aussi voir la polarisation elliptique comme étant la somme d'une polarisation linéaire et d'une polarisation circulaire.

---

<sup>5</sup> <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/actiopt.htm>

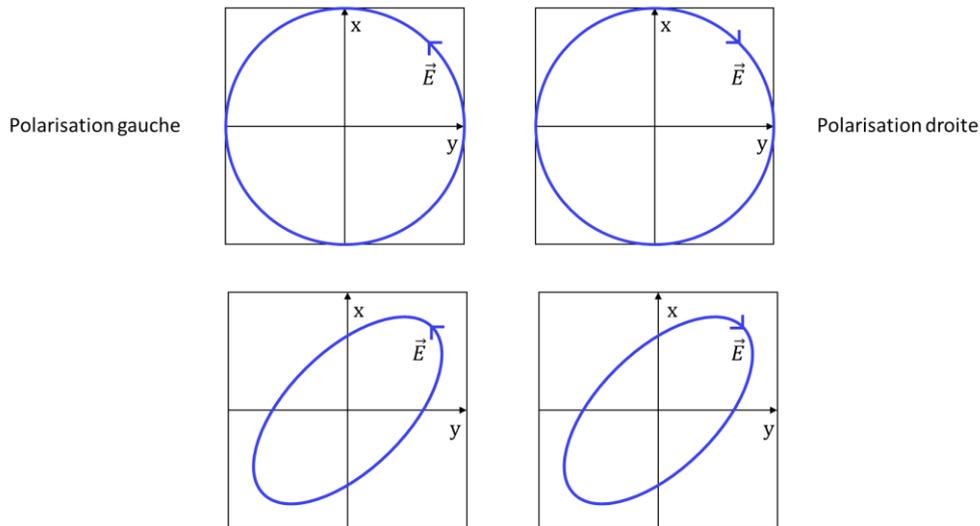


Schéma 5 Projétés orthogonaux pour les polarisations circulaires et elliptiques

Pour créer de la polarisation circulaire ou elliptique, il faut faire passer un faisceau de lumière rectilignement polarisée à travers une lame à retard. C'est un dispositif optique cristallin souvent taillé dans du quartz qui va permettre de décomposer la lumière polarisée le traversant en deux parties. Ces deux parties ne vont pas se déplacer à la même vitesse au sein du matériau (propriété de biréfringence). En sortant de la lame à retard les deux rayons de lumière vont se recombiner, or, comme ils n'ont pas eu le même trajet optique (vitesses de propagations différentes) un déphasage va se créer. Après recombinaison des faisceaux, on peut obtenir une polarisation circulaire ou elliptique en fonction du déphasage induit.

Dans la nature, l'émission de lumière polarisée circulairement est assez rare.<sup>6</sup> Elle est émise par certaines espèces de larves de lucioles (voir Figure 2),<sup>7</sup> ou à l'interface d'une surface réfléchissante. Ainsi certains exosquelettes d'insectes ou crustacés peuvent conduire à l'émission de lumière circulairement polarisée par réflexion, mais on la retrouve surtout au niveau des surfaces aquatiques où des espèces vivantes ont développé des photorécepteurs sensibles à la polarisation de la lumière.<sup>8</sup>

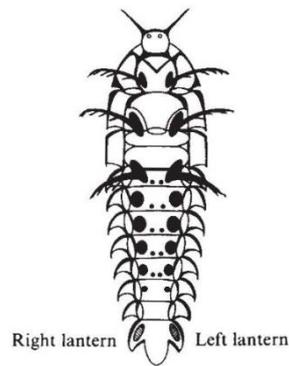


Figure 2 Représentation d'une larve de luciole « *Photuris lucicrescens* » émettant de la lumière circulairement polarisée<sup>7</sup>

Enfin, pour revenir à l'aspect particulière de la lumière, le spin du photon permet de déterminer la polarisation de la lumière qu'il compose. Ce dernier ne peut prendre que 2 valeurs : 1 et -1 qui

<sup>6</sup> Ding, Y.; Pau, S. *Light-Sci. Appl.* **2019**, *8*, 32.

<sup>7</sup> Wynberg, H.; Meijer, E. W.; Hummelen, J. C.; Dekkers, H. P. J. M.; Schippers, P. H.; Carlson, A. D. *Nature* **1980**, *286*, 641-642.

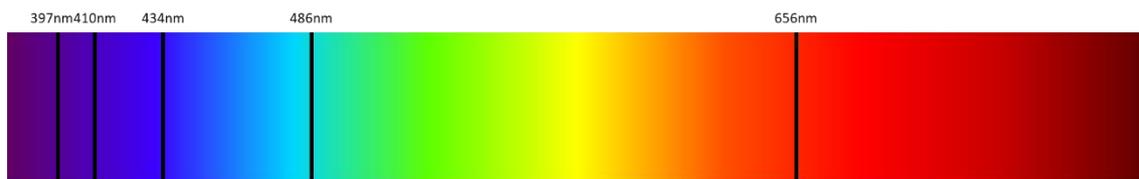
<sup>8</sup> Horáth, G.; Varjú, D.; Circularly Polarized Light in Nature. In *Polarized Light in Animal Vision: Polarization Patterns in Nature*; Horáth, G., Varjú, D., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004, pp 100-103.

représentent les polarisations circulaires gauche ou droite. Toutefois, lorsqu'un faisceau lumineux est formé, de très nombreux photons sont émis, il est donc quasiment impossible de pouvoir en isoler un. Ainsi la polarisation du signal lumineux sera une moyenne de tous les spins des photons émis.

En plus de ses propriétés intrinsèques, la lumière interagit avec la matière. Elle peut être absorbée, émise, ou même diffusée avec ou sans perte d'énergie. Ces phénomènes peuvent être observés à différentes échelles, mais sont décrits de manière microscopique au niveau de l'atome et des électrons qui le constituent. La discipline qui décrit et utilise ces interactions lumière-matière est la spectrophotométrie.

## Spectrophotométrie : Absorbance et Luminescence

Lorsque l'on étudie un gaz composé d'un seul atome chauffé, on remarque que, en décomposant le spectre lumineux obtenu, seules des raies à des longueurs d'ondes précises sont obtenues. De la même manière, un rayon de lumière blanche, c'est-à-dire un spectre continu de lumière composé de toutes les longueurs d'ondes, traversant un gaz composé d'une seule sorte d'atome apparaîtra discontinu à certaines longueurs d'onde (voir Figure 3). Ces expériences permettent de démontrer que l'énergie reçue ou émise par une espèce chimique n'est pas continue, les valeurs prises sont discrètes, on parle alors de dégénérescence des niveaux d'énergie ou de quantification des niveaux d'énergie de la matière.



Spectre d'absorption de l'hydrogène dans le spectre du visible (série de Balmer)



Spectre d'émission de l'hydrogène dans le spectre du visible (série de Balmer)

Figure 3 Représentation des spectres d'absorption et d'émission de l'hydrogène dans le visible

La lumière n'interagit pas avec tout l'atome, le noyau ne contribuant pas directement, elle n'est absorbée que par les électrons. Lorsqu'un électron à l'état fondamental absorbe un photon d'une longueur d'onde précise, il change alors d'orbitale et l'atome passe à un état excité. La longueur d'onde du photon correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron d'une orbitale à une autre. Cette énergie est déterminée par la nature de l'atome (combien d'électrons gravitent autour de ce dernier) et par les différents nombres quantiques qui définissent l'électron ( $n$ ,  $l$  et  $m$ ; le nombre quantique de spin  $s$  n'intervenant pas dans les transitions d'énergie).

Lors de la formation d'une liaison chimique (covalente ou ionique), les électrons d'au moins deux atomes sont mis en commun. Il en résulte une hybridation des orbitales atomiques en orbitales moléculaires (souvent abrégées OM). Ainsi les transitions de niveaux d'énergies s'en trouvent

également modifiés. Toutefois on observe également le même type de phénomène d'absorbance à certaines longueurs d'onde et d'émission à d'autres valeurs de longueurs d'onde.

Le plus souvent, on représente les variations d'énergie des électrons sur les différentes orbitales grâce à un diagramme d'orbitales moléculaires. Voici un exemple pour la molécule de méthane  $\text{CH}_4$  :

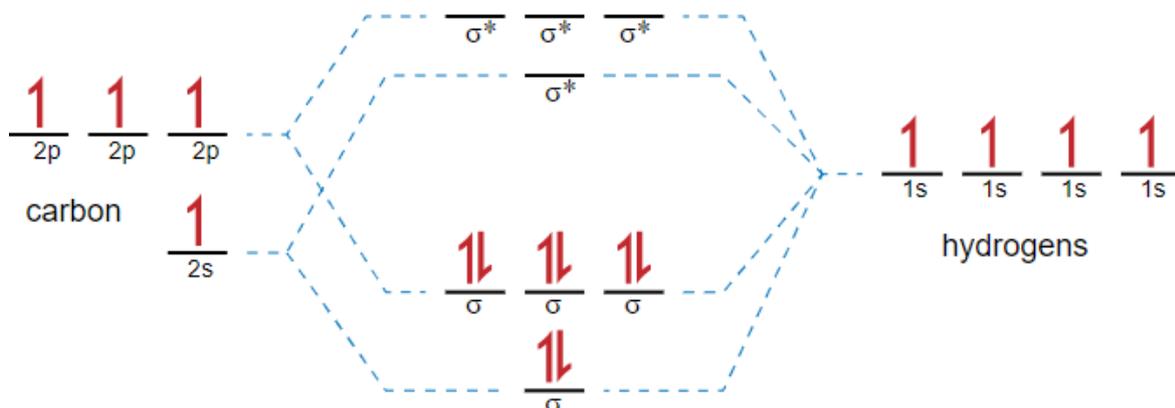


Figure 4 Diagramme d'orbitales moléculaires du méthane

En spectroscopie moléculaire, on s'intéresse particulièrement aux orbitales moléculaires Haute Occupée (Highest Occupied Molecular Orbital, abrégée HOMO ou HO en français) et Basse Vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, abrégée LUMO ou BV en français). Ces dernières sont les « orbitales frontières » et correspondent à la transition énergétique minimale pour que la molécule passe à son état excité de plus basse énergie (si la transition est autorisée). Sur la figure ci-dessus, la HOMO serait une orbitale  $\sigma$  de haute énergie (une des trois) et la LUMO serait la  $\sigma^*$  de plus basse énergie.

Pour faciliter la compréhension des transitions entre différents états électroniques, il est coutume d'utiliser un diagramme de Perrin-Jablonski. Ce dernier permet de visualiser les différents états électroniques d'une molécule, sans montrer les différentes orbitales moléculaires la composant :

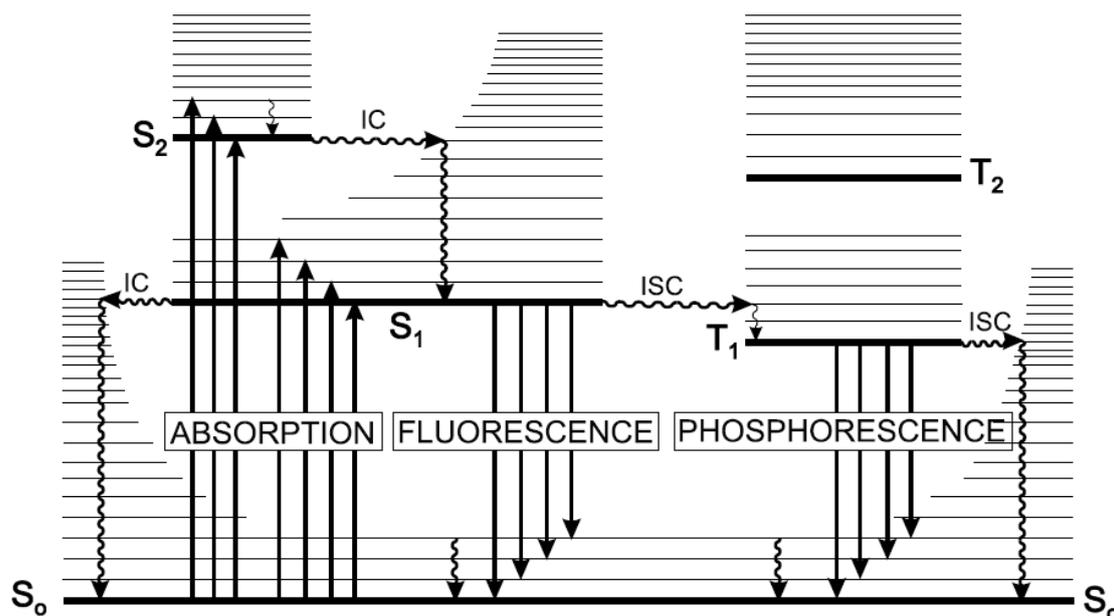


Schéma 6 Exemple d'un diagramme de Perrin-Jablonski<sup>9</sup>

Sur ce type de schéma, les états électroniques sont représentés par des barres horizontales et annotées par leur multiplicité de spin  $S$  correspondant à un état singulet, et  $T$  à un état triplet. La multiplicité de spin donne des informations sur le spin total de la molécule, il se calcule grâce au nombre total d'électrons appariés.<sup>10</sup> Si tous les électrons sont appariés alors la multiplicité vaut 1, sinon elle vaut 3 (d'où les noms « singulet » et « triplet »). Il existe aussi un état doublet pour les molécules possédant un électron célibataire.

Dans le diagramme de Perrin-Jablonski, les flèches verticales ascendantes représentent les phénomènes d'absorption de photons et les verticales descendantes correspondent à la relaxation vers des niveaux d'énergies plus faibles, elles convergent toutes vers l'état fondamental  $S_0$ .

Du fait de la vibration continue de la molécule et des liaisons la composant, l'état fondamental et les états excités correspondent en réalité à une moyenne autour d'une position d'équilibre, ainsi la représentation sur un diagramme de Perrin-Jablonski des traits horizontaux représentant les différents états d'excitation de la molécule permet de simplifier le phénomène physique qui a lieu au sein de la molécule. Pour être totalement précis, il faudrait ajouter une infinité de barres horizontales aux alentours de chaque état d'excitation qui indiqueraient les différents états vibrationnels de chaque état électronique.

Les différentes transitions représentées sur le Schéma 6 sont explicitées dans la suite de ce chapitre.

## Absorbance

Si l'on envoie un photon d'une énergie donnée (donc d'une longueur d'onde donnée) sur une molécule et qu'elle correspond à l'énergie nécessaire aux électrons pour passer à un état

<sup>9</sup> Valeur, B.; *Molecular Fluorescence : Principles and Applications.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

<sup>10</sup> Si  $S$  représente le spin résultant des électrons d'une molécule, la multiplicité de spin est égale à  $2S + 1$ .

excité, alors le photon *peut* être absorbé par la molécule et cette dernière va changer d'état électronique, c'est le phénomène d'absorption.<sup>11</sup>

La molécule va passer de son état fondamental  $S_0$  (l'état fondamental d'une molécule non-radicalaire est forcément singulet d'après le principe d'exclusion de Pauli), vers un état excité  $S_n$  (avec  $n \geq 1$ ). Ce dernier est également singulet d'après les « règles de sélection » qui impose que les transitions aient le même spin. En effet, les transitions d'états de différentes multiplicités sont interdites (dans le cas où il n'y a pas de couplage spin-orbite, voir Croisement intersystème).<sup>9</sup>

Contrairement à l'aspect atomique, lorsqu'une molécule absorbe, le spectre obtenu ne sera pas un spectre continu avec des raies d'absorptions correspondant aux différentes transitions possibles. Avec les différentes configurations vibrationnelles des molécules à l'état fondamental et aux états excités, les transitions observées seront des pics correspondant à toutes les transitions possibles entre l'état fondamental (avec ses états vibrationnels) et les états excités (avec leurs états vibrationnels). De fait, pour une transition  $S_0$  vers  $S_n$ , on obtiendra une distribution gaussienne de toutes les transitions.

De plus, en fonction de la sphère de solvatation de la molécule, les états vibrationnels peuvent être modifiés (accentués, diminués ou déplacés). Cela peut induire des changements d'énergies d'absorption ainsi que la quantité de photons absorbés.

Pour mesurer la capacité d'un composé à absorber un photon, on mesure l'absorbance  $A(\lambda)$  ou la transmittance  $T(\lambda)$  définis tels que :

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda)$$

où  $\lambda$  désigne la longueur d'onde,  $I_\lambda^0$  l'intensité lumineuse du rayon entrant dans la solution et  $I_\lambda$  l'intensité lumineuse en sortie de la solution.

D'une manière générale, à faible concentration, la formule précédente est simplifiée, grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc$$

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'absorption molaire (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $l$  la longueur du trajet optique au sein de la solution (en cm) et  $c$  la concentration de la solution (en  $mol \cdot L^{-1}$ ).

Le coefficient d'absorption molaire est une valeur qui est propre à chaque molécule et qui dépend de la longueur d'onde et du solvant. Il permet notamment de comparer la capacité d'absorption de photons entre molécules.

## Absorbance à deux photons

Pour une molécule donnée, l'absorption d'un photon se fait lorsque l'énergie de ce dernier correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité. Ce processus est linéaire et ne fait intervenir qu'un seul photon à la fois. Néanmoins, pour certaines molécules, il est possible d'absorber deux photons dont la somme des énergies est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité. C'est ce que l'on appelle l'absorbance à deux photons. Pour ce faire, la molécule doit absorber les deux photons simultanément, ce qui la fait passer dans un état de transition virtuel (représenté par des pointillés sur le Schéma 7) de durée

---

<sup>11</sup> L'utilisation du verbe « pouvoir » vient du fait que bien que l'énergie corresponde à une transition possible de la molécule, il faut prendre en compte la probabilité de rencontre entre le photon et la molécule et la capacité de la molécule à capter cette énergie.

de vie très faible. En fonction de la source lumineuse, on peut avoir de « l'absorbance a deux photons » si la source excitatrice est monochromatique (une seule longueur d'onde est émise) ou de « l'absorbance à deux couleurs » si les photons absorbés sont d'énergie différente.

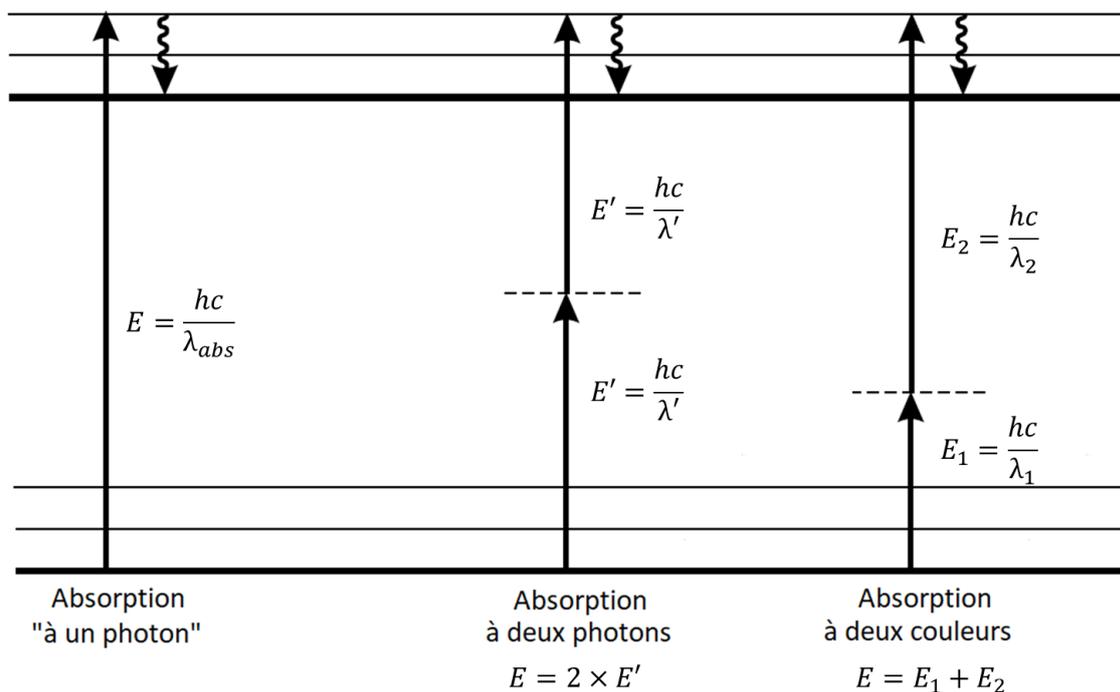


Schéma 7 Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les différentes absorbances possibles<sup>9</sup>

Une fois la molécule à un état excité  $S_n$ , elle n'est pas dans un état stable, elle doit relaxer pour revenir à l'état fondamental. Il existe différents modes de relaxation qu'ils soient radiatifs ou simplement vibrationnels.

## Conversion interne

Si la molécule se trouve dans un état  $S_n$  ( $n > 1$ ) alors la molécule va se désexciter vers l'état  $S_{n-1}$  par conversion interne. La conversion interne est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin.<sup>12</sup> Elle consiste en une relaxation vibrationnelle de la molécule, l'énergie ainsi libérée est transférée au solvant ou au milieu alentour par collision entre les molécules excitées et l'environnement. D'une manière générale, ce processus est extrêmement rapide ( $10^{-13}$  à  $10^{-11}$  secondes). Il est important de spécifier que la conversion interne peut également avoir lieu entre différents états triplet, par exemple de  $T_2$  à  $T_1$ .<sup>9</sup>

Une fois que la molécule a atteint l'état singulet de plus basse énergie  $S_1$ , elle peut retourner à l'état fondamental par une autre conversion interne. Néanmoins pour cette transition, la conversion interne est en compétition avec un autre phénomène de désexcitation : la fluorescence.

<sup>12</sup> Il ne faut pas confondre « conversion interne » en spectroscopie et « conversion interne » en chimie nucléaire. Cette dernière correspond à l'expulsion d'un électron excité suite à une désintégration radioactive ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) pour retourner à un état stable. Ici, seul le cas de la « conversion interne » spectroscopique est étudié.

## Fluorescence

La fluorescence est un processus de relaxation radiatif qui se produit durant le passage de l'état  $S_1$  à  $S_0$ . Depuis  $S_1$ , pour revenir à l'état fondamental, la molécule va émettre un photon correspondant à la différence d'énergie entre  $S_0$  et  $S_1$ .<sup>13</sup> En théorie, le photon émis doit être de la même énergie que celui absorbé pour la transition de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ). En pratique, une partie de l'énergie est dissipée par vibration au sein de la molécule (et vers le solvant) et de ce fait, les photons émis par fluorescence sont de plus faible énergie (donc de plus grande longueur d'onde) que ceux absorbés. Cependant à cause des états vibrationnels autour de  $S_0$  et de  $S_1$ , il arrive que les spectres d'absorption et d'émission se superposent en partie. C'est pourquoi, à partir des spectres d'absorption et d'émission d'une molécule, il est courant de calculer le déplacement de Stokes. Ce dernier, représenté sur la Figure 5, est la différence entre le premier maximum d'absorption (celui de plus basse énergie correspondant à  $S_0$ ) et le premier maximum d'émission (celui de plus haute émission). Il se mesure en unité de longueur ou en unité d'énergie.

Contrairement à l'absorbance, la fluorescence est un phénomène assez « lent », la stabilité offerte par l'état  $S_1$  permet aux molécules d'émettre des photons durant une période comprise entre  $10^{-10}$  et  $10^{-7}$  secondes (contre  $10^{-15}$  secondes pour la durée du phénomène d'absorbance). La relaxation vers l'état fondamental suit une loi de décroissance exponentielle dans le temps :

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Où  $N(t)$  représente le nombre de molécule l'état  $S_1$  à l'instant  $t$ ,  $N_0$  le nombre de molécules à l'état  $S_1$  au temps  $t = 0$  et  $\tau$  la constante de temps de décroissance.

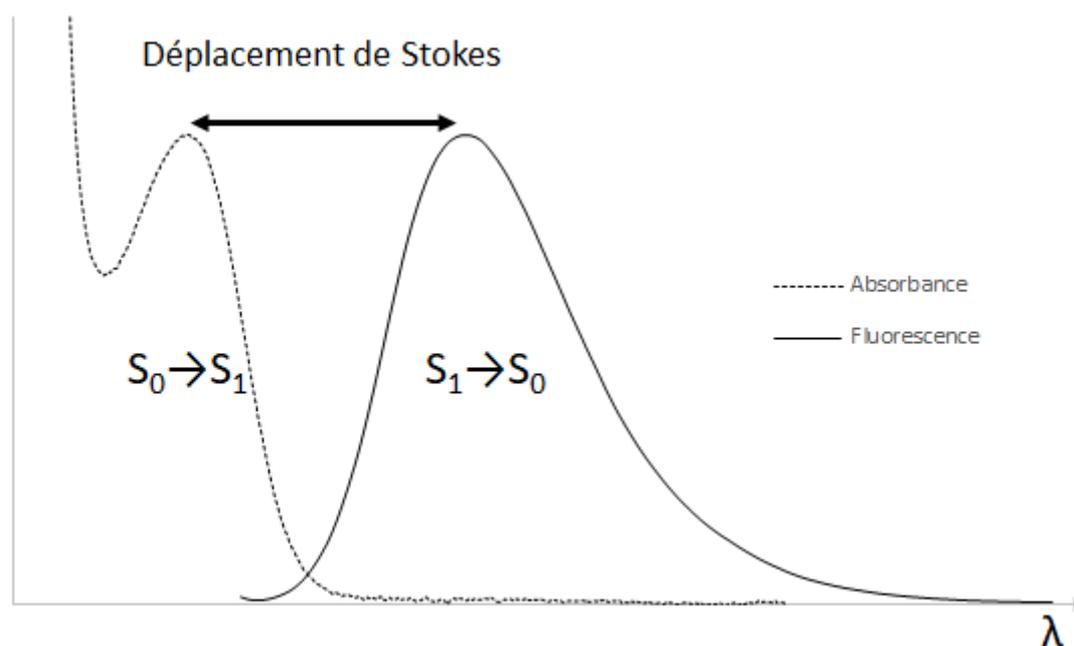


Figure 5 Représentation du déplacement de Stokes

<sup>13</sup> Dans de rares cas, il peut également y avoir émission de fluorescence depuis  $S_2$  et  $S_1$  simultanément, comme avec l'azulène.

Depuis l'état  $S_1$ , la désexcitation par fluorescence ou par conversion interne ne sont pas les uniques moyens de retourner à l'état fondamental : la molécule peut également passer à un état triplet.

## Croisement intersystème

Le croisement intersystème (noté ISC pour InterSystem Crossing sur le Schéma 6) est une transition iso-énergétique, qui n'émet donc pas de rayonnement, entre deux états de multiplicité de spin différents. En d'autres termes, pour une molécule sans électron célibataire, il s'agit d'un changement d'état de multiplicité de spin de la molécule : singulet vers triplet  $S_n \rightarrow T_m$  ou triplet vers singulet  $T_m \rightarrow S_n$  (dans le second cas, si  $m=n$ , on parle aussi de croisement intersystème inverse).

Le plus souvent on observe le croisement intersystème de l'état singulet de plus basse énergie  $S_1$  vers un état triplet  $T_m$ , puis par relaxation vibrationnelle, la molécule arrive à l'état triplet de plus basse énergie  $T_1$ .

En théorie, une transition de ce type est interdite car elle implique un changement de multiplicité de spin. Toutefois, en pratique le croisement intersystème peut avoir lieu grâce au couplage spin-orbite. L'interaction spin-orbite, ou couplage spin-orbite, peut être compris en considérant le mouvement de l'électron sur une orbitale décrite par le modèle de Bohr (semblable à l'orbite d'un astre autour d'un autre). La rotation de l'électron autour du noyau génère un moment magnétique, et la rotation des spins autour de leur axe en génèrent un autre. Le couplage spin-orbite est l'interaction entre ces deux moments magnétiques. Ainsi la présence d'atome lourd, comme le brome par exemple, qui favorise ce type de couplage, peut faciliter le croisement intersystème.<sup>14</sup>

Dès que la molécule a atteint un état triplet, alors plusieurs possibilités s'offrent à elle :

- elle peut absorber de l'énergie sous forme « d'absorption triplet-triplet ». Ce phénomène est possible lorsque d'autres états triplets peuvent être atteint ( $T_1 \rightarrow T_n$ ,  $n > 1$ ), néanmoins il faut que le temps de vie de l'état triplet  $T_1$  soit suffisamment grand pour pouvoir absorber un photon
- elle peut retourner à l'état fondamental sans émission de photon via un croisement intersystème ( $T_1 \rightarrow S_0$ )
- si la concentration en entités à l'état triplet est assez grande dans la solution, alors le phénomène d'annihilation triplet-triplet peut avoir lieu. Il intervient lors d'une collision entre deux molécules à l'état triplet ; l'énergie produite permet aux molécules de retourner vers un état singulet ( $S_0$  ou  $S_n$ ). On observe fréquemment ce phénomène lorsque de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) est dissout dans la solution ; en effet l'état fondamental de l'oxygène moléculaire est triplet, de ce fait l'annihilation triplet-triplet entre la molécule d'intérêt et l'oxygène est possible
- si la différence d'énergie entre  $T_1$  et  $S_1$  est assez faible, alors il peut y avoir croisement intersystème inverse ( $T_1 \rightarrow S_1$ ), ce phénomène sera explicité en détails ci-après
- elle peut retourner à l'état fondamental via désexcitation radiative que l'on appelle dans ce cas phosphorescence

---

<sup>14</sup> Un atome est considéré comme lourd lorsque son poids est supérieur ou égal à celui du chlore d'après la référence 9

## Phosphorescence

La phosphorescence est le phénomène de désexcitation radiative qui a lieu entre l'état triplet de plus basse énergie et l'état fondamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Cette transition est permise par le couplage spin-orbite. Comme l'état triplet  $T_1$  est de plus basse énergie que  $S_1$ ,<sup>15</sup> les longueurs d'onde d'émission de phosphorescence sont plus grandes que celles de fluorescence pour une même molécule.

Le temps de vie de phosphorescence suit le même type de décroissance exponentielle que la fluorescence, néanmoins la constante de temps qui lui est associée est beaucoup plus grande, de l'ordre de  $10^{-6}$  secondes à 1 seconde, ce qui en fait, dans certains cas, un phénomène observable à l'œil nu, après l'arrêt de l'excitation.

Toutefois en solution, il est assez rare de pouvoir observer de la phosphorescence. En effet comme la durée de ce phénomène est importante par rapport à celle la vitesse de collision entre les molécules dans le solvant, le croisement intersystème et les relaxations vibrationnelles sont souvent favorisées.

Cependant, en limitant les mouvements moléculaires de la solution, c'est-à-dire en refroidissant ou en gelant cette dernière, ou alors en utilisant une matrice solide (polymère ou films fins), il devient plus probable d'observer de la phosphorescence.

## Fluorescence retardée

### Croisement intersystème inverse (rISC)

Comme évoqué précédemment, depuis l'état  $T_1$  il est possible pour une molécule de revenir à un état singulet excité  $S_n$ . Cela peut se faire par annihilation triplet-triplet ou bien par un croisement intersystème. Dans le second cas, si la différence d'énergie entre l'état singulet de plus faible énergie  $S_1$  et l'état triplet de plus faible énergie  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) est assez faible, on parle de croisement intersystème inverse (appelé rISC pour reverse InterSystem Crossing), on a alors la transition suivante :  $T_1 \rightarrow S_1$ .

Comme le croisement intersystème, le croisement intersystème inverse ne peut avoir lieu que si l'état initial ( $T_1$ ) possède une durée de vie suffisamment longue et que la vitesse du croisement intersystème inverse est suffisamment élevée.

Ce phénomène est énergiquement dépendant puisque l'on passe d'un état de basse énergie ( $T_1$ ) à un état de plus haute énergie ( $S_1$ ). Ainsi, on considère que pour qu'il y ait spontanément, à température ambiante, du croisement intersystème inverse, la différence d'énergie entre  $S_1$  et  $T_1$  doit être inférieure à 100 meV :  $\Delta E_{ST} \leq 100 \text{ meV}$ .<sup>16</sup> Cette valeur est souvent débattue car elle dépend du fluorophore étudié : certaines molécules possédants un  $\Delta E_{ST}$  supérieur à 100 meV

---

<sup>15</sup> D'après les règles de Hund : pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin total, ainsi que la multiplicité qui égale  $2S + 1$

<sup>16</sup> Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234-238.

peuvent tout de même présenter des propriétés de fluorescence retardée. On trouve également dans la littérature la valeur limite de 360 meV.<sup>17</sup>

Le  $\Delta E_{ST}$  est directement proportionnel au recouvrement orbitalaire entre la HOMO et la LUMO d'une molécule à l'état excité.<sup>18</sup> Ainsi, plus la séparation entre ces deux orbitales sera grande, plus la valeur de  $\Delta E_{ST}$  sera faible. L'enjeu d'un design moléculaire pour avoir un croisement intersystème important réside dans l'obtention d'une bonne séparation spatiale de ces orbitales frontières. Divers designs moléculaires ont été développés pour remplir ces conditions, le plus couramment utilisé mettant en jeu des fluorophores de type donneur-accepteur, ou ces deux unités forment un angle dièdre le plus proche possible de 90°. Cela permet de positionner la HOMO majoritairement sur le groupement donneur et la LUMO majoritairement sur l'accepteur.<sup>19</sup> Cependant, il faut veiller à ne pas séparer totalement les deux orbitales frontières car le rendement quantique (voir Rendement quantique) est proportionnel au recouvrement orbitalaire entre la HOMO et la LUMO. Il faut donc trouver un compromis entre une bonne séparation pour minimiser le  $\Delta E_{ST}$  et conserver des rendements quantiques intéressants.

## Fluorescence retardée activée thermiquement

Après le croisement intersystème inverse, la molécule retourne à l'état  $S_1$ . Dès lors il lui est possible d'émettre de la fluorescence (désexcitation  $S_1 \rightarrow S_0$ ) qui possèdera la même longueur d'onde d'émission que la fluorescence prompte (voir Schéma 8). Cependant, comme la molécule est passée par plusieurs états, le temps de vie de cette fluorescence est différent, il est plus long, de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-5}$  secondes, c'est pourquoi on nomme ce phénomène « fluorescence retardée ».

Toutefois, le terme « fluorescence retardée » utilisé en français omet une part importante du phénomène. En effet en anglais, on appelle la fluorescence retardée « Thermally Activated Delayed Fluorescence » (abrégiée TADF), ce qui pourrait être traduit par : « fluorescence retardée activée thermiquement ». A cause du croisement intersystème inverse, qui est un processus température-dépendant, la fluorescence retardée est également dépendante de la température. Ainsi, plus la température du milieu augmente, plus le croisement intersystème sera favorisé, et plus les molécules pourront retourner à l'état  $S_1$  pour émettre de la fluorescence retardée.

---

<sup>17</sup> Leiti, M. J.; Krylova, V. A.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16032-16038.

<sup>18</sup> Chen, T.; Zheng, L.; Yuan, J.; An, Z.; Chen, R.; Tao, Y.; Li, H.; Xie, X.; Huang, W. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10923.

<sup>19</sup> Im, Y.; Kim, M.; Cho, Y. J.; Seo, J.-A.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946-1963.

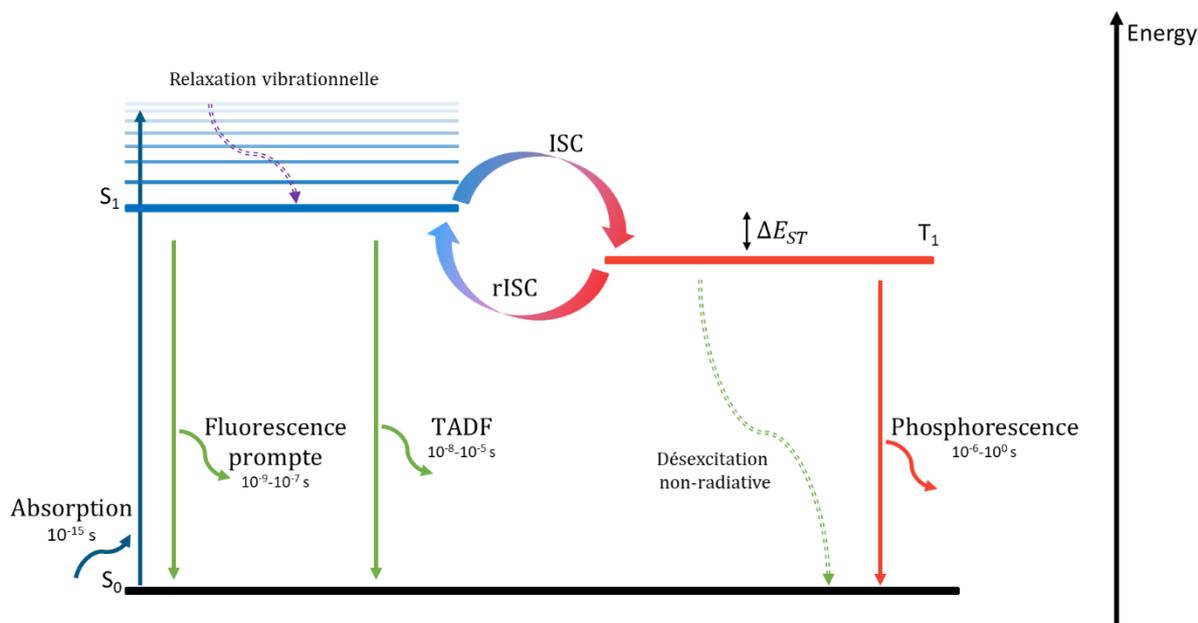


Schéma 8 Représentation des différentes transitions radiatives possibles après absorption d'un photon

Le schéma ci-dessus permet de représenter les différents phénomènes présents après excitation avec leur temps de vie respectif.

Les trois processus de désexcitation radiative présentés, la fluorescence prompte, la phosphorescence et la fluorescence retardée, sont des manifestations de luminescence. Lorsque l'excitation est lumineuse, on parle alors de photoluminescence.

## Emission induite par agrégation

La luminescence d'un composé est généralement étudiée dans des solutions diluées (1-10  $\mu\text{M}$ ). Si la solution de fluorophore est trop concentrée, on peut observer des phénomènes de réabsorptions, en particulier si le spectre d'absorption et d'émission de la molécule se superposent (si le déplacement de Stokes est faible en longueur d'onde). On peut aussi observer une extinction de luminescence si un trop grand nombre de molécules à l'état excité entrent en contact. Ainsi, le temps de vie de la molécule à l'état excité entre en compétition avec la probabilité de rencontre avec d'autres molécules à l'état excité. S'il y a contact, l'énergie emmagasinée par ces molécules va être dispersée de manière non-radiative vers l'environnement tout en les ramenant à l'état fondamental. Ce phénomène est appelé « quenching » en anglais.

D'une manière générale, le quenching de fluorophores est très fréquent lorsque les concentrations sont trop importantes : soit la probabilité de rencontre entre molécules excitées (ou autres « quenchers ») est trop grande, soit cela conduit à la formation d'agrégats qui favorise la désexcitation non-radiative. Dans le second cas, on parle d'extinction par agrégation (ACQ pour Aggregation Caused Quenching effect).

Cependant il existe des molécules dont l'agrégation profite aux propriétés d'émission : lorsqu'elles sont isolées, aucune luminescence n'est observable, mais une fois agrégées, elles deviennent luminescentes. C'est le phénomène d'émission par agrégation (couramment appelé AIE pour Aggregation-Induced Emission). L'agrégation des molécules restreint leurs mouvements moléculaires (rotation, vibrations) et bloquent certaines conformations. Ces dernières peuvent être favorables à la désexcitation radiative et permettent aux molécules d'émettre de la lumière

une fois agrégées. Pour les molécules qui sont, à l'état isolé, déjà émissives mais pour lesquelles on observe une augmentation de l'intensité de fluorescence sous forme agrégée, on parle d'AIEE pour Aggregation-Induced Enhanced Emission.

Pour agréger les molécules, il existe plusieurs moyens, le plus trivial étant d'augmenter la proportion de composé étudié dans la solution. Le plus utilisé consiste toutefois à mélanger deux solvants miscibles entre eux : un premier dans lequel la molécule d'intérêt est soluble (typiquement un solvant organique pour les molécules organiques), un second où la molécule d'intérêt est insoluble (typiquement l'eau pour les molécules organiques). En faisant varier les proportions des deux solvants, il est possible d'induire l'agrégation des molécules et de caractériser de potentielles propriétés d'AIE si la molécule n'est pas émissive à faible concentration diluée, ou d'AIEE si elle est émissive dans les mêmes conditions comme le montre la Figure 6 :

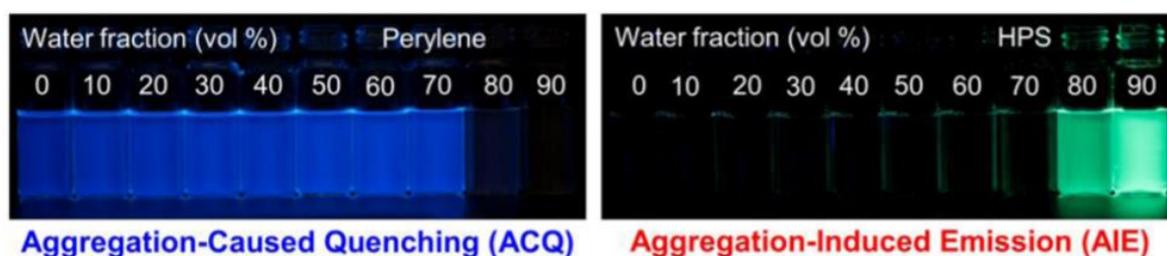


Figure 6 Exemples de molécules ACQ à gauche (le pérylène), et AIE à droite (hexaphénylsilole)<sup>20</sup>

L'AIE n'est pas observable uniquement en solution, il arrive que certains cristaux soient luminescents, on parle alors de CIE ou de CIEE pour « Crystallization Induced Emission » ou « Crystallization Induced Emission Enhancement », mais on peut aussi observer ce phénomène en solides amorphes.

L'AIE et l'AIEE présentent un grand intérêt pour les applications en matériaux. Comme il n'y a pas de perte de luminescence sous forme d'agrégats (voire une exaltation dans certains cas), le composé peut être utilisé en tant que matrice directement dans le matériau sans perte de luminescence ou sous forme de couche pure.<sup>20</sup>

## Rendement quantique

Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle peut retransmettre l'énergie absorbée par radiation ou la dissiper via des phénomènes de vibrations, comme présenté dans les parties précédentes. On a donc une compétition entre les phénomènes de désexcitation radiative (photoluminescence) et non-radiative. Pour mesurer la proportion de désexcitation radiative, il convient de calculer le rendement quantique :<sup>21</sup>

$$\Phi_{PL} = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Pour une même molécule, ce ratio peut être différent en fonction de l'état (solide ou en solution) mais également du solvant. Cela peut s'expliquer par les différences de solvatation et de relaxation de la molécule vers le solvant.

<sup>20</sup> Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940.

<sup>21</sup> <https://goldbook.iupac.org/terms/view/Q04991>

Pour mesurer pratiquement ce rendement quantique, on peut utiliser une sphère d'intégration : il s'agit d'une sphère creuse dont l'intérieur est recouvert d'un revêtement blanc réfléchissant qui permet de diffuser la lumière de manière uniforme en son sein. Elle possède également des petits orifices pour faire entrer une source excitatrice et faire sortir la lumière diffusée.

On peut aussi calculer le rendement quantique à partir d'une référence. En effet, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a établi une liste de composés standards permettant, par comparaison, de mesurer les rendements quantiques d'autres composés.<sup>22</sup> Pour cela la formule suivante est utilisée :

$$\Phi_{PL} = \frac{S}{S_{ref}} \times \frac{1 - 10^{-A_{ref}}}{1 - 10^{-A}} \times \left(\frac{n}{n_{ref}}\right)^2 \times \Phi_{ref}$$

Où  $S$  représente la surface sous la courbe d'émission du composé à étudier et  $S_{ref}$  la surface sous la courbe d'émission de la référence,  $A$  et  $A_{ref}$  les absorbances du composé à étudier et de la référence respectivement,  $n$  et  $n_{ref}$  sont les indices de réfraction des milieux dans lesquels se trouvent la molécule d'intérêt et la référence. Enfin  $\Phi_{ref}$  est le rendement quantique de la référence.

Dans cette formule, les valeurs d'intégration sous la courbe d'émission et d'absorbance sont dépendantes de la mesure, mais les indices de réfraction et le rendement quantique de la référence sont indexés dans des tables (voir référence 22).

## Spectroscopie d'absorption et d'émission circulairement polarisée

Dans les parties sur l'absorbance et la luminescence, aucun détail sur la polarisation de la lumière n'a été donné. Lorsque rien n'est spécifié, dans le cas de l'absorbance et de l'émission de composés, on considère que la lumière n'est pas polarisée. Toutefois il existe des mesures qui s'effectuent uniquement avec de la lumière circulairement polarisée (gauche ou droite) et qui donnent des informations sur l'environnement chiral sur les transitions mises en jeu dans les processus d'absorption ou d'émission.

### Dichroïsme circulaire<sup>23</sup>

Le dichroïsme circulaire (souvent abrégé CD ou ECD pour Electronic Circular Dichroism), est une méthode analytique qui permet d'étudier les transitions électroniques d'une molécule ou d'assemblages complexes de molécules optiquement actives. Le dichroïsme circulaire mesure la différence d'absorption entre la lumière circulairement polarisée gauche et la lumière circulairement polarisée droite, de ce fait on mesure :

$$\Delta A(\lambda) = A_L(\lambda) - A_R(\lambda)$$

---

<sup>22</sup> Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213-2228.

<sup>23</sup> Par abus de langage, la langue française parle de « dichroïsme circulaire » alors qu'en anglais, on parle d' « Electronic Circular Dichroism » (ECD). On omet en français le fait que l'on parle de transitions électroniques. Or il existe aussi le « Vibrational Circular Dichroism » (VCD) qui lui mesure les transitions vibrationnelles d'une molécule optiquement actives dans l'infrarouge. Dans ce manuscrit, le terme « dichroïsme circulaire » fait référence à l'ECD.

où  $A_L(\lambda)$  est l'absorbance de lumière circulairement polarisée gauche à une longueur d'onde donnée et  $A_R(\lambda)$  l'absorbance de lumière circulairement polarisée droite à la même longueur d'onde. En appliquant la loi de Beer-Lambert sur le membre de droite puis en factorisant on obtient :

$$\Delta A(\lambda) = (\varepsilon_L(\lambda) - \varepsilon_R(\lambda))Cl = \Delta\varepsilon(\lambda)Cl$$

où  $\varepsilon_L(\lambda)$  et  $\varepsilon_R(\lambda)$  sont les coefficients d'extinctions molaires pour la lumière circulairement polarisée gauche et droite respectivement. On définit alors  $\Delta\varepsilon(\lambda)$  comme étant le « dichroïsme circulaire » de la molécule. Pratiquement, on ne mesure pas  $\Delta\varepsilon(\lambda)$  mais l'ellipticité molaire, notée  $[\theta](\lambda)$ , qui est proportionnelle à  $\Delta\varepsilon(\lambda)$  :  $\Delta\varepsilon(\lambda) = \frac{[\theta](\lambda)}{3298.2}$

Ainsi, si la molécule absorbe autant la lumière polarisée circulairement gauche que la lumière circulairement polarisée droite, on aura  $\Delta A(\lambda) = 0$ , ce qui indiquera que la molécule n'absorbe pas préférentiellement la lumière circulairement polarisée à la longueur d'onde  $\lambda$  (ou qu'elle n'absorbe pas à la longueur d'onde donnée). C'est ce que l'on peut observer pour les molécules qui ne sont pas optiquement actives, comme les molécules achirales ou en mélange racémique.

Pour une molécule chirale isolée, on peut observer un excès d'absorbance de lumière circulairement polarisée gauche ou droite. Cela se produit uniquement si la molécule absorbe la lumière à une longueur d'onde donnée et si l'environnement chimique de la molécule présente de la chiralité à l'état fondamental. En effet, lors de l'absorbance d'un photon, les transitions mises en jeu sont celles entre l'état fondamental de la molécule et les états excités ( $S_0 \rightarrow S_n$ ), l'information donnée par la mesure du CD indiquera la présence de chiralité sur ces transitions électroniques et donc, principalement sur l'état fondamental et son environnement chiral s'il est présent.

Cependant, si une partie non-chirale d'une molécule optiquement active absorbe à une longueur d'onde donnée, alors la réponse en CD sera nulle. De ce fait, ce n'est pas parce qu'une molécule est chirale que son signal CD sera différent de 0, il faut qu'à l'état fondamental, l'environnement de la transition d'absorption (correspondant à un départ depuis  $S_0$ ) soit chiral.

Comme toutes les molécules ont des coefficients d'absorption molaire différents et des dichroïsmes circulaires différents, on utilise le facteur de dissymétrie de Kuhn  $g_{abs}$  (aussi appelé facteur de dissymétrie ou facteur d'anisotropie) pour mettre en avant la proportion de lumière circulairement polarisée absorbée par rapport à la proportion de lumière totale absorbée. Ce facteur est défini comme suit :

$$g_{abs}(\lambda) = \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$$

avec  $\varepsilon(\lambda) = \frac{1}{2}((\varepsilon_L(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda)))$ , qui correspond également au coefficient d'extinction molaire. Les valeurs de  $g_{abs}$  sont comprises entre -2 et 2. Si la valeur est égale à 2, alors la lumière circulairement polarisée gauche est entièrement absorbée, de la même manière si  $g_{abs} = -2$  alors toute la lumière circulairement polarisée droite est absorbée. Si la valeur de  $g_{abs}$  est nulle, alors aucune lumière circulairement polarisée n'est absorbée préférentiellement.<sup>24</sup>

Aujourd'hui, les mesures de dichroïsme circulaire sont utilisées pour mettre en lumière la relation entre deux énantiomères. En effet, comme deux énantiomères ont des activités optiques opposées, le dichroïsme circulaire permet de démontrer la relation d'énantiométrie entre ces deux molécules comme le montre la Figure 7 (le pouvoir rotatoire permet aussi de le montrer, mais il est souvent moins précis).

<sup>24</sup> Tanaka, H.; Inoue, Y.; Mori, T. *ChemPhotoChem* **2018**, 2, 386-402.

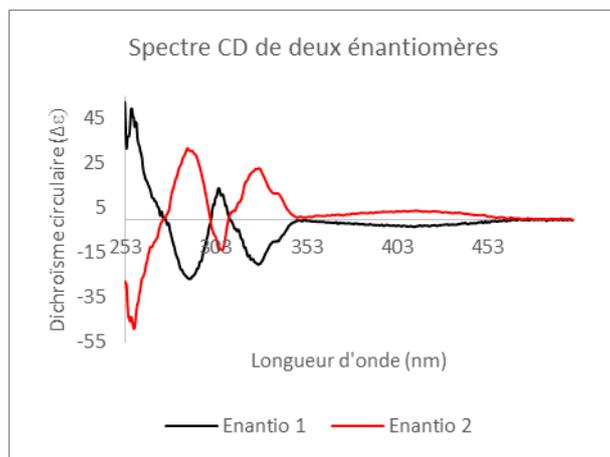


Figure 7 Spectres CD de deux énantiomères montrant la relation « image-miroir » entre eux (voir Chapitre II)

En biologie, le dichroïsme circulaire est également beaucoup utilisé, notamment pour l'analyse structurale des protéines : la formation de structures secondaires, tertiaires et quaternaires de protéines peut être démontrée grâce au CD.<sup>25</sup>

## Luminescence circulairement polarisée

Une molécule peut absorber préférentiellement de la lumière circulairement polarisée, de la même manière, elle peut également émettre un excès de lumière circulairement polarisée par désexcitation radiative sous forme de luminescence (fluorescence, fluorescence retardée ou phosphorescence). Pour observer ce phénomène de luminescence circulairement polarisée (appelée CPL pour Circularly Polarized Luminescence), il faut que le fluorophore soit soumis à un champ de force : il peut provenir du fluorochrome chiral étudié (champ de force chiral intrinsèque à la molécule), on parle alors de CPL, ou alors il peut provenir d'un champ magnétique extérieur qui se trouve dans le sens de propagation de la lumière émise, dans ce cas-là, la molécule étudiée n'est pas forcément chirale et on parle de MCPL (pour Magnetic Circularly Polarized Luminescence).<sup>26</sup>

Dans le cadre de ce manuscrit, seule la CPL sera étudiée ; aucune étude ne sera portée sur les propriétés de MCPL.

Comme pour le dichroïsme circulaire, pour mesurer la CPL on mesure la différence d'intensité entre l'émission de lumière circulairement polarisée gauche par rapport à l'émission de lumière circulairement polarisée droite :

$$\Delta I(\lambda) = I_L(\lambda) - I_R(\lambda)$$

Les mesures de  $\Delta I(\lambda)$  sont assez complexes puisqu'elles peuvent être assujetties à de nombreux artefacts expérimentaux (lumière linéairement polarisée, phénomènes de biréfringence) et à un problème lié à la limite de détection. En effet d'une manière générale, la proportion de lumière circulairement polarisée est très faible par rapport à la lumière totale émise  $I(\lambda)$ , de ce fait les photomultiplicateurs utilisés doivent être très performants.<sup>27</sup>

<sup>25</sup> Greenfield, N. J. *Nat. Protoc.* **2006**, *1*, 2876-2890.

<sup>26</sup> Riehl, J. P.; Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1-16.

<sup>27</sup> Maupin, C. L.; Riehl, J. P.; Circularly Polarized Luminescence and Fluorescence Detected Circular Dichroism. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Lindon, J. C., Ed.; Elsevier: Oxford, 1999, pp 319-326.

Afin de pouvoir comparer l'émission de lumière circulairement polarisée entre fluorophores, il convient d'utiliser le facteur de dissymétrie de luminescence :

$$g_{lum}(\lambda) = 2 \frac{\Delta I(\lambda)}{I(\lambda)}$$

où  $I(\lambda)$  représente l'intensité totale de luminescence. En raison du « facteur 2 », le  $g_{lum}$  peut prendre des valeurs comprises entre -2 et 2, comme pour le  $g_{abs}$ , représentant une émission totale de lumière circulairement polarisée droite ou gauche. De la même manière que pour le CD, si la valeur de  $g_{lum}$  est nulle, alors la molécule n'émet pas un excès de lumière circulairement polarisée.

Les mesures de CPL donnent des informations sur les environnements chiraux de transitions associées à des désexcitations radiatives des composés et donc des états singulets ou triplets de plus basse énergie qui sont responsables de la fluorescence (retardée ou non) et de la phosphorescence. Toutefois lors du phénomène d'absorption et de conversion interne (et de croisement intersystème pour la phosphorescence), il arrive que la molécule change de géométrie par rapport à son état fondamental. C'est pourquoi il est possible d'avoir un  $g_{abs}$  différent de 0 et un  $g_{lum}$  nul (et théoriquement l'inverse est aussi possible, mais n'a jamais été observé). Une perte de l'information chirale peut avoir lieu si la géométrie de la molécule est modifiée, et si la transition de désexcitation radiative ne met pas en jeu les parties intrinsèquement chirales de la molécule.

Il est également possible de déterminer théoriquement, c'est-à-dire par modélisation et calculs, les valeurs de  $g_{lum}$  via la formule suivante :<sup>28,29,30</sup>

$$g_{lum}(\lambda) = 4Re \left[ \frac{\mu \cdot m}{|\mu|^2 + |m|^2} \right] = 4\cos\theta \frac{|\mu||m|}{|\mu|^2 + |m|^2} \approx 4\cos\theta \frac{|m|}{|\mu|}$$

Dans cette formule  $\mu$  et  $m$  représentent respectivement les moments de transition dipolaire électrique et magnétique à l'état excité,  $\theta$  est l'angle entre ces deux vecteurs.

Avec cette formule, il est aisé de comprendre que plus les valeurs des normes des vecteurs sont grandes, plus la valeur de  $g_{lum}$  sera élevée (si  $\theta \neq \frac{\pi}{2}$ ). Nonobstant, en pratique  $m$  est souvent très petit comparé à  $\mu$  (d'où l'approximation  $g_{lum}(\lambda) \approx 4\cos\theta \frac{|m|}{|\mu|}$ ), ainsi le  $g_{lum}$  est directement proportionnel à  $|m|$  et inversement proportionnel à  $|\mu|$ . De ce fait, de fortes valeurs de  $g_{lum}$  sont attendues pour des transitions magnétiquement autorisées et électriquement interdites. C'est pourquoi les mesures de CPL ont été principalement appliquées aux complexes de lanthanides dans un premier temps. Ces composés ont la particularité de pouvoir effectuer des transitions particulières (transition  $f - f$  de Laporte, théoriquement interdite, mais observable grâce au couplage spin-orbite) qui donnent un moment de transition magnétique très important et un moment de transition électrique faible. C'est pourquoi, malgré les fortes valeurs de  $g_{lum}$  obtenues (la valeur maximale mesurée jusqu'à présent est de 1,38),<sup>31</sup> les rendements quantiques de ce type de complexes sont faibles (de l'ordre de quelques pourcents dans les meilleurs cas).

Depuis la première mesure de CPL en 1948, réalisée sur un cristal chiral d'acétate d'uranyle,<sup>32</sup> de nombreuses recherches ont été conduites dans ce domaine. Ce n'est néanmoins qu'à partir des années 1970 que le nombre de publications comprenant le mot « CPL » commence à prendre des

<sup>28</sup> Sánchez-Carnerero, E. M.; Agarrabeitia, A. R.; Moreno, F.; Maroto, B. L.; Muller, G.; Ortiz, M. J.; de la Moya, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488-13500.

<sup>29</sup> Ma, J.-L.; Peng, Q.; Zhao, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15441-15454.

<sup>30</sup> Il est important de noter que cette formule est également valable pour déterminer le  $g_{abs}$  d'une molécule, pour cela il suffit d'utiliser les moments de transition dipolaire électrique et magnétique à l'état fondamental.

<sup>31</sup> Lunkley, J. L.; Shirotani, D.; Yamanari, K.; Kaizaki, S.; Muller, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814-13815.

<sup>32</sup> Longhi, G.; Castiglioni, E.; Koshoubu, J.; Mazzeo, G.; Abbate, S. *Chirality* **2016**, *28*, 696-707.

proportions significatives (une dizaine par an). Il faudra attendre les années 2000 pour que l'augmentation devienne importante et pour dépasser les 100 publications par an en 2015 :

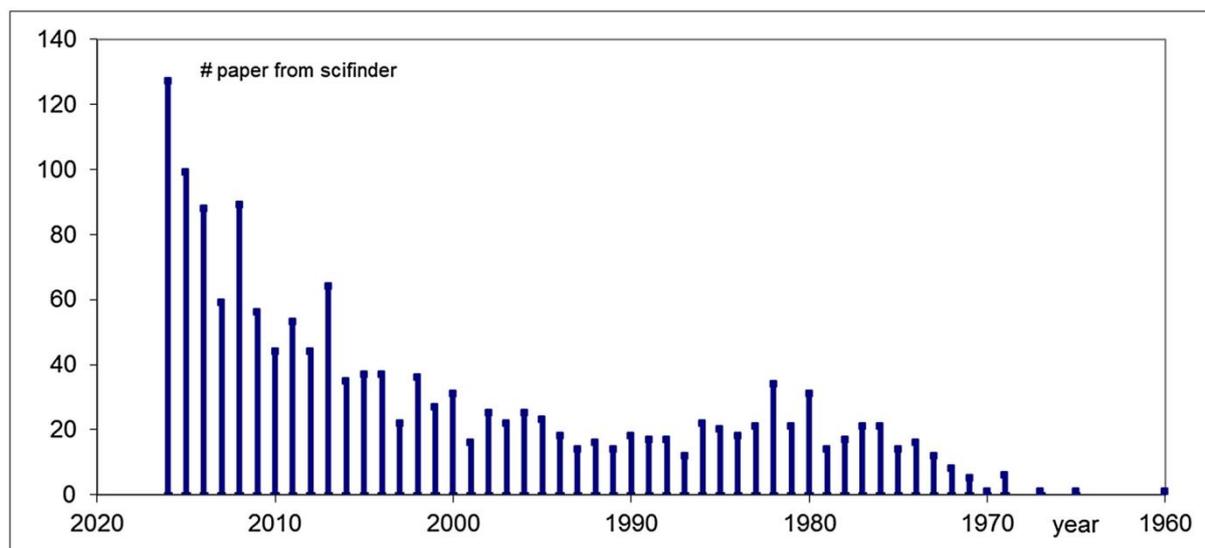


Figure 8 Graphique du nombre de publications contenant le terme "CPL" de 1960 à 2016<sup>32</sup>

Cependant les mesures de CPL ne sont pas exclusivement réalisées sur des complexes métalliques. Des mesures de  $g_{lum}$  ont été réalisées sur des composés entièrement organiques avec des sources de chiralités différentes : carbone(s) asymétrique(s), atropoisomérisation, chiralité axiale ou encore chiralité planaire. Dans la suite de ce manuscrit, on s'intéressera principalement aux molécules entièrement organiques, composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. D'autres atomes peuvent faire partie de ces molécules, mais ils ne représentent qu'une petite partie du poids moléculaire de cette dernière, de plus ils ne sont pas issus du bloc *d* du tableau périodique. L'intérêt des molécules organiques comparé aux complexes de terres rares est qu'elles présentent souvent de bien meilleurs rendements quantiques même si elles présentent des valeurs de  $g_{lum}$  souvent faibles, de plus les complexes de terres rares sont souvent coûteux.

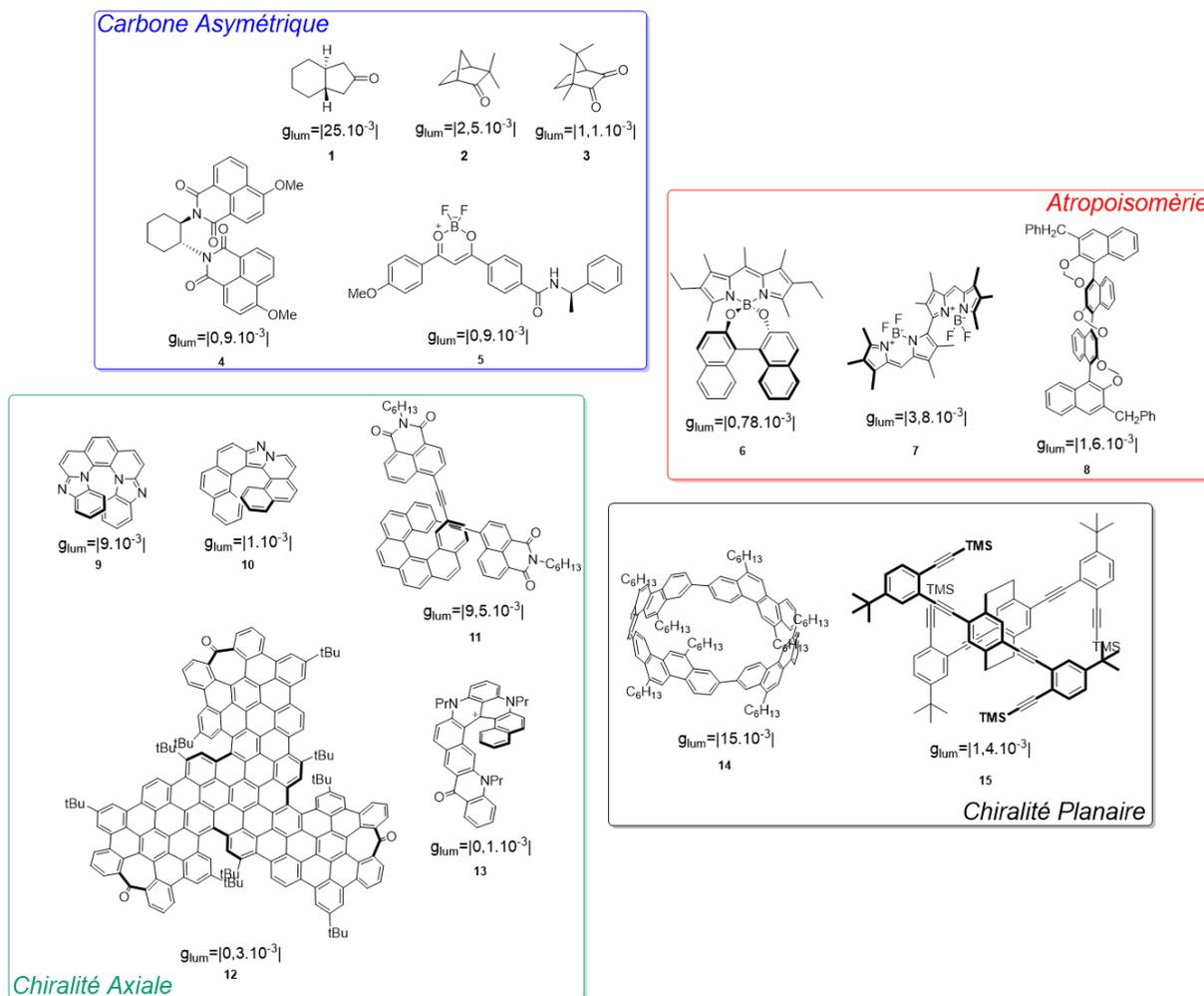


Figure 9 Exemples de molécules organiques émettant de la CPL avec leur valeur de  $g_{lum}^{33}$

La Figure 9 montre la diversité des molécules organiques présentant des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée. Remarquons que la plupart sont composées de cycles aromatiques.

Les molécules présentant de la CPL ont de nombreuses applications, notamment dans le domaine du transport d'information à l'échelle quantique<sup>34</sup> ou bien de la communication.<sup>35</sup> Toutefois, un des secteurs les plus prometteurs pour les applications de la CPL est le domaine des matériaux et plus particulièrement des diodes électroluminescentes pour l'éclairage ou l'affichage.

<sup>33</sup> Référence molécules **1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 14** et **15**, voir référence 24. Référence pour la molécule **4** : Sheng, Y.; Ma, J.; Liu, S.; Wang, Y.; Zhu, C.; Cheng, Y. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9519-9522. Référence molécule **5** : Louis, M.; Sethy, R.; Kumar, J.; Katao, S.; Guillot, R.; Nakashima, T.; Allain, C.; Kawai, T.; Métivier, R. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 843-847. Référence pour la molécule **10** : Yen-Pon, E.; Champagne, P. A.; Plougastel, L.; Gabillet, S.; Thuéry, P.; Johnson, M.; Muller, G.; Pieters, G.; Taran, F.; Houk, K. N.; Audisio, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1435-1440. Référence molécule **11** : Dhbaibi, K.; Favereau, L.; Srebro-Hooper, M.; Quinton, C.; Vanthuyne, N.; Arrico, L.; Roisnel, T.; Jamoussi, B.; Poriel, C.; Cabanetos, C.; Autschbach, J.; Crassous, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 567-576. Référence molécule **13** : Duwald, R.; Bosson, J.; Pascal, S.; Grass, S.; Zinna, F.; Besnard, C.; Di Bari, L.; Jacquemin, D.; Lacour, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1165-1169. Référence molécule **12** : Cruz, C. M.; Márquez, I. R.; Castro-Fernández, S.; Cuerva, J. M.; Maçôas, E.; Campaña, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8068-8072. Les valeurs présentées sont celles en solution. Pour les molécules ayant des  $g_{lum}$  qui varient en fonction du solvant, la valeur indiquée est celle avec le plus fort  $g_{lum}$ . Les valeurs de  $g_{lum}$  présentées ici n'ont pas été obtenues sur les mêmes instruments, il est donc compliqué de pouvoir les comparer directement.

<sup>34</sup> Wagenknecht, C.; Li, C.-M.; Reingruber, A.; Bao, X.-H.; Goebel, A.; Chen, Y.-A.; Zhang, Q.; Chen, K.; Pan, J.-W. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 549-552.

<sup>35</sup> Farshchi, R.; Ramsteiner, M.; Herfort, J.; Tahraoui, A.; Grahn, H. T. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 162508.

# Diode électroluminescente organique<sup>36</sup>

## Electroluminescence

L'électroluminescence est la luminescence (désexcitation radiative) d'un composé soumis à un champ électrique. Le plus souvent, on parle d'électroluminescence de matériaux car il est très aisé de pouvoir appliquer un champ électrique (sous forme de courant électrique) à ces derniers. Contrairement à ce que son nom indique, le fait que des molécules soient électroluminescentes ne veut pas forcément dire qu'elles soient conductrices ou semi-conductrices.

Les propriétés d'électroluminescences sont aujourd'hui appliquées dans de nombreux domaines et on trouve des exemples dans les objets du quotidien : la plupart des écrans LCD (Liquid-Crystal Display) ou les diodes électroluminescentes (LED) utilisent ce phénomène.

En 1987, Tang et VanSlyke mettent en place une série d'empilements de molécules organiques dans une diode démontrant ainsi que l'on peut obtenir des diodes électroluminescentes organiques.<sup>37</sup>

## OLED

Les OLEDs pour Organic Light Emitting Diodes (diodes électroluminescentes organiques), sont des assemblages multicouches constitués de matériaux organiques compris entre une anode et une cathode qui, une fois soumis à un champ électrique, émettent de la lumière.

Les OLEDs possèdent de nombreux avantages par rapport aux autres moyens d'éclairage et d'affichage courants comme les LCD, les plus fréquemment mis en avant étant : une épaisseur moindre, un poids moins important, une flexibilité bien plus importante (pour l'application aux écrans pliables), une meilleure brillance, un meilleur contraste et une consommation énergétique plus faible.<sup>38</sup>

Comme le montre la Figure 10, on peut dénombrer 3 principales couches de matériaux organiques : la couche transporteuse d'électrons, la couche transporteuse de trous et la couche émettrice. C'est elle qui va récupérer l'énergie électrique et la convertir en énergie lumineuse.

La cathode et l'anode du dispositif sont quant à elles très souvent composées de métaux ou d'alliages métalliques. Néanmoins, pour que la lumière puisse sortir de la LED, il faut qu'au moins une des deux électrodes soit transparente. Enfin, l'anode est souvent recouverte d'une couche protégeant le dispositif de l'oxydation de l'air ou de la dégradation de l'humidité : c'est la couche d'encapsulation (non représentée sur le schéma ci-dessous).

---

<sup>36</sup> Benoît Blondel. Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. ffNNT : 2017TOU30173ff. fftel-01963215f

<sup>37</sup> Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.

<sup>38</sup> <https://electronics.howstuffworks.com/oled5.htm>

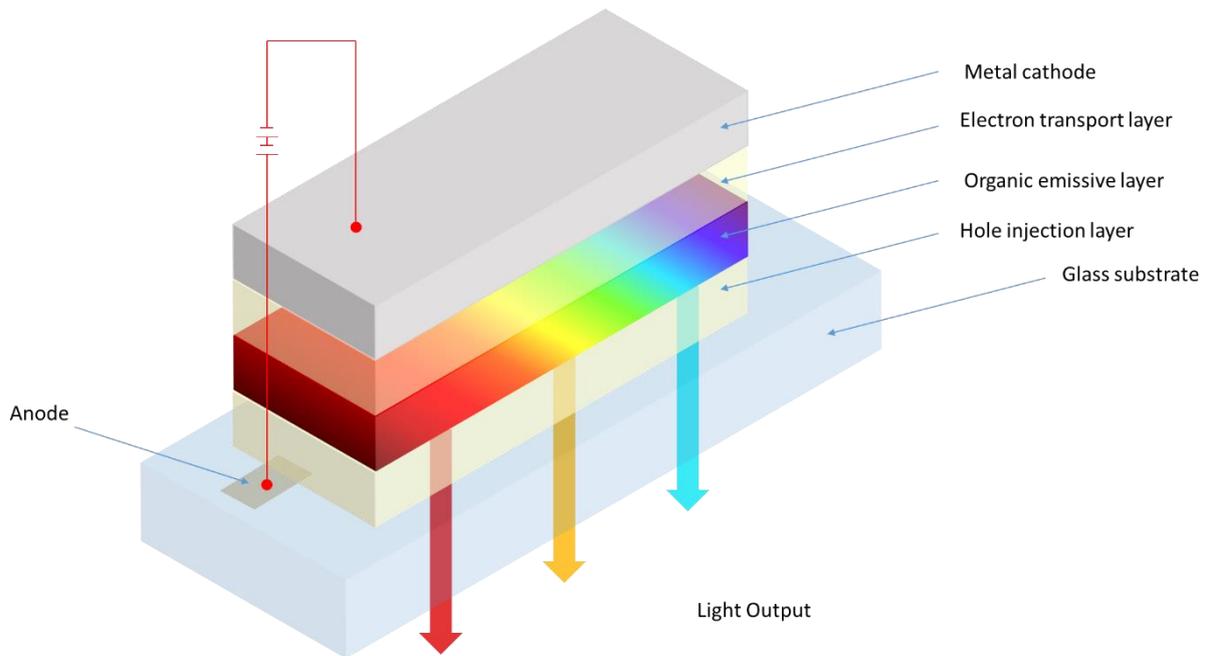


Figure 10 Représentation simplifiée d'une OLED

Au sein d'une OLED, la lumière est produite par la recombinaison des électrons et des trous qui vont former des excitons. Ces derniers vont ensuite se désexciter de manière radiative pour émettre la lumière de l'OLED.

Les trous sont des lacunes électroniques formées par le courant. Ils se propagent au sein du matériau de proche en proche grâce aux différentes molécules, et sont souvent notés  $h^+$  (ou simplement  $h$ ) en opposition aux électrons  $e^-$ . Dans le domaine des matériaux, on considère les trous comme des particules de la même manière que les électrons (plus particulièrement des polarons : des particules soumises à une polarisation électrique), et ce pour pouvoir les manipuler mathématiquement. Dans une OLED, les électrons sont injectés à la cathode et les trous sont injectés à l'anode.

Lors de la formation des excitons, la recombinaison de la paire électron-trou ne suit pas les « règles de sélection » évoquées précédemment dans les phénomènes d'absorption (en photoluminescence); au contraire la répartition des excitons se fait de manière telle que l'on obtient 25% des molécules à l'état singulet et 75% à l'état triplet.

Ce phénomène a lieu car la fonction d'onde de l'exciton doit être antisymétrique. Elle peut être décomposée en deux parties : une partie spatiale (ou de position) et une partie de spin. Or pour que le fermion<sup>39</sup> soit antisymétrique, il faut qu'une de ces deux parties soit antisymétrique. Le problème se pose alors lorsque l'exciton possède des électrons de spin opposés ( $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$ ) car ces derniers sont discernables. En réalité, les électrons ne sont pas dans une configuration  $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$  mais dans une combinaison linéaire de ces deux états, l'un étant symétrique et l'autre antisymétrique. Par recombinaison, on obtient alors 4 états possibles dont les proportions sont équivalentes ; 3 de ces états donnent des excitons triplet et 1 seul donne l'exciton singulet, d'où la proportion 75% pour le triplet et 25% pour le singulet.

<sup>39</sup> Un fermion est une particule de spin demi-entier.

## Problèmes liés aux OLEDs

### Répartition des excitons

A partir de cette répartition des excitons au sein d'une OLED, il est aisé de comprendre que les composés qui se désexcitent par fluorescence (donc depuis l'état singulet), ne peuvent pas convertir l'intégralité de l'énergie électrique sous forme de lumière. Toutefois, les molécules possédant des propriétés de phosphorescence peuvent récupérer jusqu'à 75% des excitons pour retransmettre l'énergie sous forme de lumière. Par ailleurs, très souvent, les composés phosphorescents sont souvent également fluorescents, ainsi 100% de l'énergie électrique peut être théoriquement retransmise pour ce type de composé. Il est toutefois à noter que les chiffres avancés ci-dessus ne tiennent pas compte de la désexcitation non-radiative qui apparaît dans la plupart des cas en parallèle des transitions radiatives (fluorescence ou phosphorescence)

Ce n'est qu'en 2011 que le groupe d'Adachi a montré que l'utilisation de composés organiques possédant des propriétés de fluorescence retardée (TADF) était possible dans les OLEDs.<sup>46</sup> Grâce au croisement intersystème inverse, les excitons récupérés sous la forme de triplets peuvent être convertis en singulets et, théoriquement, 100% de l'énergie des excitons peut être retransmise sous forme de la même désexcitation radiative (la fluorescence).

Dès lors, de nombreux groupes de recherche se sont attelés à la conception et la synthèse de nouvelles molécules TADF pour des applications dans des OLEDs.<sup>40</sup> Ces nombreux travaux ont permis la mise en avant de nombreuses molécules émettant dans une grande gamme de longueur d'onde (notamment entre 300 et 900 nm), très utiles pour des applications dans le domaine de l'éclairage.

### Atténuation de la réflexion des sources extérieures

Pour les applications d'OLED dans l'affichage (écran principalement), des filtres sont nécessairement placés sur la dalle, au-dessus de l'OLED, afin de limiter la réflexion des sources extérieures de lumière (soleil, éclairage domestique ou publique).<sup>41</sup> Ces filtres sont composés d'un polariseur et d'une lame quart d'onde : en passant à travers le polariseur, la lumière extérieure va se polariser linéairement ; ensuite la lame quart d'onde va induire un déphasage à cette polarisation linéaire qui va ainsi être transformée en polarisation circulaire. Par réflexion sur l'OLED, la polarisation circulaire sera inversée (elle deviendra circulaire droite si elle était circulaire gauche et inversement). Enfin en repassant par la lame quart d'onde la polarisation circulaire redeviendra linéaire mais avec un angle de polarisation perpendiculaire à celui d'entrée (voir Schéma 9). De ce fait, cette nouvelle polarisation rectiligne ne pourra pas traverser le polariseur (d'après la loi de Malus), atténuant de ce fait entièrement le signal de lumière extérieure se réfléchissant sur l'OLED.

---

<sup>40</sup> Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016.

<sup>41</sup> Brandt, J. R.; Wang, X.; Yang, Y.; Campbell, A. J.; Fuchter, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743-9746.

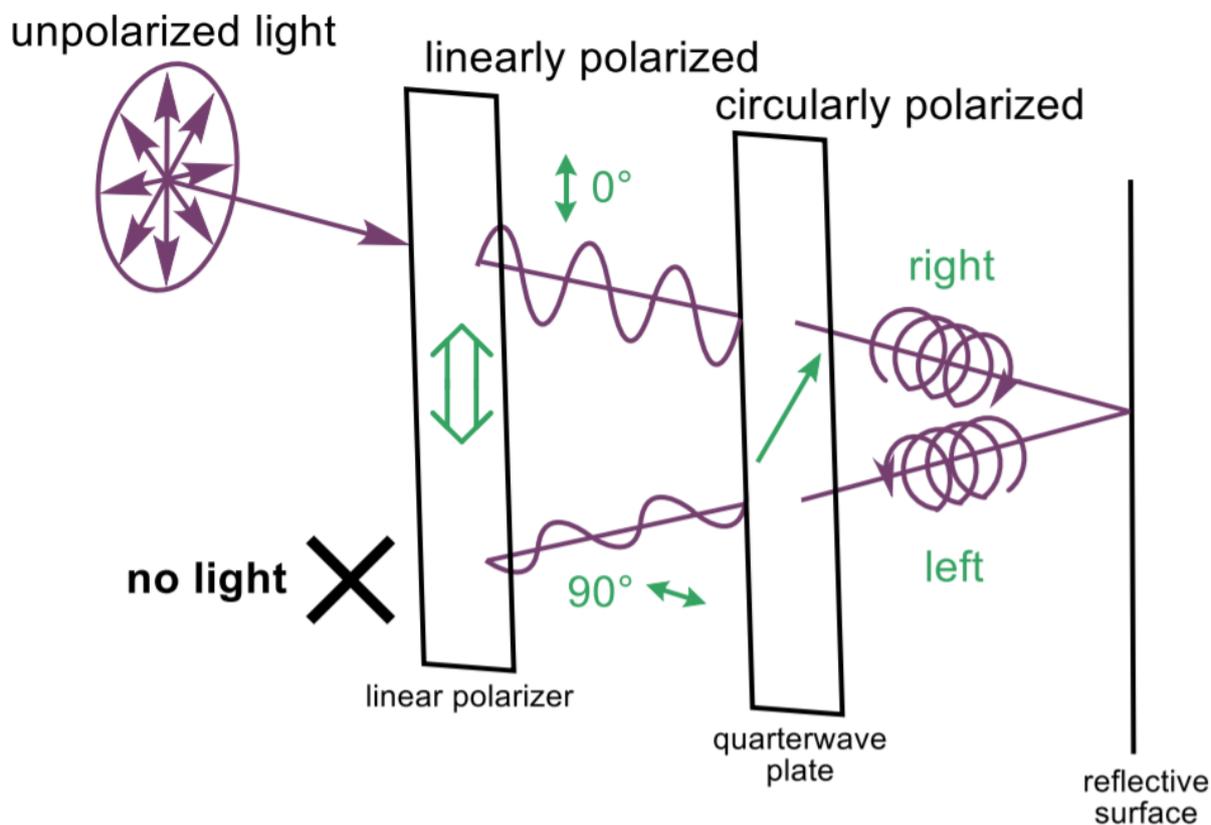


Schéma 9 Représentation des dispositifs filtrants la lumière extérieure se réfléchissant sur l'OLED<sup>41</sup>

Cependant la présence de ces filtres va aussi impacter la lumière produite par l'OLED. En effet, la lumière émise par l'OLED est non-polarisée, ainsi en passant à travers le polariseur, seule une partie de la lumière peut sortir du dispositif filtrant (au maximum 50%).

Une des solutions pour pallier ce problème d'atténuation de l'émission de l'OLED est d'utiliser des molécules émettrices de lumière circulairement polarisée. En effet, si le polariseur et la lame quart d'onde sont dans le bon axe, alors la lumière circulairement polarisée émise par l'OLED deviendra linéairement polarisée après la lame quart d'onde et traversera le polariseur sans atténuation.

Pour résumer, afin de pallier les problèmes de répartition des excitons dans les OLEDs, les molécules émettrices de TADF sont les plus adaptées. D'autre part, pour éviter les pertes lumineuses causées par les filtres placés sur les OLEDs, il faut que l'émission en sortie de cette dernière soit circulairement polarisée. L'optimum est donc d'utiliser des molécules disposant des deux propriétés à savoir la fluorescence retardée et l'émission de lumière circulairement polarisée.

# Molécules CP-TADF

Les premières molécules possédant à la fois des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée, appelées molécules CP-TADF (pour Circularly Polarized-Thermally Activated Delayed Fluorescence) n'ont été décrites dans la littérature que très récemment.

On peut distinguer deux grandes classes de molécules CP-TADF : des systèmes à base de polymères et des petites molécules organiques (appelées SOM pour Small Organic Molecules). Dans le cadre de ce manuscrit, seules les CP-TADF SOM seront abordées.

Comme le montre la Figure 9 page 39, différentes sources de chiralité peuvent être utilisées pour induire l'émission de lumière circulairement polarisée d'un fluorophore. Il en est de même pour les molécules CP-TADF, pour lesquelles diverses sources de chiralité ont été exploitées : carbones asymétriques, chiralité axiale ou planaire.

L'ordre de présentation choisi ici pour discuter des différents designs moléculaires de CP-TADF SOM ne sera pas chronologique (date de publication des articles). Les exemples seront classés suivant la nature de la source de chiralité impliquée, puis dans chaque partie, l'ordre chronologique sera respecté. Pour chaque exemple, la synthèse chimique puis les aspects spectroscopiques seront présentés (absorbance, émission, rendements quantiques et fluorescence retardée), puis les propriétés chiroptiques seront passées en revue avant de terminer sur les éventuelles applications en tant qu'émetteurs dans des OLEDs si elles ont été réalisées.

## CP-TADF basées sur un carbone asymétrique

### DPHN : Hirata *et al.*<sup>42</sup>

Le premier exemple de la littérature présentant la synthèse et la caractérisation d'une molécule possédant à la fois des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée a été publié en 2015 Hirata *et al.*

Le design moléculaire repose sur un système donneur-accepteur où le donneur et l'accepteur sont reliés entre eux par un carbone asymétrique. Le fluorophore est ici considéré comme intrinsèquement chiral. Le donneur utilisé est un dérivé de triphénylamine et l'accepteur est la 5,12-naphthacenequinone. Du point de vue de la synthèse, la séquence réactionnelle débute par la lithiation du dérivé bromé de triphénylamine **16** conduisant à la formation d'une entité nucléophile qui réagit avec un des carbones électrophiles de la quinone **17** pour donner la molécule cible, le **DPHN**, sous forme racémique avec un rendement de 48% comme le présente le Schéma 10 :

---

<sup>42</sup> Imagawa, T.; Hirata, S.; Totani, K.; Watanabe, T.; Vacha, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13268-13271.



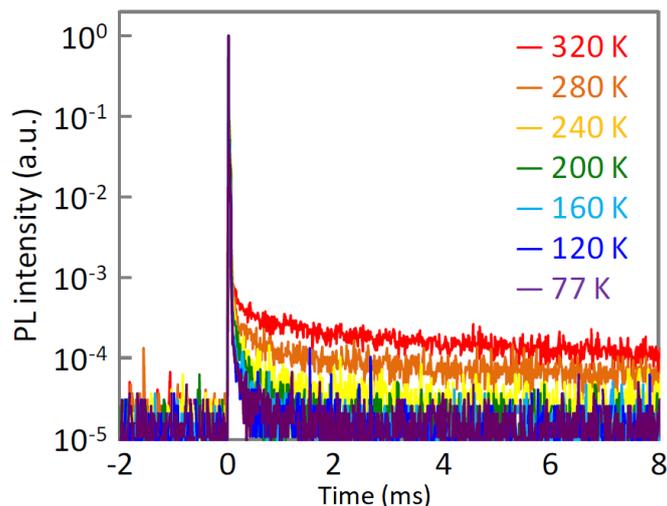


Figure 12 Temps de vie de fluorescence en fonction de la température pour le **DPHN** en film<sup>42</sup>

Après avoir étudié les propriétés photophysiques du **DPHN**, les auteurs ont examiné les propriétés chiroptiques. D'après leurs modélisations, les spectres de dichroïsme circulaire devaient être non nuls. De plus, un changement de signe entre l'ECD et la CPL pour un même énantiomère a été anticipé à partir des moments de transitions dipolaires électriques et magnétiques à l'état fondamental et à l'état excité  $S_1$ . Les mesures d'ECD et de CPL dans le toluène ont permis de confirmer les résultats théoriques. Par ailleurs, l'évaluation des spectres montre des images miroirs en CD et en CPL confirmant qu'il s'agit bien d'énantiomères. Plus précisément, les CD montrent des effets Cotton (augmentation ou diminution du signal CD, amenant à un changement de signe) centrés sur 386 nm. Les  $g_{abs}$  et  $g_{lum}$  ont pu être déterminés et leurs valeurs sont de  $|1,2 \cdot 10^{-3}|$  et  $|1,1 \cdot 10^{-3}|$  respectivement comme le montre la Figure 13 :

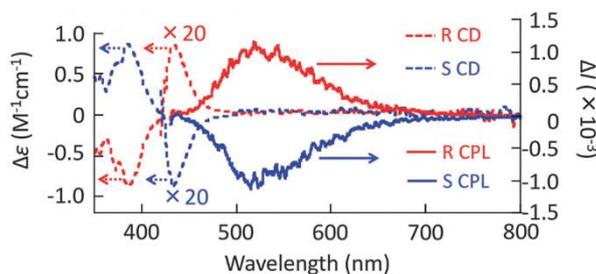


Figure 13 Spectres ECD et CPL de (*S*)-**DPHN** et de (*R*)-**DPHN**<sup>42</sup>

Malgré les propriétés prometteuses de ce couple d'énantiomères, aucune application au sein d'une OLED n'a été réalisée par les auteurs. La stabilité du composé dans l'OLED, les propriétés de cette dernière et l'émission de lumière circulairement polarisée du dispositif n'ont pas été étudiées.

## TTR-PMac : Zhang *et al.*<sup>43</sup>

La seconde étude utilisant un carbone asymétrique comme source de chiralité a été publiée en mars 2020 par le groupe de Xiao-Hong Zhang.

<sup>43</sup> Hao, F.-Y.; Shi, Y.-Z.; Wang, K.; Xiong, S.-Y.; Fan, X.-C.; Wu, L.; Zheng, C.-J.; Li, Y.-Q.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H. *Dyes Pigments* **2020**, *178*, 108336.

La synthèse de ce composé est effectuée en trois étapes. La première étape consiste en un couplage de Buchwald-Hartwig entre le 4-bromo-1,10-biphényl **18** et le 1-(2-aminophényl)éthan-1-one **19** suivie par l'addition d'un organomagnésien sur la cétone **20** avant une cyclisation en conditions acides permettant d'obtenir le donneur **PMac** sous la forme d'un couple d'énantiomères. La séparation de ces deux énantiomères a été réalisée par chromatographie en phase supercritique chirale (chiral SFC pour Supercritical Fluid Chromatography). La dernière étape de synthèse est également un couplage de Buchwald-Hartwig entre le dérivé de **PMac** énantiopur et le 2-bromothianthrene 5,5,10,10-tétraoxyde (**TTR**) pour donner le **TTR-PMac** avec un rendement global de 28% comme le montre le Schéma 11.

Contrairement à l'exemple précédent, ici la chiralité est portée par le donneur.

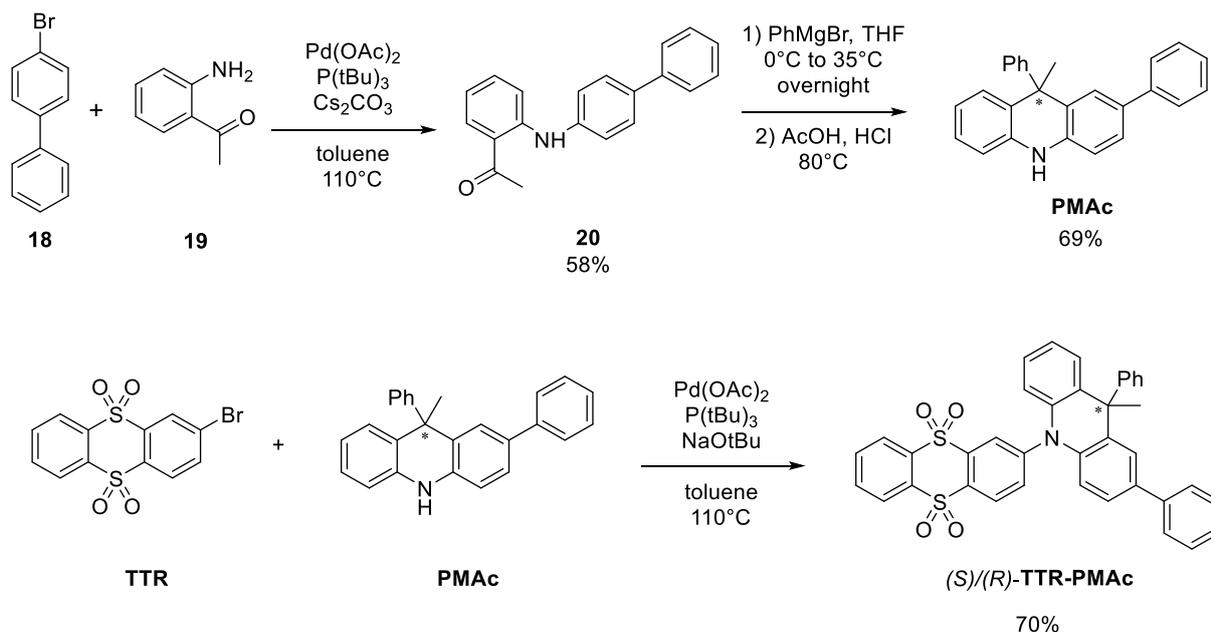


Schéma 11 Synthèse du **TTR-PMac**<sup>43</sup>

L'étude du spectre d'absorbance du TTR-PMac met en avant deux bandes correspondant au transfert de charge intramoléculaire. La plus importante est centrée sur 357 nm alors que l'autre est autour de 400 nm. Ces deux bandes mettent en évidence la présence de deux conformations particulières de la molécule. En effet, par modélisation, les auteurs ont montré que, quel que soit l'énantiomère, la molécule peut avoir deux conformations privilégiées : l'angle dièdre entre le donneur et l'accepteur atteint des minima d'énergie interne pour des angles de 173 ° et 86 ° (soit quasi-plane ou quasi-perpendiculaire, voir Figure 14). De la même manière, ils ont observé deux émissions différentes pour ce même composé, la première relativement faible centrée sur 430 nm et une seconde beaucoup plus importante (en intensité) vers 577 nm. La transition de désexcitation radiative émettant dans le bleu correspond à l'émission dont la forme est quasi-plane alors que l'autre, émettant dans le jaune, correspond à celle quasi-orthogonale.

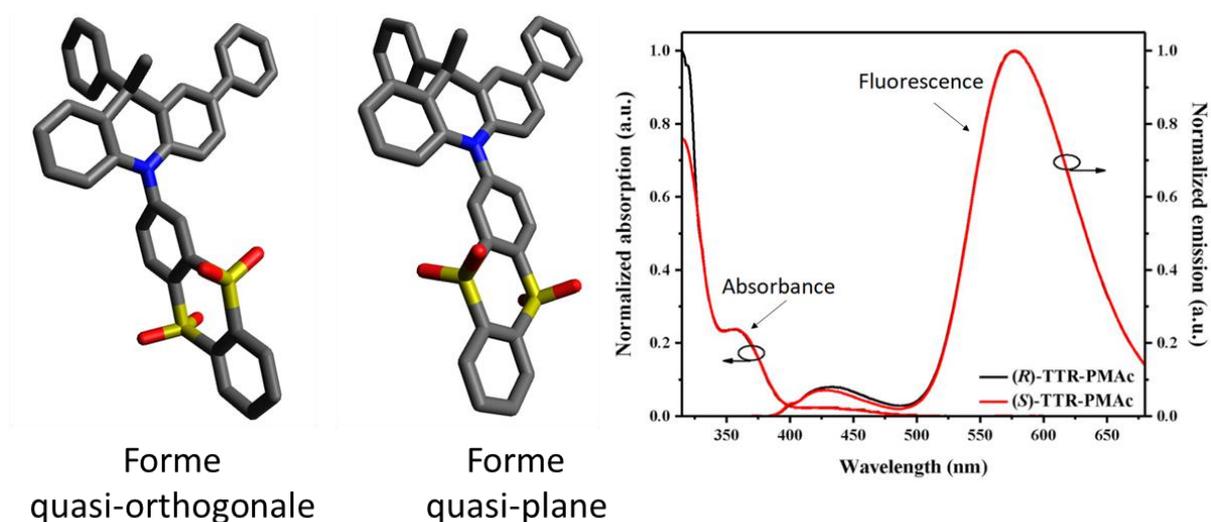


Figure 14 Représentation des formes quasi-orthogonale et quasi-plane du **TTR-PMac** et spectres d'absorbance et de fluorescence correspondants<sup>43</sup>

D'autre part, des mesures en solution en présence d'oxygène dissout ou dégazée à l'azote ont montré que seule l'émission à 577 nm était sensible à la présence d'oxygène triplet, indiquant un potentiel passage à l'état triplet du chromophore compatible avec la TADF. Cette supposition est confirmée par les mesures de temps de vie de fluorescence qui montrent des décroissances bi-exponentielles. Pour l'émission correspondant à la conformation quasi plane, cette dernière ne présente quasiment aucun changement en présence d'oxygène dissout. Enfin cette émission disparaît lorsque le produit est mis en forme en films fins (voir Figure 15).

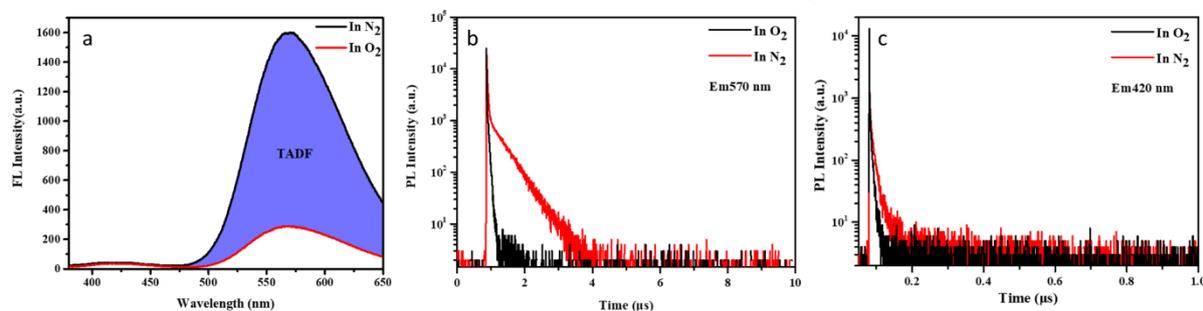


Figure 15 a) Spectres de fluorescence dans le toluène non-dégazé en rouge et dégazé par bullage de  $N_2$  en noir b) Déclin de fluorescence en solution non-dégazée en noir et dégazée par bullage de  $N_2$  en rouge correspondant à l'émission à 570 nm c) Déclin de fluorescence en solution non-dégazé en noir et dégazée par bullage de  $N_2$  en rouge correspondant à l'émission à 420 nm <sup>43</sup>

Des mesures réalisées à basse température ont permis d'obtenir les spectres de fluorescence et de phosphorescence et donc de déterminer les valeurs de  $\Delta E_{ST}$  expérimentalement pour les différentes conformations. La forme quasi-plane possède un  $\Delta E_{ST}$  de 0,38 eV (en solution dans le 2-méthyltétrahydrofurane) qui est une valeur bien trop importante pour espérer avoir un croisement intersystème inverse.<sup>16,17</sup> Son analogue quasi-orthogonal donne lui une valeur de 0,03 eV en film fin ce qui est bien plus favorable pour le mécanisme de fluorescence retardée.

L'étude des propriétés chiroptiques de ces composés ont donné de nombreuses informations sur la structure de la molécule. En effet, les spectres de dichroïsme circulaire des deux énantiomères présentent un signal extrêmement faible pour les transitions correspondant au transfert de charge intramoléculaire des deux formes de la molécule **TTR-PMac**, ce qui peut être expliqué par le fait que le centre de chiralité ne soit porté que par l'unité donneuse acceptrice. Néanmoins, par

comparaison avec le PMAc, on observe tout de même un signal plus important, correspondant aux transitions de la partie donneuse d'électrons chirale. Ainsi, à l'état fondamental, il n'y a quasiment pas d'induction de chiralité sur les parties responsables du transfert de charge intramoléculaire.

Toutefois les mesures de CPL montrent, pour les échantillons en films fins spin-coatés, un signal miroir des deux énantiomères. Le « spin-coating » est une méthode de dépôt de films fins de manière uniforme sur des substrats plats. Pour cela la molécule à déposer est placée en solution puis déposée au centre d'un support plan tournant à grande vitesse. La force centrifuge va amener le liquide sur toute la surface du substrat de manière uniforme en formant un film fin (l'épaisseur dépend de la viscosité du liquide).

D'autres mesures ont été réalisées avec des films fins obtenus par sublimation pour étudier la forme quasi-plane et ses propriétés de CPL. Les mesures chiroptiques ne sont, cette fois-ci, pas images miroirs (voir Figure 16 c). On discerne cependant un changement de signe entre les deux émissions du composé.

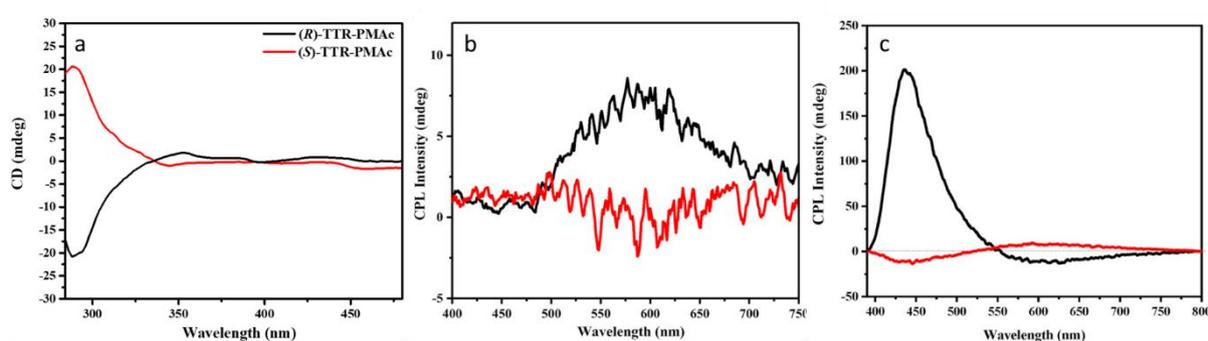


Figure 16 a) Spectres ECD mesurés dans le toluène b) Spectres CPL mesurés sur les films fins c) Spectres CPL mesurés sur la poudre sublimée<sup>43</sup>

Aucune valeur de  $g_{abs}$  ou de  $g_{lum}$  n'est donnée pour aucune émission. Enfin, malgré les résultats encourageants et une bi-émission intéressante, les auteurs n'ont pas élaboré de dispositifs OLED avec leurs composés.

Le **DPHN** et le **TTR-PMAc** sont les deux seuls exemples de CP-TADF SOM basés sur un carbone asymétrique comme source de chiralité. Pour le premier exemple, on peut voir que la valeur de  $g_{lum}$  est plutôt importante, néanmoins pour le **TTR-PMAc**, les valeurs de  $g_{lum}$  ne sont pas renseignées et les spectres correspondants aux mesures de CPL sont assez bruités (et non-symétriques dans le cas du film sublimé). Comme l'induction chirale ne se fait pas à l'état fondamental d'après le spectre ECD, il est possible que les signaux CPL obtenus relèvent d'assemblages chiraux des molécules sous forme de films induits par le centre chiral du donneur, mais aucune preuve de ce mécanisme n'a été apportée par les auteurs.

Les deux molécules, le **DPHN** et le **TTR-PMAc**, présentent bien des propriétés de fluorescence retardée. Cependant, la nécessité de séparation des énantiomères par HPLC chirale ainsi que l'absence d'application au sein d'une OLED sont des points limitants.

# CP-TADF basées sur la perturbation chirale d'un motif Binaphthyle

*(S)/(R)*-**1** : Pieters *et al.*<sup>44</sup>

En 2016, notre groupe a synthétisé un nouveau couple d'énantiomères possédant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée.

Contrairement aux exemples précédents, la synthèse des composés *(S)*-**1** et *(R)*-**1** est réalisée à partir de 1,1'-bi-2,2'-naphtol (abrégé BINOL) énantiopur commercial. Les deux énantiomères ont été synthétisés par un processus monotope séquentiel à température ambiante pour conduire à l'obtention de la molécule cible avec un rendement global de 83% et un excès énantiomérique identique à celui des *(R)*- et *(S)*-BINOL de départ (Schéma 12). La séquence débute par la désymétrisation du téréphtalonitrile **21** via une réaction de substitution nucléophile aromatique (SNAr), en présence de carbonate de potassium, permettant l'introduction du motif binaphthyle et se termine par l'incorporation des carbazoles :

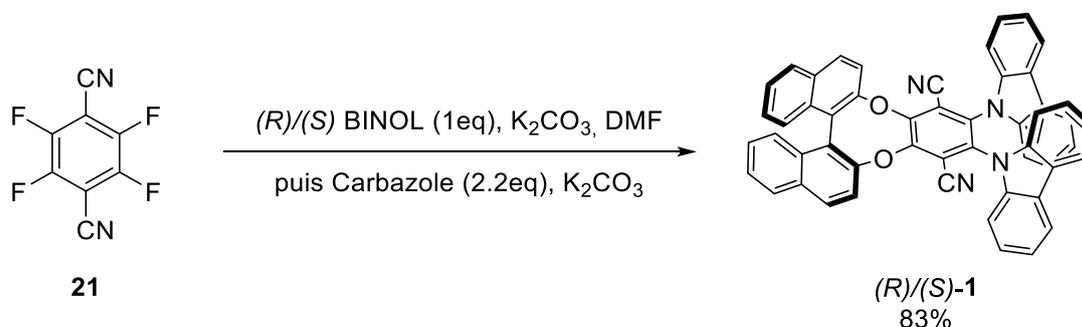


Schéma 12 Synthèse du *(R)/(S)*-**1**

Dans cet exemple, Pieters *et al.* démontrent grâce aux calculs théoriques que les orbitales frontières (HOMO et LUMO) à l'état fondamental sont localisées sur les carbazoles (pour la HOMO) et la partie téréphtalonitrile de la molécule (pour la LUMO). Ainsi, comme l'unité BINOL n'intervient pas dans le transfert de charge, pour les composés *(R)/(S)*-**1**, les propriétés chiroptiques potentielles seraient induites par ce dernier sur le système Donneur-Accepteur-Donneur en raison de leurs proximités relatives.

L'étude des propriétés photophysiques montre une bande d'absorbance de faible intensité centrée sur 420 nm correspondant au transfert de charge et deux autres de plus fortes intensités vers 330 nm et 290 nm attribuées aux parties de la molécule impliquant le BINOL et les carbazoles. La fluorescence des composés *(R)/(S)*-**1** montre une bande large d'émission dont la longueur d'onde d'émission maximum dépend du solvant, caractéristique d'un mécanisme de transfert de charge. Dans le toluène, le maximum de cette bande est atteint à 517 nm pour un rendement quantique de 28%. Ce dernier augmente à 53% dans le même solvant dégazé à l'argon ce qui est une première preuve de la présence de potentielles propriétés de TADF.

Des expériences de temps de vie de fluorescence ont permis de mettre en avant un déclin bi-exponentiel exalté dans les conditions dégazées avec une constante de temps de fluorescence retardée atteignant les 2,9  $\mu\text{s}$  (Figure 17).

<sup>44</sup> Feuillastre, S.; Pauton, M.; Gao, L.; Desmarchelier, A.; Riives, A. J.; Prim, D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Muller, G.; Clavier, G.; Pieters, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3990-3993.

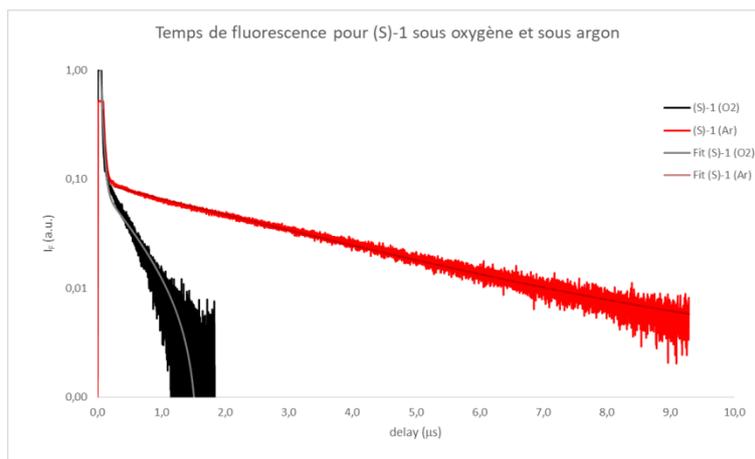


Figure 17 Temps de fluorescence pour le composé (*S*)-1 dans différentes conditions (en solution sous oxygène en rouge et dégazée sous argon en noir)

L'étude des propriétés chiroptiques montre, via l'ECD, l'efficacité de l'induction de chiralité du BINOL vers le chromophore actif notamment sur la bande correspondant au transfert de charge (bandes d'absorption situées entre 340 et 380 nm). Cette mesure permet de confirmer que l'induction de chiralité par perturbation chirale est effective. La pureté énantiomérique des deux composés a par ailleurs été confirmée par HPLC qui ne montre aucune érosion notable de l'excès énantiomérique durant la synthèse. Les mesures de CPL ont mis en avant une émission de lumière circulairement polarisée aux longueurs d'onde d'émission de fluorescence avec une valeur de  $g_{lum}$  de  $|1,3 \cdot 10^{-3}|$  mesurée à la longueur d'onde du maximum d'émission (voir Figure 18).<sup>45</sup>

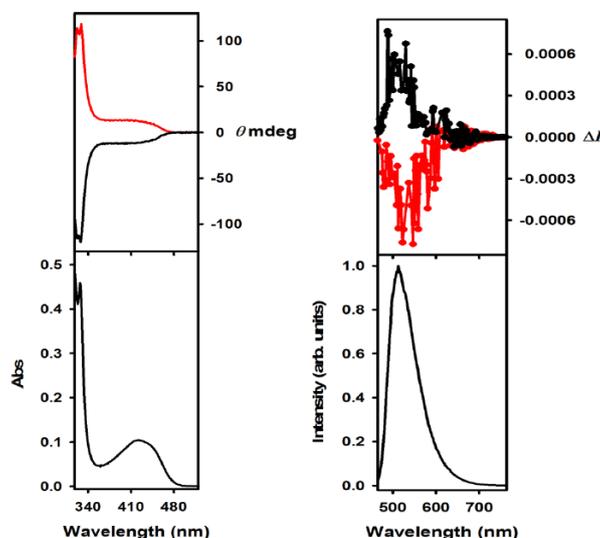


Figure 18 Spectres CD-UV (à gauche) et CPL-fluo (à droite) des énantiomères (*R*)-1 (en rouge) et (*S*)-1 (en noir)<sup>44</sup>

Après avoir montré la présence des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée, les auteurs ont utilisé les molécules (*S*)-1 et (*R*)-1 en tant que dopant (20% dans une matrice de mCP) dans une OLED. Cette dernière possède un spectre d'électroluminescence proche de celui de fluorescence dans le toluène et une valeur d'efficacité quantique (aussi abrégé EQE pour External Quantum Efficiency) atteignant 9% pour un dopage à 20% en masse en molécule 1. L'EQE est le rapport entre le nombre de photons émis par rapport au nombre de charges électroniques collectées. Néanmoins, aucune mesure de polarisation de

<sup>45</sup> Dans le cadre de cette thèse, une valeur de  $g_{lum}$  plus basse  $|0,4 \times 10^{-3}|$  pour ce composé a été remesurée sur des spectromètres CPL plus récents.

lumière émanant du dispositif n'a été effectuée. La conservation de l'excès énantiomérique de la molécule (*R*)-**1** après le processus de fabrication du dispositif par CVD a quant à elle été démontrée (HPLC chirale).

## **BN-CF, BN-CCB, BN-DCB et BN-AF : Tang *et al.***<sup>46</sup>

Le second exemple de molécules CP-TADF SOM s'appuyant sur le concept de perturbation chirale a été publié par Tang *et al.* en 2018. Dans cet article, le groupe chinois présente la synthèse, la caractérisation et la mise en application de 4 nouvelles molécules basées sur le même design moléculaire que celui décrit par notre groupe en 2016.<sup>44</sup> L'originalité repose ici sur la nature et le nombre de donneurs utilisés et sur la mise en évidence du phénomène de regain de fluorescence par agrégation (AIEE).

Les synthèses des différents composés présentés sont réalisées à partir du même intermédiaire de synthèse que celui utilisé par notre équipe en 2016 : une première SNAr du BINOL sur le tétrafluorophthalonitrile **21** permet d'obtenir le composé **Interm-1** énantio pur (Schéma 13). Ensuite, une seconde substitution nucléophile aromatique permet d'obtenir le composé **BN-CF**. A partir de ce dernier, une troisième SNAr, dans les mêmes conditions avec le 3,6-ditertbutylcarbazole permet d'obtenir le composé **BN-CCB** dont la particularité est de posséder deux donneurs différents. En utilisant les mêmes conditions présentées précédemment, mais avec un autre dérivé de carbazole, les auteurs ont synthétisé le composé **BN-DCB**. Enfin le dernier composé, le **BN-AF**, est synthétisé à partir du même intermédiaire Interm-1 en utilisant le *tert*-butylate de potassium comme base et la 9,10-dihydro-9,9-diméthylacridine comme nucléophile dans l'acétonitrile à 90 °C. Comme le présente le schéma ci-dessous, les rendements de synthèse sont bons pour le **BN-CF**, le **BN-CCB** et le **BN-DCB**, néanmoins, pour le **BN-AF** le rendement chute à 45%.

---

<sup>46</sup> Song, F.; Xu, Z.; Zhang, Q.; Zhao, Z.; Zhang, H.; Zhao, W.; Qiu, Z.; Qi, C.; Zhang, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z.; Qin, A.; Ma, D.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800051.

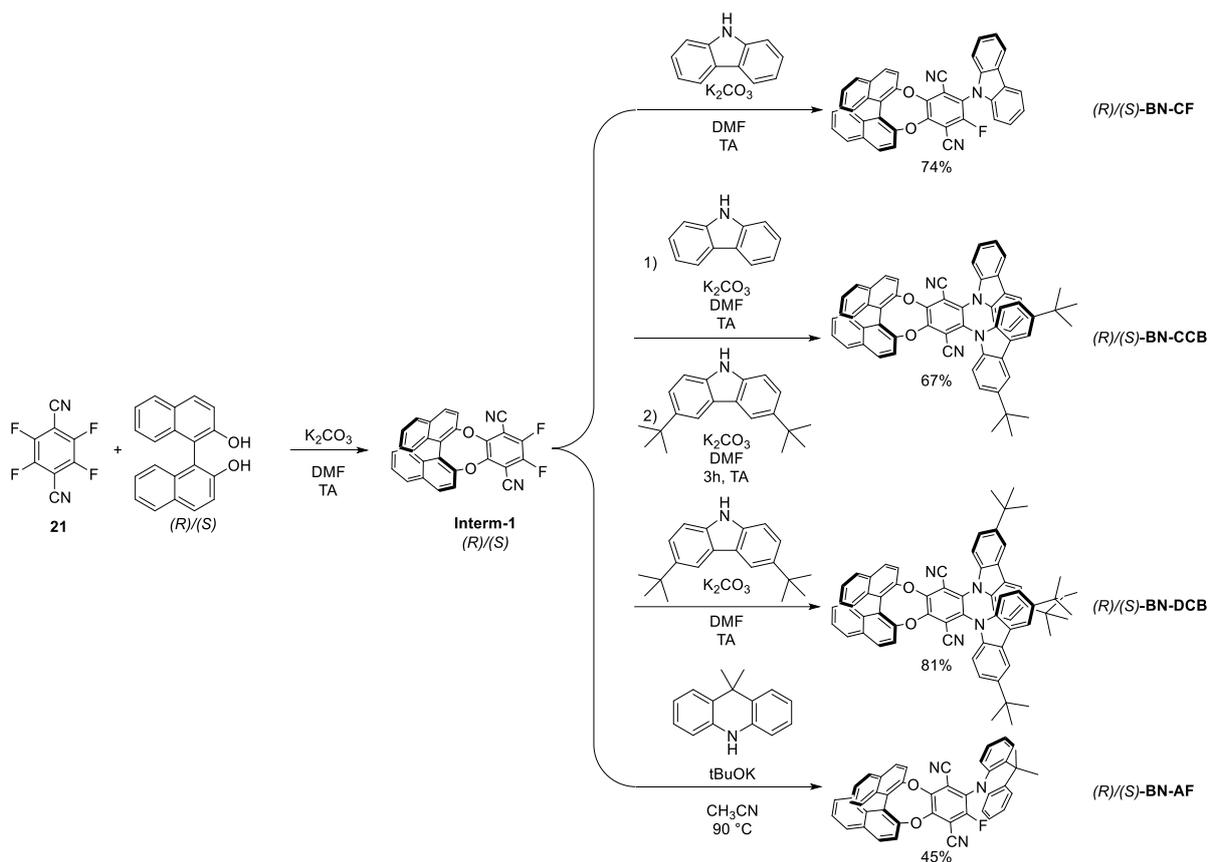


Schéma 13 Synthèses des composés **BN-CF**, **BN-CCB**, **BN-DCB** et **BN-AF**

Les spectres d'absorbance dans le toluène de tous les composés montrent le même type de transitions : on trouve une bande de transfert de charge de faible intensité centrée sur 400 nm, 420 nm, 440 nm et 450 nm pour les composés **BN-CF**, **BN-CCB**, **BN-DCB** et **BN-AF** respectivement ; puis une bande beaucoup plus importante vers 330 nm qui est attribuée à l'unité BINOL de chaque molécule. Les spectres de fluorescence présentent des spectres d'émission assez larges dont les maxima sont situés à 493 nm, 560 nm, 531 et 585 nm pour les composés **BN-CF**, **BN-CCB**, **BN-DCB** et **BN-AF** respectivement ; les rendements quantiques n'ont pas été mesurés dans le toluène, mais des rendements quantiques en films fins donnent des valeurs de 39%, 20%, 22% et 5% respectivement.

Ces valeurs montrent que, sur les propriétés photophysiques, le nombre de carbazoles présents sur l'unité donneuse d'électrons a une influence, mais les faibles différences entre **BN-CCB** et **BN-DCB** semblent montrer que la substitution des carbazoles en positions 3 et 6 n'influe que très peu sur les propriétés photophysiques.

Pour mettre en avant les propriétés de fluorescence retardée, des mesures de temps de vie de fluorescence ont été réalisées avec les composés en solution dans le toluène et en films fins. Pour celles en films fins, on remarque bien une décroissance bi-exponentielle du temps de vie de fluorescence caractéristique de la fluorescence retardée. De plus, cette dernière est dépendante de la température ce qui confirme bien l'émission de TADF.

Enfin, des expériences visant à mettre en avant les propriétés d'AIEE ont été réalisées sur tous les composés. En augmentant la proportion d'eau dans le tétrahydrofurane (THF), les auteurs ont montré que l'intensité de luminescence diminuait en passant de 0 à 60% d'eau (en volume) dans le THF, puis qu'un regain de fluorescence était observé au-delà, atteignant jusqu'à 12 fois la valeur initiale (à 0% d'eau), dans le cas du **BN-AF** (voir Figure 19).

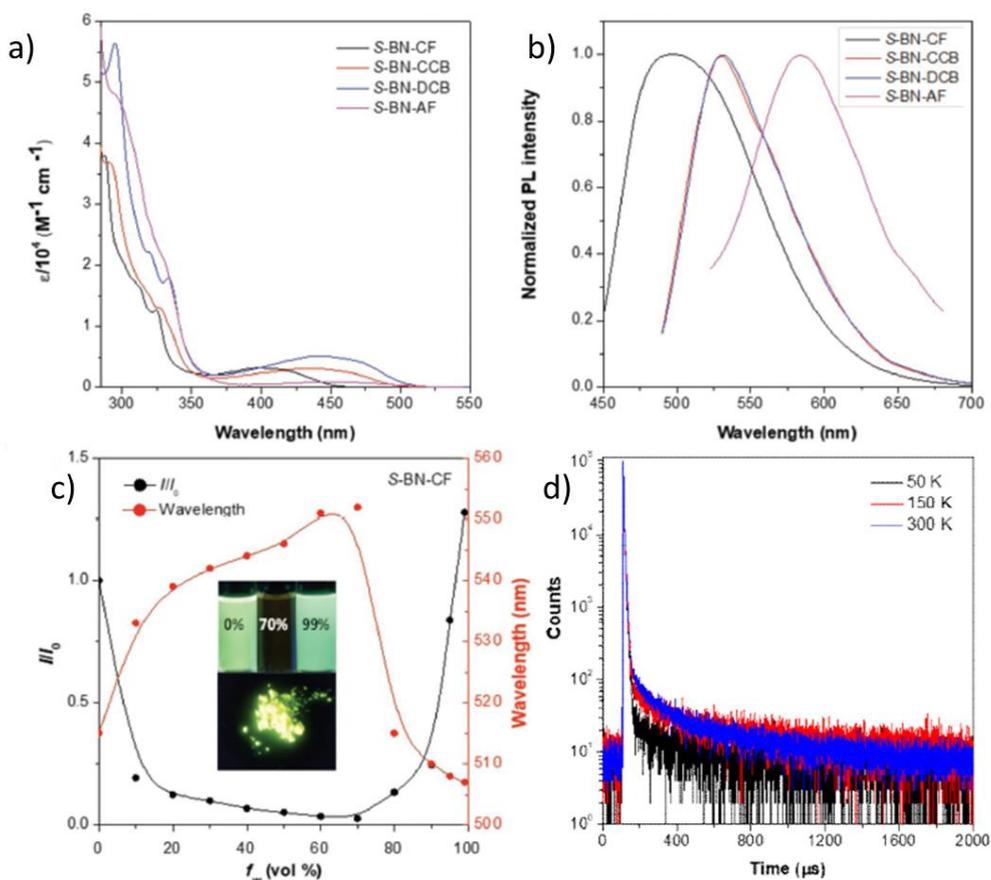


Figure 19 a) Spectres d'absorption de **BN-CF**, **BN-CCB**, **BN-DCB** et **BN-AF** dans le toluène b) Spectres de fluorescence de **BN-CF**, **BN-CCB**, **BN-DCB** et **BN-AF** dans le toluène c) Spectres de photoluminescence de **BN-CF** dans un mélange THF/eau ( $f_w$  : fraction volumique d'eau), en noir l'intensité relative de luminescence par rapport à  $f_w=0$ , en rouge la variation du maximum de fluorescence. Au centre des photos de **BN-CF** en solution à  $f_w=0$ ,  $f_w=0,7$  et  $f_w=0,99$  et de la poudre de **BN-CF** sous irradiation UV d) Déclin de temps de vie de fluorescence pour **BN-CF** mis en forme en dans un film dopé (10% en masse dans du mCP) à différentes températures<sup>46</sup>

L'investigation des propriétés chiroptiques a amené le groupe de Tang à l'obtention d'impressionnants résultats. En effet, les spectres de dichroïsme circulaire en solution dans le toluène pour tous les composés montrent des images miroirs avec un signal non nul au niveau de la bande de transfert de charge. Les  $g_{abs}$  ont été mesurés aux maxima de ces transitions et sont de  $|0,76 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-CF** (à 405 nm, moyenne pour les deux énantiomères),  $|0,46 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-CCB** (à 436 nm, moyenne pour les deux énantiomères),  $|0,46 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-DCB** (à 440 nm, moyenne pour les deux énantiomères) et  $|0,24 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-AF** (à 450 nm, moyenne pour les deux énantiomères). Par ailleurs, les mesures des spectres ECD en films fins présentent des transitions comparables à celles en solution. Toutefois les valeurs de  $g_{abs}$  sont bien supérieures :  $|1,69 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-CF** (à 405 nm, moyenne pour les deux énantiomères),  $|1,64 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-CCB** (à 436 nm, moyenne pour les deux énantiomères),  $|1,68 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-DCB** (à 440 nm, moyenne pour les deux énantiomères) et  $|1,62 \cdot 10^{-3}|$  pour **BN-AF** (à 450 nm, moyenne pour les deux énantiomères). Les valeurs de  $g_{abs}$  sont donc multipliées par un facteur compris entre 2 et 6 en fonction du composé. Les auteurs attribuent cette exaltation aux propriétés AIEE des molécules. En effet, selon eux, les molécules sous forme de films fins auraient tendance à s'agréger et à former des agrégats chiraux lors de la formation du dépôt chimique en phase vapeur (souvent abrégé CVD pour Chemical Vapor Deposition) alors qu'en solution elles seraient sous forme isolée. Toutefois aucune caractérisation de ces agrégats chiraux n'a été réalisée.

De la même manière que pour l'ECD, les mesures de CPL montrent également une image miroir pour tous les couples d'énantiomères. Les valeurs de  $g_{lum}$  en solution sont comparables à celles du groupe de Pieters<sup>44</sup> en solution, pour les composés **BN-CF** ( $|1,1 \cdot 10^{-3}|$ ), **BN-CCB** ( $|1,2 \cdot 10^{-3}|$ ) et **BN-DCB** ( $|0,8 \cdot 10^{-3}|$ ).<sup>47</sup> Toutefois pour **BN-AF**, les valeurs de  $g_{lum}$  sont un peu plus faibles, ( $|0,6 \cdot 10^{-3}|$ ). Ici aussi, les auteurs observent une exaltation des  $g_{lum}$  pour les dépôts réalisés en films fins, avec cette fois-ci des facteurs multiplicatifs allant de 30 à 38, selon les composés, par rapport aux mesures en solution (voir Figure 20). La même justification que pour l'exaltation en ECD est mise en avant, mais ici non plus, aucune caractérisation des agrégats chiraux n'a été réalisée. Il est important de noter que toutes ces mesures (en film et en solution) ont été réalisées sur des appareils commerciaux et que lorsque l'on regarde avec précision certains spectres, on remarque des irrégularités.

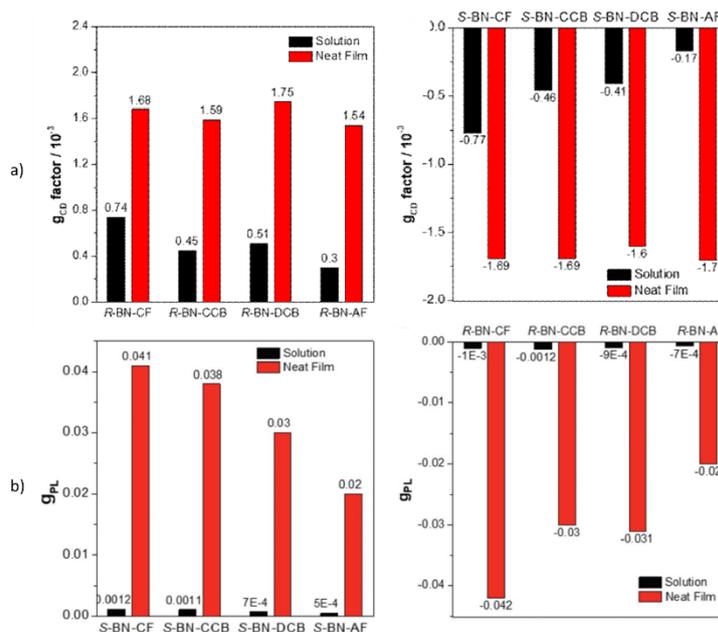


Figure 20 a) Valeurs de  $g_{abs}$  pour les composés synthétisés par Tang *et al.* en solution (noir) et en film fin (rouge) b) Valeurs de  $g_{lum}$  pour les composés synthétisés par Tang *et al.* en solution (noir) et en film fin (rouge)<sup>46</sup>

Enfin pour terminer l'étude, le groupe de Tang a cherché à appliquer ses molécules dans des OLEDs. Deux types de couches émettrices ont été réalisés : les premières avec leurs composés en tant que dopants (10% en masse de chaque composé dans une matrice de mCP), les secondes avec leurs composés non dopés, c'est-à-dire une couche pure de molécule CP-TADF (les propriétés d'AIEE le permettant). Les spectres d'électroluminescence sont comparables à ceux obtenus en solution dans le toluène, mais les EQE sont plus faibles pour les OLEDs avec les couches pures de molécules CP-TADF. Par ailleurs, les EQE obtenus pour les OLEDs dopées et non dopées sont compris entre 1,7% et 9,3% en fonction du composé. Ainsi, la valeur pour le composé (*S*)-**BN-CF** présentant un EQE de 9,3% était (à la date de publication) la plus haute valeur d'EQE jamais reportée pour une CP-OLED.

Etonnamment, pour mesurer l'activité chiroptique des CP-OLEDs, l'équipe de Tang n'a pas utilisé la même méthode que pour ses films fins ou ses solutions. En effet, plutôt que d'utiliser l'appareil commercial (CPL-300 JASCO), ils ont collaboré avec le professeur M.J. Fuchter qui a collecté le signal CPL de l'OLED grâce à un montage expérimental composé d'une lame quart d'onde et d'un polariseur permettant de récupérer un signal linéairement polarisé en sortie du dispositif.<sup>41</sup> Les mesures de  $g_{EL}$  obtenues donnent des valeurs très hautes (jusqu'à  $|0,091|$ ) et, en fonction de la composition de la couche émettrice (dopé ou film pur), une augmentation est notable avec

<sup>47</sup> Au laboratoire, cette molécule a été synthétisée et caractérisée avant la publication du groupe de Tang, la valeur de  $g_{lum}$  mesurée par notre groupe sur un spectromètre CPL plus récent est inférieure à  $|0,3 \cdot 10^{-3}|$

l'utilisation de couches pures attribuée, ici également, à la formation d'agrégats chiraux (Figure 21).

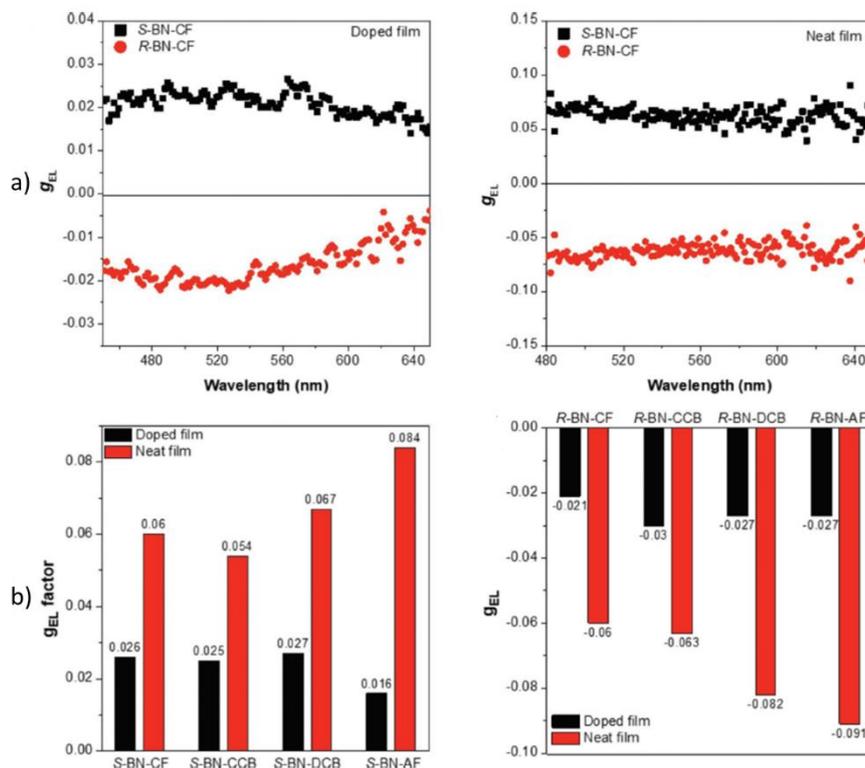


Figure 21 a)  $g_{EL}$  en fonction de la longueur d'onde pour chaque énantiomère pour les OLEDs dopées à gauche et en films purs à droite b) Valeurs de  $g_{EL}$  obtenues en fonction du composé et de sa mise en forme dans l'OLED (noir OLEDs dopées, rouge film pur)<sup>46</sup>

Avec cette étude, Tang *et al.* ont réalisés une nouvelle famille de molécules basées sur le même design que celui proposé par Pieters.<sup>44</sup> Les propriétés optiques et chiroptiques en solutions diluées sont semblables à celles présentées en 2016,<sup>44</sup> toutefois les propriétés d'AIEE de ces composés leur permettent de former des agrégats avec des propriétés chiroptiques grandement améliorées. De plus, cet exemple est le premier à mesurer des  $g_{EL}$  sur des dispositifs OLEDs avec des molécules CP-TADF.

## OBN-Cz : Zheng *et al.*<sup>48</sup>

Courant 2019, l'équipe de You-Xuan Zheng a publié un article montrant une nouvelle molécule basée sur le même design moléculaire que celui présenté par Pieters *et al.*<sup>44</sup> et repris par le groupe de Tang.<sup>46</sup> La nouveauté vient cette fois-ci de l'unité chirale utilisée.

Le **OBN-Cz** étant similaire au (*R*)/(*S*)-**1**, la synthèse est très proche. Les principales différences résident dans le nombre d'équivalents de carbazoles utilisé et l'unité chirale : ici du 5,5,6,6,7,7,8,8-octahydro-1,1-bi-2-naphthol (abrégié **OBN**) énantiopur à la place du BINOL comme le montre le Schéma 14 :

<sup>48</sup> Wu, Z.-G.; Han, H.-B.; Yan, Z.-P.; Luo, X.-F.; Wang, Y.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900524.

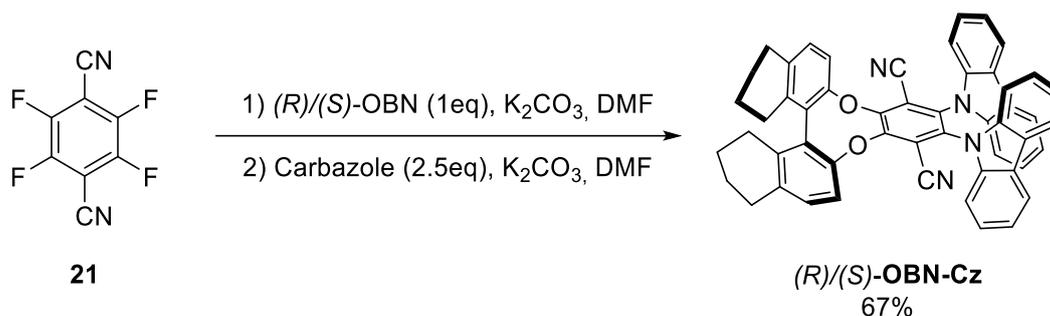


Schéma 14 Synthèse du *(R)/(S)*-OBN-Cz

On peut également remarquer qu'ici, la synthèse n'est pas réalisée via un procédé monotope mais réalisée en deux étapes, l'intermédiaire de synthèse étant isolé. Toutefois les rendements de synthèse restent bons.

L'étude des propriétés photophysiques permet la mise en avant de deux bandes d'absorption. Une première de faible intensité centrée sur 419 nm attribuée au transfert de charge entre la partie donneuse et acceptrice d'électrons de la molécule, et une autre de plus forte intensité vers 328 nm, cette fois-ci attribuée aux transitions présentes au niveau des carbazoles et de l'unité chirale. D'autre part, en étudiant le spectre de fluorescence, on observe un changement de longueur d'onde d'émission en fonction du solvant utilisé (propriété de solvatochromisme), ce qui est caractéristique d'une fluorescence à transfert de charge ; son maximum étant atteint à 503 nm dans le toluène. Le rendement quantique de fluorescence n'est que de 18% dans une solution de toluène saturée en oxygène, néanmoins il augmente à 58% une fois cette solution dégazée avec de l'azote, indiquant l'implication d'états triplets influant sur la désexcitation depuis  $S_1$ . La présence de fluorescence retardée est confirmée par l'observation de déclin bi-exponentiels caractéristiques à la fois en solution mais également en films fins purs ou dopés (voir Figure 22). Par ailleurs, les rendements quantiques de fluorescence se trouvent exaltés sous forme de film atteignant 81% pour les films dopés (10% en masse d'OBN-Cz dans une matrice de 2,6-bis(3-(carbazol-9-yl)phényl)pyridine abrégé 26DCzPPy) et 92% en film pur. Malgré la confirmation du caractère AIEE de ce composé, les auteurs supposent que cette augmentation des rendements quantiques en film est due à une suppression des collisions inter et intramoléculaires, mais aussi grâce à la structure particulière conférée par l'unité OBN au squelette de la molécule qui favoriserait l'alignement des dipôles lors de la fabrication des films par CVD.

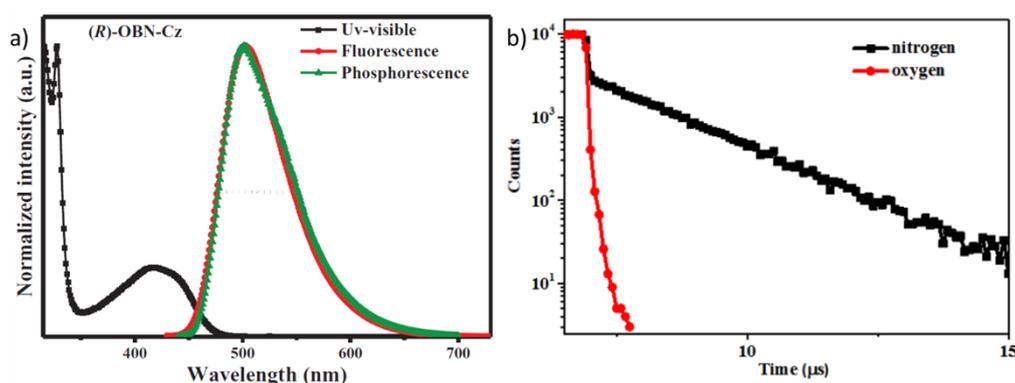


Figure 22 a) Spectres d'absorbance, de fluorescence et de phosphorescence de *(R)*-OBN-Cz b) Déclin du temps de vie de fluorescence de *(R)*-OBN-Cz en solution saturée en azote (noir) ou en oxygène (rouge)<sup>48</sup>

Au vu de la similarité des structures entre *(R)/(S)*-1 et OBN-Cz, il était probable que les spectres de dichroïsme circulaire soient également similaires. On retrouve dans ce cas un spectre où les courbes des deux énantiomères sont des images miroirs l'une de l'autre et également la perturbation de l'unité chirale sur le système donneur-accepteur grâce au signal ECD non-nul au

niveau de la bande de transfert de charge. De la même manière, les signaux CPL dans le toluène et en films fins (dopés ou purs) des deux énantiomères sont images miroirs ce qui confirme que la perturbation chirale a bien lieu même à l'état excité (voir Figure 23). Cependant, il est intéressant de remarquer que, comme pour les molécules de Tang *et al.*, une augmentation significative de  $g_{lum}$  est observable entre la solution et les films fins. En effet, pour la solution, les auteurs mesurent un  $g_{lum}$  de  $|0,51.10^{-3}|$ , alors qu'en film fin pur ils obtiennent  $|2,07.10^{-3}|$  et en film dopé  $|1,77.10^{-3}|$  (les valeurs sont des moyennes sur les deux énantiomères). Les valeurs de  $g_{lum}$  se trouvent multipliées par des facteurs proches de 4 sans qu'aucune hypothèse quant à ces exaltations ne soit mise en avant par les auteurs.

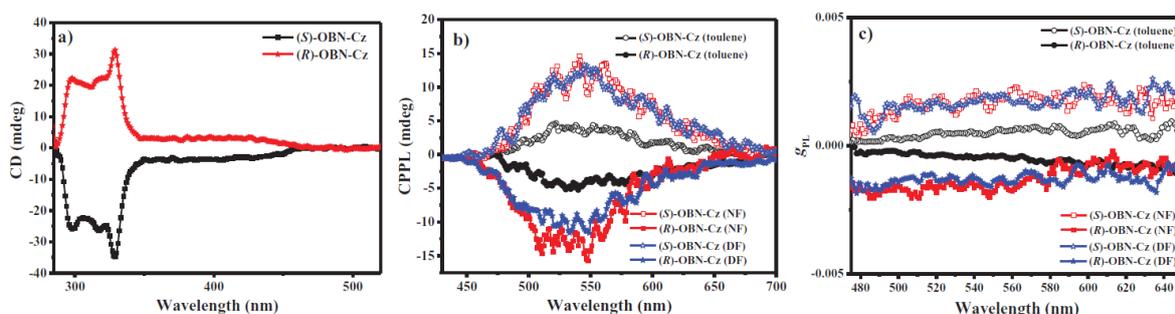


Figure 23 a) Dichroïsme circulaire de  $(R)/(S)$ -OBN-Cz en solution b) Spectres CPL de  $(R)/(S)$ -OBN-Cz en solution (noir), en films fins purs (rouge) et en films fins dopés (bleu) c) valeurs de  $g_{lum}$  de  $(R)/(S)$ -OBN-Cz en solution (noir), en films fins purs (rouge) et en films fins dopés (bleu)<sup>48</sup>

On remarque ici que les valeurs de  $g_{lum}$  en solution semblent bien moins importantes que les exemples présentés par Pieters et Tang (quasiment 2 fois plus faibles), alors que le design moléculaire est le même et que la seule différence est l'unité chirale.<sup>49</sup>

Toutefois, avec ces résultats très encourageants, le groupe de Zheng a appliqué ces deux énantiomères dans des OLEDs, à la fois en tant que dopants (10% en masse dans une matrice de 2,6-CzPPy), mais aussi directement en tant que matrice. Comme pour les exemples décrits par Tang *et al.*, le meilleur EQE, s'élevant à 33%, est obtenu avec la molécule CP-TADF utilisée en tant que dopant alors que celui où la molécule CP-TADF est utilisée en tant que couche émettrice pure n'atteint que 14%. Toutefois, dans les deux cas le spectre d'électroluminescence est proche des spectres de fluorescence des composés en solution ou dans les films fins (purs et dopés).

Par ailleurs, les auteurs mettent en avant une faible diminution de l'efficacité lorsque l'OLED est soumise à un fort courant, une limitation souvent rencontrée dans les OLEDs<sup>50</sup>. Plusieurs raisons sont mises en avant par les auteurs : la faible valeur de  $\Delta E_{ST}$ , le temps de fluorescence retardée relativement court, l'encombrement stérique induit par le BINOL réduit qui limite l'annihilation triplet-triplet au sein du matériaux, le faible recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission du composé et les hauts rendements quantiques.

Des mesures d'émission de lumière circulairement polarisée des diodes ont ensuite été réalisées. Contrairement aux exemples de Tang, les mesures ont été réalisées sur le même appareil que celles sur les films fins et en solution. Les valeurs de  $g_{EL}$  sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les films, atteignant  $|2,31.10^{-3}|$  pour les OLEDs où les molécules CP-TADF sont utilisées en couche pure et  $|2,12.10^{-3}|$  pour celles où elles sont utilisées en tant que dopant. Aucune exaltation du  $g_{EL}$  n'a été observée par rapport au  $g_{lum}$  en films contrairement aux exemples de Tang.

Cet exemple est très intéressant, notamment pour l'application en OLED. En effet, malgré la faible différence d'un point de vue moléculaire par rapport aux exemples précédents, l'utilisation du

<sup>49</sup> Dans le cadre de cette thèse, les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées pour les composés  $(R)/(S)$ -1 sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans l'article de Zheng *et al.*

<sup>50</sup> Murawski, C.; Leo, K.; Gather, M. C. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801-6827.

BINOL réduit permet d'obtenir des OLEDs beaucoup plus performantes, bien que l'architecture ne soit pas exactement la même.

## OBN-DPA : Zheng *et al.*<sup>51</sup>

Peu de temps après leur premier article, Zheng *et al.* ont publié une autre communication basée sur leurs travaux précédents. En effet, ici aussi, le même design moléculaire que celui proposé par notre groupe a été utilisé, toutefois, comme pour l'exemple précédent, les différences viennent d'une part de l'utilisation du BINOL réduit comme unité chirale, et d'autre part de l'utilisation de diphénylaminés à la place des carbazoles.

Ainsi la synthèse est très proche du **OBN-Cz**, cependant l'utilisation d'une base plus forte, ici l'hydrure de sodium, est nécessaire pour déprotoner les diphénylaminés afin de réaliser des SNAr sur le téréphtalonitrile déjà substitué par un BINOL réduit. La synthèse de ce composé est présenté en Schéma 15 :

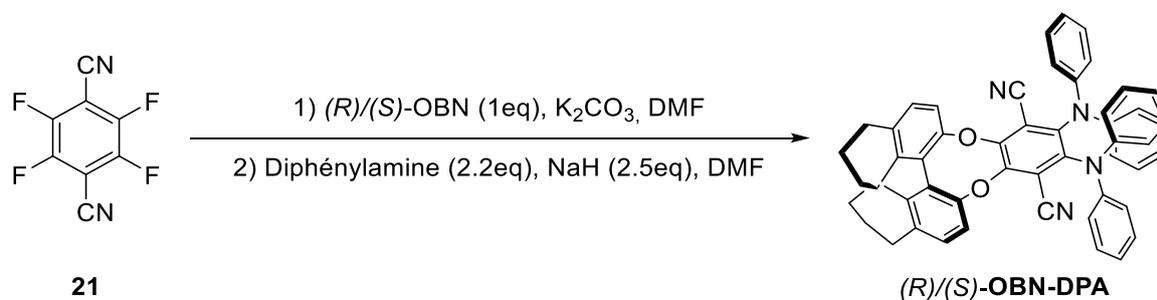


Schéma 15 Synthèse du (R)/(S)-**OBN-DPA** (aucune information n'est renseignée sur le rendement dans la publication)<sup>51</sup>

Au vu de la structure très proche de l'**OBN-DPA** par rapport à l'**OBN-Cz**, les propriétés photophysiques attendues devraient être là encore proches. Cela se vérifie expérimentalement ; en effet le spectre d'absorption de l'**OBN-DPA** dans le toluène présente une bande de faible intensité, correspondant au transfert de charge, centrée sur 460 nm et une autre plus intense vers 325 nm. Comme pour l'exemple précédent, cette dernière est attribuée aux transitions électroniques du BINOL réduit et des unités diphénylaminés. Le spectre de fluorescence dans le toluène présente une bande unique et assez large, caractéristique du transfert de charge, centrée sur 538 nm (voir Figure 24). En réalisant des mesures de luminescence à basse température, les auteurs ont également pu obtenir un spectre de phosphorescence, ce qui leur a permis de calculer le  $\Delta E_{ST}$  expérimental, qui est égal à 0,09 eV. Cette valeur est compatible avec l'émission de fluorescence retardée, c'est pourquoi des mesures de temps de vie de fluorescence en films fins purs et dopés (10% en masse de l'**OBN-DPA** dans une matrice de 2,6-DCzPPy) ont été réalisées révélant une décroissance bi-exponentielle caractéristique de la TADF. D'autre part, l'évaluation des rendements quantiques sur les films fins (dopés et purs) révèle de très bons rendements quantiques atteignant 85% pour les films dopés et 79% pour les films purs. Comme son analogue avec les unités carbazoles, l'**OBN-DPA** présente des propriétés d'AIEE, mises en évidence par une exaltation de la fluorescence à l'état agrégé (dans une solution THF-eau).

<sup>51</sup> Wu, Z.-G.; Yan, Z.-P.; Luo, X.-F.; Yuan, L.; Liang, W.-Q.; Wang, Y.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7045-7052.

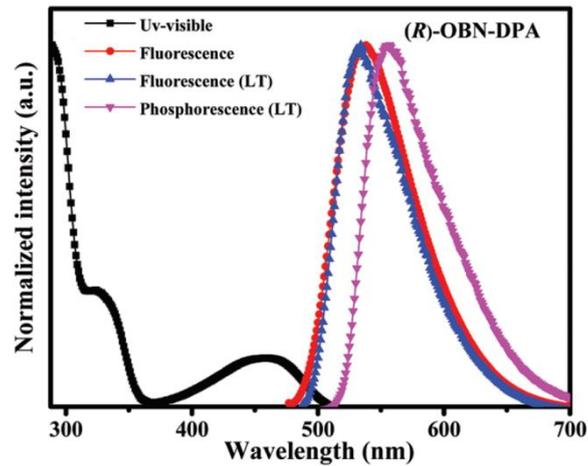


Figure 24 Spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence d'**OBN-DPA** (LT : low temperature)<sup>51</sup>

Avec ces résultats encourageants, les auteurs ont cherché à mesurer les propriétés chiroptiques. Les spectres de dichroïsme circulaire présentent des images miroirs pour les deux énantiomères. Toutefois, on peut observer sur ces derniers de légères différences par rapport à ceux de l'**OBN-Cz**. En effet, comme la bande d'absorption correspondant au transfert de charge est légèrement décalée par rapport aux autres transitions électroniques observables sur le spectre d'absorbance dans le cas de l'**OBN-DPA**, on observe un retour à la ligne de base sur les spectres ECD vers 375 nm. Par ailleurs, comme dans les exemples précédents, on retrouve l'induction de chiralité via la perturbation chirale de l'unité BINOL réduit vers le système donneur-accepteur à l'état fondamental grâce à l'ECD.

La perturbation chirale est aussi efficace à l'état excité ; en effet les spectres CPL montrent des signaux non-nuls et miroirs à la fois en solution dans le toluène, mais aussi en films fins purs (voir Figure 25). Cependant, les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées dans ces différentes conditions sont du même ordre de grandeur :  $|1,82 \cdot 10^{-3}|$  pour la solution et  $|2,24 \cdot 10^{-3}|$  pour les films fins purs. Contrairement à l'**OBN-Cz**, on ne retrouve pas d'augmentation significative du  $g_{lum}$  entre les valeurs mesurées en solution et en films. Toutefois les valeurs de  $g_{lum}$  en films fins sont comparables entre l'**OBN-DPA** et l'**OBN-Cz**.

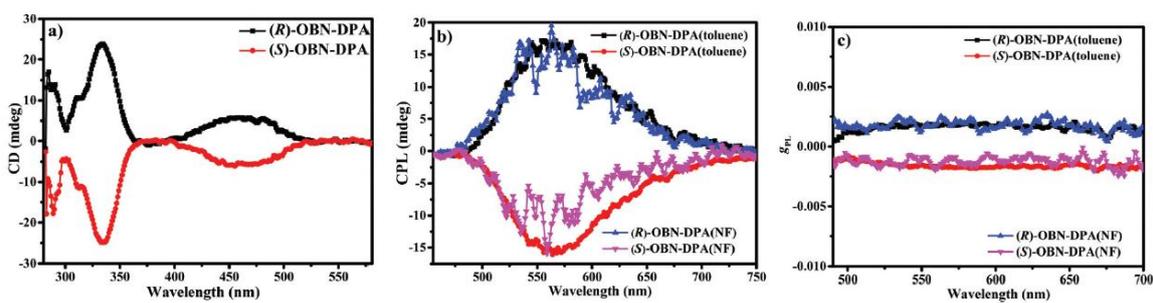


Figure 25 a) Spectres ECD pour **OBN-DPA** b) Spectres CPL en solution et en film fin pur pour **OBN-DPA** c) Spectres  $g_{lum}$  en solution et en film fin pur pour **OBN-DPA**<sup>51</sup>

L'application dans des OLEDs de l'**OBN-DPA** donne des EQE bien moins importants que son analogue avec des carbazoles. En effet, les diodes avec une couche émettrice où la molécule CP-TADF est utilisée en tant que dopant ne montre des EQE avoisinant 12% et seulement 6% pour celles avec une couche d'**OBN-DPA** pure. Les mesures de  $g_{EL}$  sont semblables à celles obtenues dans les films et atteignent  $|2,55 \cdot 10^{-3}|$  pour les OLEDs non dopées et  $|2,05 \cdot 10^{-3}|$  pour les OLEDs dopées.

Avec cet exemple, le groupe de Zheng montre la robustesse de l'utilisation d'un BINOL réduit. Néanmoins, par rapport à l'**OBN-Cz**, les performances des OLEDs sont légèrement en deçà malgré des propriétés chiroptiques équivalentes.

## CPDCz et CPDCB : Zheng et Huang<sup>52</sup>

En octobre 2019, un article a été publié par des scientifiques chinois utilisant la perturbation chirale du BINOL sur un motif donneur-accepteur TADF afin d'obtenir une molécule CP-TADF. Ici, le design moléculaire reste le même que celui utilisé par Pieters *et al.*,<sup>44</sup> néanmoins le motif accepteur diffère. En effet, contrairement aux exemples précédents, les auteurs ont choisi un motif 4-cyanopyridine comme motif accepteur sur lequel viennent se greffer le BINOL et des carbazoles.

D'une manière surprenante, la synthèse des composés **CPDCz** et **CPDCB** est réalisée en une seule étape. Le BINOL énantio pur est mis en solution avec un dérivé de 4-cyanopyridine fluoré **22** et le carbazole correspondant (carbazole ou 3,6-ditertbutylcarbazole) en conditions basiques dans le DMF comme le montre leSchéma 16 :

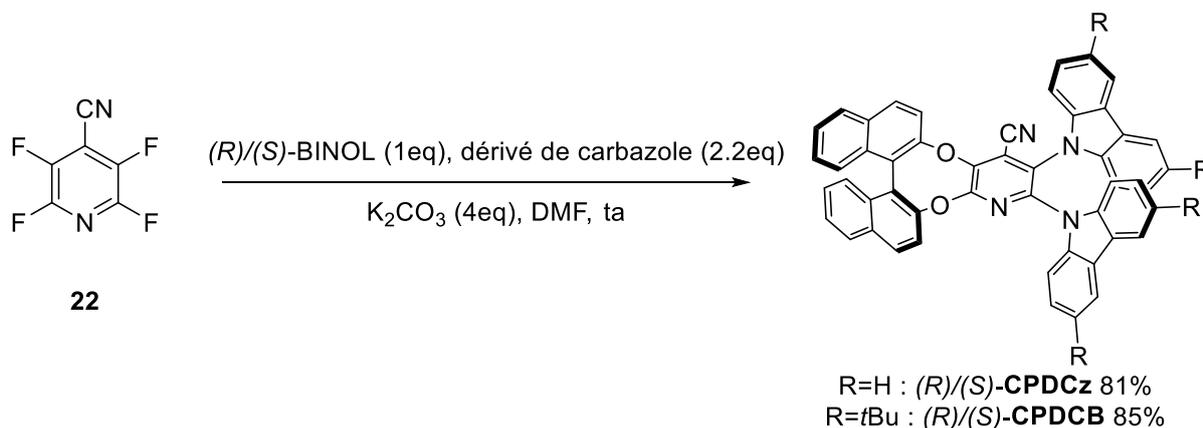


Schéma 16 Synthèse du **CPDCz** et du **CPDCB**<sup>52</sup>

Les spectres d'absorbance et de fluorescence ont été réalisés dans le THF. L'absorbance montre deux bandes principales : la première, intense, est centrée sur 320 nm et est attribuée à la transition du BINOL et des dérivés de carbazoles, la seconde est de plus faible intensité et est centrée aux alentours de 400 nm pour les deux composés. Selon les auteurs, elle correspond au transfert de charge intramoléculaire entre la partie acceptrice d'électrons et les parties donneuses d'électrons de la molécule. Il est intéressant de noter que le groupe chinois a également réalisé des dépôts par CVD et via spin-coating et a comparé les propriétés photophysiques de ces derniers entre eux et aussi avec les résultats en solution. Ainsi, ils remarquent pour les spectres d'absorbance peu de différence au niveau des longueurs d'ondes, alors que l'intensité de la bande de transfert de charge augmente pour les films fins. Ce phénomène est probablement dû, selon les auteurs, à la structure tordue de la molécule (à cause du BINOL), et aux conformations spatiales privilégiées à l'état solide. Les spectres de fluorescence des deux composés en solution sont centrés sur 505 nm, mais décalés l'un par rapport à l'autre d'environ 20 nm. Toutefois sous forme de films, cette différence est moins notable. Par ailleurs, des expériences à basse température ont permis d'obtenir le spectre de phosphorescence et d'évaluer le  $\Delta E_{ST}$  expérimental à 0,08 eV, mais également d'observer un déclin bi-exponentiel démontrant la présence de fluorescence retardée.

<sup>52</sup> Sun, S.; Wang, J.; Chen, L.; Chen, R.; Jin, J.; Chen, C.; Chen, S.; Xie, G.; Zheng, C.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14511-14516.

Après avoir étudié les propriétés photophysiques, les auteurs se sont tournés vers l'étude des propriétés chiroptiques. L'ECD en solution ne montre pas d'induction de chiralité par perturbation du BINOL sur le motif donneur-accepteur pour la molécule **CPDCz** alors que pour son analogue **CPDCB** on remarque un signal non nul au niveau de la bande de transfert de charge. Toutefois, en films fins, les deux composés présentent une perturbation chirale au niveau de la bande de transfert de charge. Les analyses CPL montrent des signaux images miroirs entre les énantiomères à la fois en solution, mais aussi en films fins. Les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées en solutions atteignent  $|3,2 \cdot 10^{-4}|$  pour le **CPDCz** et  $|2,7 \cdot 10^{-4}|$  pour **CPDCB**. En films fins des valeurs légèrement plus élevées ont été mesurées :  $|3,6 \cdot 10^{-4}|$  pour **CPDCz** et  $|4,9 \cdot 10^{-4}|$  pour **CPDCB**. Cette amplification viendrait, selon les auteurs, d'une formation d'agrégats chiraux dans les films spin-coatés.

A partir de ces résultats, les chercheurs ont souhaité réaliser des OLEDs de deux manières différentes : la première selon une voie « classique », c'est-à-dire par CVD, et une seconde par voie liquide, c'est-à-dire en déposant la couche émettrice (contenant la molécule CP-TADF) par spin-coating à partir d'une solution. Avec ces exemples, le groupe de Zheng et Huang sont les premiers à mettre en œuvre des CP-OLEDs par voie liquide.

Ainsi, en utilisant leurs molécules CP-TADF en tant que dopant (10% en masse dans une matrice de mCP), les OLEDs atteignent des maxima d'EQE de 8,4% et 10% pour le **CPDCz** par CVD et par voie liquide ; 12% et 11% sont les valeurs pour le **CPDCB** par CVD et voie liquide.

Les mesures d'émission de lumière circulairement polarisée des OLEDs conduisent à un résultat surprenant : les OLEDs fabriquées par voie liquide présentent un  $g_{EL}$  beaucoup plus important que celles fabriquées par CVD comme le montre la Figure 26 :

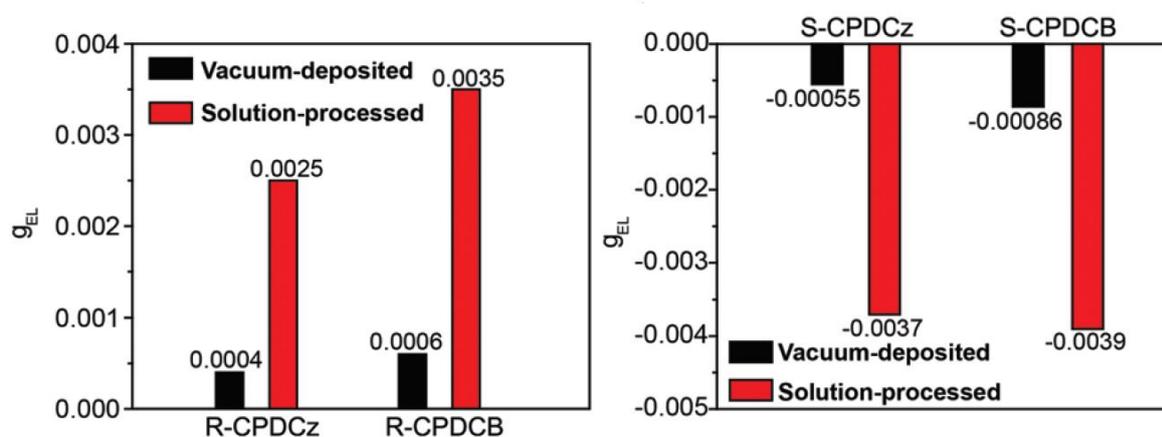


Figure 26 Valeurs de  $g_{EL}$  en fonction de la méthode de dépôt de la couche émettrice<sup>52</sup>

On remarque une amplification d'un facteur presque égal à 7 entre les deux manières de réaliser la couche émettrice. Selon les auteurs, cette amplification est attribuable à l'orientation des molécules CP-TADF induites par le spin-coating de la couche émettrice.

Avec ces exemples de molécules CP-TADF, l'utilisation d'un autre donneur, ici le 4-cyanopyridine, montre la robustesse au niveau de l'induction de chiralité du design moléculaire de Pieters *et al.*<sup>44</sup>

Par ailleurs, la voie liquide, beaucoup moins coûteuse à mettre en œuvre pour des applications à grande échelle semble exalter les propriétés chiroptiques des molécules, sans pour autant perdre en performances optiques de l'OLED.

Cet exemple termine la partie concernant les molécules basées sur une perturbation chirale d'un dérivé de BINOL vers un chromophore actif. Avec ces exemples on peut voir que, quels que soit les travaux présentés, le design moléculaire reste le même. Néanmoins les propriétés optiques et

chiroptiques varient. Il est toutefois assez intrigant que certains exemples présentent une amplification des activités chiroptiques une fois la molécule CP-TADF disposée en film fins ou dans les dispositifs OLEDs. Au vu de la difficulté de mesurer des signaux CPL sans artefact, il est possible que certains résultats présentés comme des amplifications dues aux propriétés d'AIEE ne soient en réalité que des mesures d'aberrations optiques. Des études complémentaires afin de caractériser entièrement les couches minces formées sont nécessaires afin de pouvoir affirmer que ces amplifications viennent des structures utilisées.

## CP-TADF basées sur le 1,2-diaminocyclohexane

### (+)/(-)-CAI-Cz : Chen<sup>53</sup>

Au début de l'année 2018, un nouveau design moléculaire de molécules CP-TADF a été rapporté par le groupe de Chen. Il se base d'une part sur un synthon TADF précédemment développé par leur équipe,<sup>54</sup> et d'autre part sur l'utilisation de la 1,2-diaminocyclohexane chirale.

La synthèse du **CAI-Cz** comporte deux étapes. La première consiste en la formation du diptalimide **CAI-F** en conditions acides grâce à la (+)-(*S,S*)-1,2-diaminocyclohexane ou la (-)-(*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane et l'anhydride 4,5-difluorophtalique **23**. La seconde étape est une substitution nucléophile aromatique du carbazole en condition basique sur l'intermédiaire chiral **CAI-F**. Les composés **CAI-Cz** énantiopurs sont obtenus avec un rendement de synthèse de 40% comme le montre le Schéma 17 :

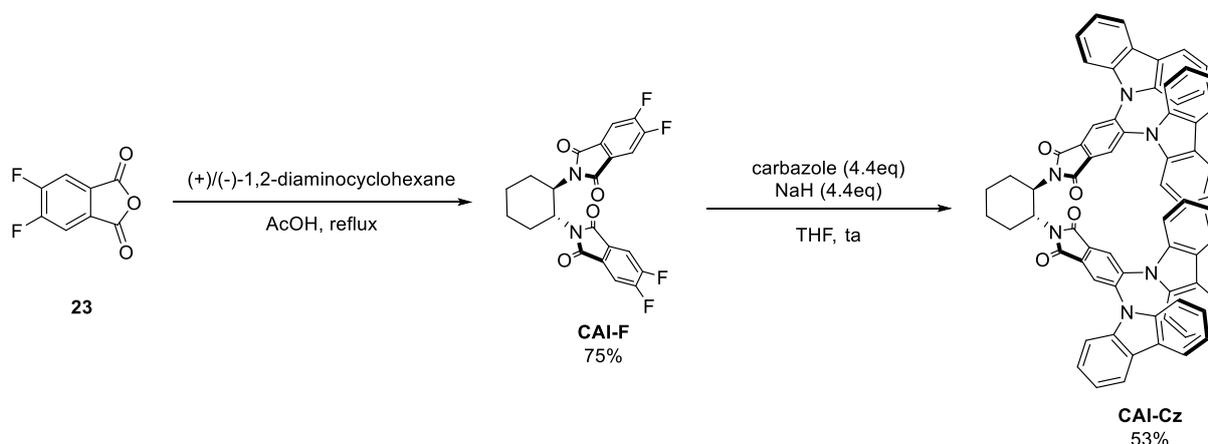


Schéma 17 Synthèse du **CAI-Cz**<sup>53</sup>

Le spectre d'absorption du **CAI-Cz** montre trois bandes différentes ; la première est centrée sur 300 nm, la seconde sur 330 nm et la dernière, qui correspond à la bande de transfert de charge, sur 380 nm. Aucune dépendance de l'absorbance en fonction du solvant n'a été observée, toutefois la fluorescence du **CAI-Cz** présente du solvatochromisme et un maximum d'émission vers 510 nm dans le toluène. En films fins, la luminescence est maximale à 533 nm et le rendement quantique atteint 41% (contre 18% dans le toluène). Il est important de noter que lorsque l'on forme des films fins de **CAI-Cz** dans une matrice de 3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphényl, aussi appelée mCBP (15% en masse de **CAI-Cz**), on observe une exaltation du rendement quantique, ce dernier atteint près de 80% sous air et 98% sous vide.

<sup>53</sup> Li, M.; Li, S.-H.; Zhang, D.; Cai, M.; Duan, L.; Fung, M.-K.; Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2889-2893.

<sup>54</sup> Li, M.; Liu, Y.; Duan, R.; Wei, X.; Yi, Y.; Wang, Y.; Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8818-8822.

Des mesures effectuées à 77 K ont permis d'enregistrer un spectre de fluorescence et de phosphorescence (voir Figure 27). Ainsi la valeur expérimentale du  $\Delta E_{ST}$  a pu être déterminée à hauteur de 0,06 eV en films dopés. De plus, le déclin de fluorescence est dépendant de la température ce qui confirme la présence de propriétés de TADF.

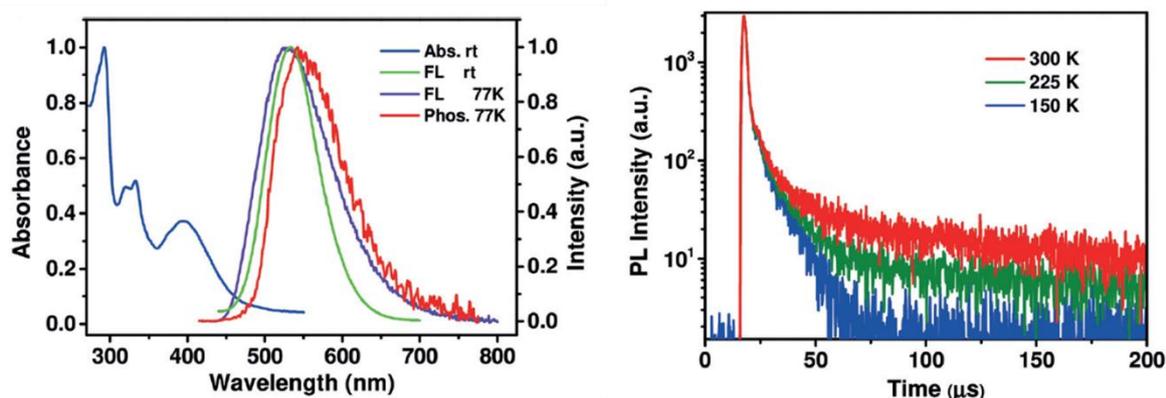


Figure 27 A gauche : Spectres d'absorption, de fluorescence (FL) et de phosphorescence (Phos) en film ; à droite : déclin de fluorescence à différentes températures<sup>54</sup>

Les spectres ECD montrent des images miroirs pour les deux énantiomères. De plus, un signal non-nul est enregistré au niveau de la bande de transfert de charge, montrant qu'il y a bien induction de chiralité sur les parties composant le chromophore à l'état fondamental (voir Figure 28). Les spectres CPL montrent eux aussi des images miroirs et des signaux non-nuls avec des valeurs de  $g_{lum}$  à hauteur de  $|1,1 \cdot 10^{-3}|$ .

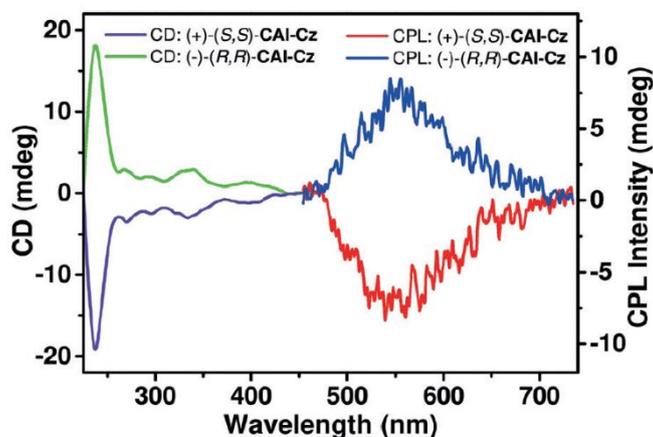


Figure 28 Spectres CD et CPL du CAI-Cz<sup>54</sup>

Des OLEDs ont été réalisées avec la molécule CAI-Cz en tant que dopant dans une matrice de mCBP (15% en masse de molécule CP-TADF). Ce dispositif a permis d'atteindre des EQE de 20% avec une luminescence proche de celle mesurée en film. Les mesures d'émission de lumière circulairement polarisée des OLEDs ont permis de mesurer des  $g_{EL}$  de l'ordre de  $|2,0 \cdot 10^{-3}|$ , soit le double d'émission de lumière circulairement polarisée par rapport aux films fins. Aucune explication quant à cette augmentation n'a été apportée par les auteurs. Par ailleurs, il est important de noter que, pour cet exemple, le groupe de Chen a mesuré le  $g_{lum}$  et le  $g_{EL}$  sur le même appareil.

Ce premier exemple avec la 1,2-diaminocyclohexane chirale présente un nouveau design moléculaire, avec des valeurs d'émission de lumière circulairement polarisée proche de celles obtenues grâce au BINOL.

## (+)/(-)-CAI-DMAC : Chen<sup>55</sup>

Quelques temps après avoir publié leur premier exemple de molécule CP-TADF, le groupe de Chen en a publié un second avec la même unité chirale.

En effet, à partir de la 1,2-diaminocyclohexane chirale, un autre système donneur-accepteur a été greffé. A la place du phthalimide, on retrouve un dérivé de lactame naphthalène **24** en tant qu'accepteur d'électrons et des 9,9-diméthyl-9,10-dihydro-acridine (abrégé DMAC) en tant que donneur d'électrons.

Comme précédemment, la synthèse se déroule en 2 étapes. La première est une formation de lactames à partir de la 1,2-diaminocyclohexane et de l'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalic **24** dans l'éthanol à reflux. Malgré le rendement moyen de la première étape, le composé **CAI-Br** est obtenu de manière énantiopure. La seconde étape est une réaction de Buchwald-Hartwig entre le **CAI-Br** et la DMAC, elle permet d'accéder au composé **CAI-DMAC** avec un bon rendement comme le montre le Schéma 18 :

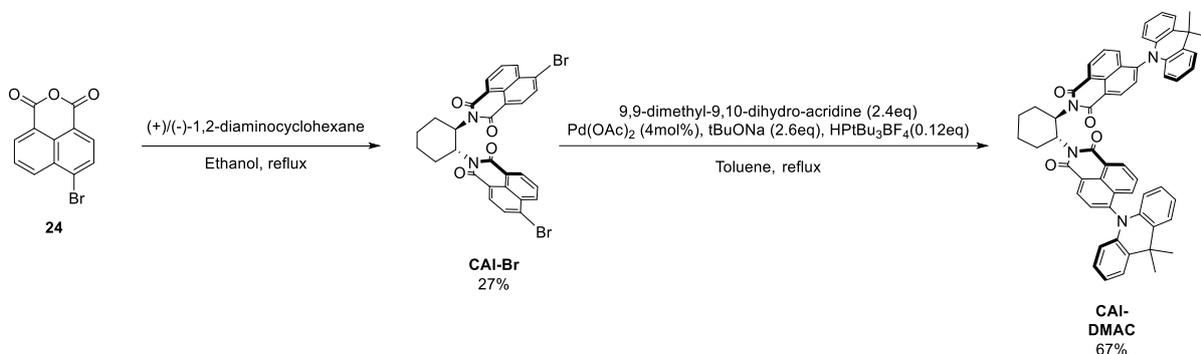


Schéma 18 Synthèse du **CAI-DMAC**

Les spectres d'absorption des deux énantiomères du **CAI-DMAC** ont été réalisés dans le toluène et présentent deux bandes principales. La première, de faible intensité, est centrée sur 463 nm et est associée au transfert de charge entre les unités lactame-naphthalène et les DMAC. La seconde, beaucoup plus intense, est localisée en dessous de 375 nm et est associée aux différentes transitions  $\pi$ - $\pi^*$  de la DMAC et de l'unité acceptrice d'électrons. Le spectre d'émission a été réalisé dans le même solvant et montre une large bande typique du transfert de charge centrée sur 583 nm (voir Figure 29), ce qui aujourd'hui est l'émission la plus « rouge » existante pour une molécule CP-TADF.

Pour mesurer le  $\Delta E_{ST}$ , les auteurs ont disposé leur molécule dans une matrice de 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphényl (abrégé CBP) à hauteur de 6% en masse. Puis ils ont mesuré les spectres de fluorescence et de phosphorescence à basse température ce qui leur a permis de confirmer l'aspect TADF de leur couple d'énantiomères en trouvant un  $\Delta E_{ST}$  expérimental de 0,07 eV contre 0,01 eV trouvé de manière théorique (par calcul). En outre, la mesure des rendements quantiques de ces films donne 26% lorsqu'ils sont sous air et 40% sous vide.

<sup>55</sup> Wang, Y.-F.; Lu, H.-Y.; Chen, C.; Li, M.; Chen, C.-F. *Org. Electron.* **2019**, *70*, 71-77.

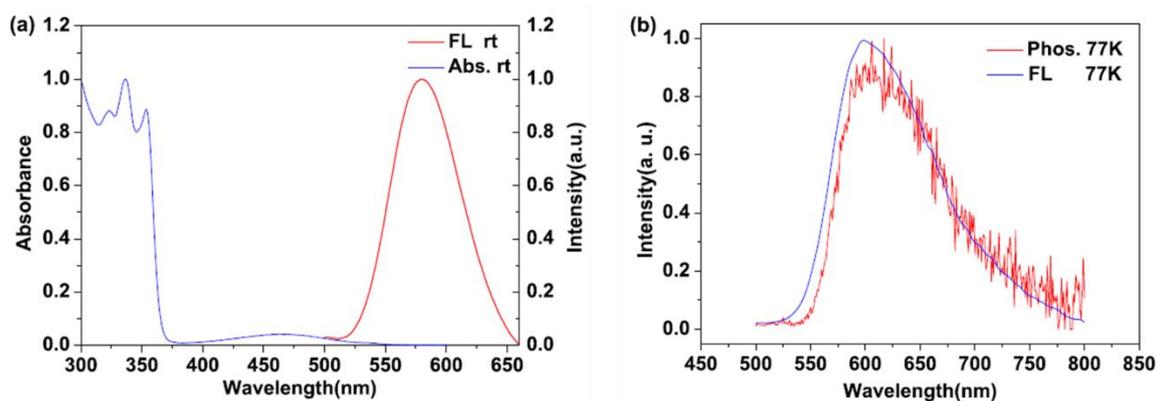


Figure 29 a) Spectres d'absorbance et de fluorescence dans une solution de toluène diluée b) Spectres de phosphorescence et de fluorescence en film fin dopé à 77 K<sup>55</sup>

Les spectres de dichroïsme circulaire des deux énantiomères en film sont images miroirs l'un de l'autre. Un signal quasiment nul est enregistré au niveau de la bande de transfert de charge (entre 400 nm et 450 nm), comme si l'induction de chiralité n'affectait pas la partie de la molécule responsable de la désexcitation radiative. Toutefois, à l'état excité, l'étude des spectres CPL montre une image miroir entre les deux énantiomères. Malgré le signal très bruité, les auteurs calculent un  $g_{lum}$  à hauteur de  $|9,2 \cdot 10^{-4}|$ .

A partir de ces résultats encourageants, les auteurs ont voulu mettre en application leurs composés dans des OLEDs. Pour cela, ils ont dopé la couche émettrice avec le **CAI-DMAC** énantiopur (6% en masse dans le CBP). L'électroluminescence obtenue est proche de celle observée dans le toluène, et les EQE sont de 12% quel que soit l'énantiomère. Cependant, aucune mesure de  $g_{EL}$  n'a été reportée.

Ce deuxième exemple termine la partie sur les molécules CP-TADF basées sur la 1,2-diamocyclohexane chirale. On peut remarquer que, quel que soit le système donneur-accepteur utilisé, les valeurs de  $g_{lum}$  sont proches, indiquant potentiellement une limite à l'induction de chiralité avec cette unité chirale. D'autre part, il est surprenant que, au sein du même groupe, les deux molécules aient été synthétisées et mises en forme dans des OLEDs, mais que les mesures de  $g_{EL}$  n'aient été réalisées que sur le **CAI-Cz**.

## CP-TADF basées sur le motif [2.2]-paracyclophane

### $g$ -BNMe<sub>2</sub>-Cp et $m$ -BNMe<sub>2</sub>-Cp : Zhao<sup>56</sup>

Le groupe de Zhao est le premier à avoir décrit un exemple de molécule CP-TADF basé sur un design moléculaire comportant un dérivé de [2.2]-paracyclophane. Ces derniers sont connus pour avoir une grande stabilité chirale grâce à leur chiralité planaire.

Zhao *et al.* ont proposé les synthèses et étudié les propriétés de deux molécules comportant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée. Contrairement aux exemples précédents, si un groupement donneur d'électrons est positionné sur un cycle du cyclophane et un groupement accepteur sur l'autre cycle, le transfert de charge ne

<sup>56</sup> Zhang, M.-Y.; Li, Z.-Y.; Lu, B.; Wang, Y.; Ma, Y.-D.; Zhao, C.-H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6868-6871.

se fera pas à travers des liaisons moléculaires, mais « à travers l'espace » entre les deux cycles du cyclophane.

La synthèse du premier composé, le ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**, est réalisée en deux étapes à partir du ***g*-BrNH<sub>2</sub>-Cp**. Elle commence avec une méthylation de l'amine en présence de sulfate de diméthyle en conditions basiques dans l'acétone. Le produit intermédiaire ***g*-BrNMe<sub>2</sub>-Cp** est obtenu avec un très bon rendement de 91%. Ce dernier subit ensuite une lithiation, le nucléophile ainsi généré est mis en présence d'un électrophile, le dimesitylfluoroborane, donnant le produit ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** avec un rendement de 59%.

L'autre composé présenté par le groupe de Zhao est un isomère de position du ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**, il s'agit du ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**. La synthèse est similaire à celle du ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** comme le montre le Schéma 19 :

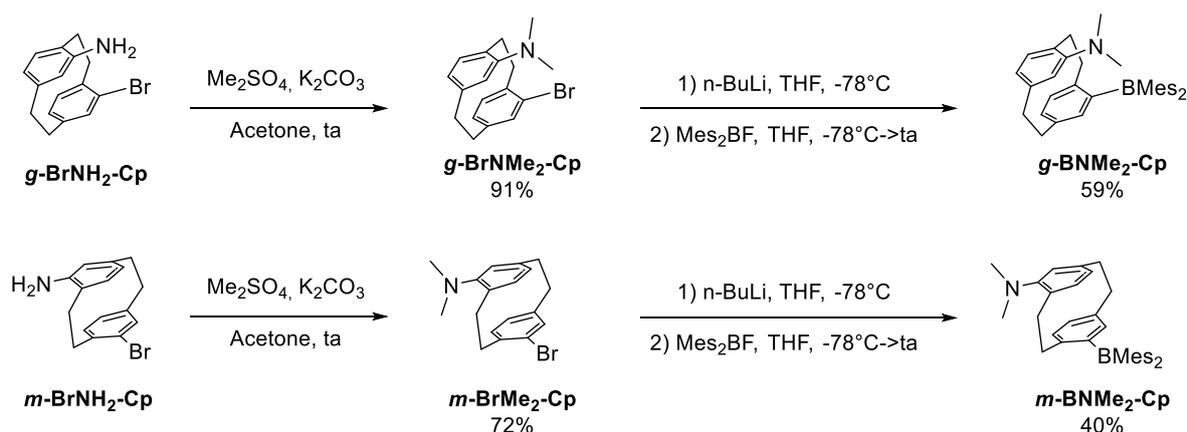


Schéma 19 Synthèses de ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** et de ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**

Il est à noter que la synthèse de ces composés n'est pas énantiospécifique, un mélange racémique d'énantiomères est obtenu.

Les spectres d'absorbance dans le toluène sont différents pour les deux composés. Pour le ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**, on peut remarquer deux bandes, la première vers 374 nm, d'intensité modérée, est associée au transfert de charge, l'autre plus forte à 319 nm n'est pas attribuée à des transitions spécifiques. Pour le composé ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**, le spectre d'absorbance ne montre qu'une bande principale centrée sur 330 nm. Dans le même solvant, les émissions sont semblables et les rendements quantiques atteignent 46% pour le ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** et 34% pour le ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**. En outre, les deux composés présentent du solvatochromisme comme le montre la Figure 30.

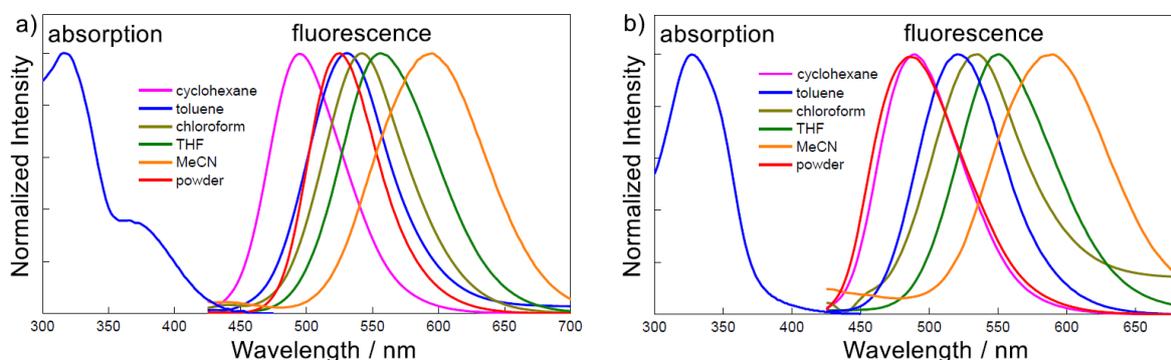


Figure 30 a) Spectres d'absorption et d'émission du ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** b) Spectres d'absorption et d'émission du ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**<sup>56</sup>

Dans des solutions de toluène saturées en oxygène, les rendements quantiques chutent à 7% pour ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** et 5% pour ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** indiquant, potentiellement, des propriétés de TADF. Ces

dernières sont confirmées par une série de mesures réalisées à basse température (77 K) dans le 2-méthyltétrahydrofurane (abrégié 2-MeTHF), permettant d'enregistrer des spectres de fluorescence et de phosphorescence. Les  $\Delta E_{ST}$  mesurés sont de 0,17 eV et 0,12 eV pour ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** et ***m*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** respectivement, confirmant bien la présence de TADF.

Malgré les résultats prometteurs des deux couples d'énantiomères, seule l'activité chiroptique de ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp** a été mesurée. Afin d'obtenir les deux énantiomères de ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**, une résolution chirale a été entreprise à partir du ***g*-BrNH<sub>2</sub>-Cp** et du chlorure de (R)-(-)-10-camphosulfonyle permettant d'obtenir des excès énantiomériques (abrégiés ee) supérieurs à 99%.

Les spectres ECD des deux énantiomères sont images miroirs et présentent des signaux non nuls sur la plupart des transitions. On peut remarquer que ces derniers changent de signe à 355 nm et 365 nm (voir Figure 31). Le  $g_{abs}$  a été calculé pour le maximum de la bande de transfert de charge et est égal à  $|1,44 \cdot 10^{-3}|$ . Par ailleurs, les spectres CPL ont aussi été mesurés et présentent aussi des spectres symétriques avec de très fortes activités chiroptiques, le  $g_{lum}$  atteignant  $|4,24 \cdot 10^{-3}|$ .

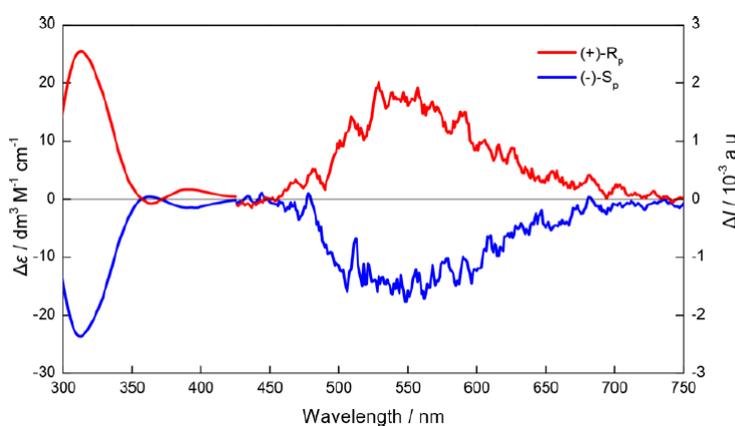


Figure 31 Spectres CD et CPL des deux énantiomères de ***g*-BNMe<sub>2</sub>-Cp**<sup>56</sup>

Malgré les propriétés très intéressantes, aucune application en OLED n'a été réalisée par les auteurs. Peut-être à cause d'une synthèse trop compliquée à monter en échelle.

Ce premier exemple présente deux nouvelles molécules, présentant des propriétés de fluorescence retardée avec une chiralité planaire. Toutefois, les études chiroptiques n'ont été menées que sur un seul des deux composés. Les valeurs de  $g_{lum}$  présentées sont parmi les plus élevées de toutes les molécules CP-TADF présentées.

## CzpPhTrz : Bräse, Samuel et Zysman-Colman<sup>57</sup>

Courant 2019, un consortium anglo-germano-japonais a publié le second exemple de molécule CP-TADF basé sur la chiralité planaire du [2.2]-paracyclophane. A la base, la molécule présentée par les chercheurs, le **CzpPhTrz**, avait déjà été publiée dans un brevet déposé par Buchwald et Huang en 2016.<sup>58</sup> Ce dernier fait mention de la synthèse de molécules et de leur

<sup>57</sup> Sharma, N.; Spuling, E.; Mattern, C. M.; Li, W.; Fuhr, O.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C.; Bräse, S.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6689-6696.

<sup>58</sup> Buchwald, S. L.; Huang, W. [2-2]paracyclophane-derived donor/acceptor-type molecules for OLED applications. WO2016US35655, 2016-12-08

potentielle application en tant que dopants dans des OLEDs grâce à leurs propriétés TADF, toutefois aucun aspect chiroptique n'est abordé dans ce brevet.

La synthèse du **CzpPhTrz** est convergente, la partie donneuse d'électrons étant obtenue à partir du 4-bromo[2.2]paracyclophane racémique **25**. La première étape est une réaction de couplage de Buchwald-Hartwig entre de l'aniline et la molécule **25**. Ensuite une réaction de fermeture oxydante se fait en présence de palladium à l'air et en conditions acides, elle permet d'obtenir le [2]Paracyclo[2](1,4)carbazolophane (abrégé **rac-Carbazolophane**) avec un rendement de 32% sur deux étapes. Toutefois, la synthèse n'étant pas énantiosélective, le produit est obtenu de manière racémique.

La partie acceptrice d'électrons est synthétisée en une étape à partir de 2-chlorophényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine **27** mis en réaction dans un couplage de Suzuki avec l'acide (4-fluorophényl)boronic **28** (voir Schéma 20).

Le couplage entre les deux parties de la molécule de **CzpPhTrz** se fait via  $S_NAr$  en conditions basiques dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). La séparation par HPLC chirale des énantiomères du carbazolophane a permis d'obtenir les composés  $S_p$ -**CzpPhTrz** et  $R_p$ -**CzpPhTrz** de manière énantio pure.

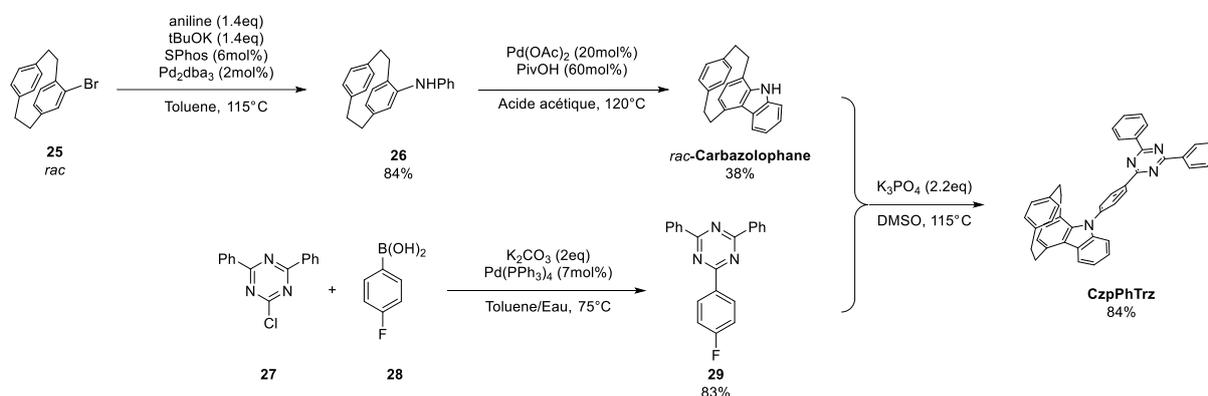


Schéma 20 Synthèse du **CzpPhTrz**

Le spectre d'absorbance en solution montre une bande principale centrée sur 375 nm attribuée au transfert de charge intramoléculaire entre l'unité donneuse et l'unité acceptrice d'électrons. Le spectre de luminescence dans le toluène montre une unique bande centrée sur 470 nm (voir Figure 32) et des rendements quantiques de 55% pour une solution sous air et de 70% pour une solution dégazée. En films dopés en **CzpPhTrz** à 10% en masse dans une matrice d'oxyde de bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther (abrégé DPEPO), les propriétés d'émission sont proches avec un maximum de luminescence atteint en 482 nm et un rendement quantique de 69%.

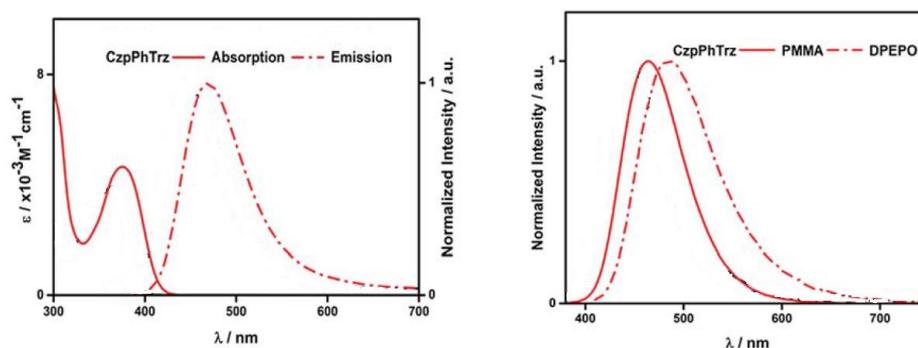


Figure 32 A gauche : spectres d'absorption et d'émission en solution diluée du **CzpPhTrz** ; à droite : spectres d'émissions du **CzpPhTrz** en film dans le PMMA et le DPEPO<sup>57</sup>

Des expériences afin de déterminer le temps de vie de fluorescence retardée ont été entreprises en solution. Aucun déclin bi-exponentiel n'a pu être identifié et seulement un temps de vie court a été mesuré. Cependant, sur les films dopés à faible température (77 K), de la fluorescence prompt et de la fluorescence retardée ont pu être observées, de plus l'intensité de cette dernière variait avec la température. Par ailleurs, des mesures de  $\Delta E_{ST}$  ont été réalisées grâce aux spectres de fluorescence et de phosphorescence, conduisant à une valeur de 0,16 eV.

Après séparation des énantiomères, les auteurs ont cherché à mesurer les propriétés chiroptiques de leurs molécules. Les spectres CD montrent des images miroirs et un signal non-nul au niveau de la bande de transfert de charge, indiquant une induction de chiralité sur les parties responsables du transfert de charge à l'état fondamental (voir Figure 33). Les mesures de  $g_{abs}$  donnent une valeur de  $[6,0.10^{-3}]$ . D'autre part, les mesures de CPL montrent également des images miroirs avec les deux énantiomères aux longueurs d'onde d'émission du composé. Ici, le  $g_{lum}$  mesuré atteint  $[1,25.10^{-3}]$ .

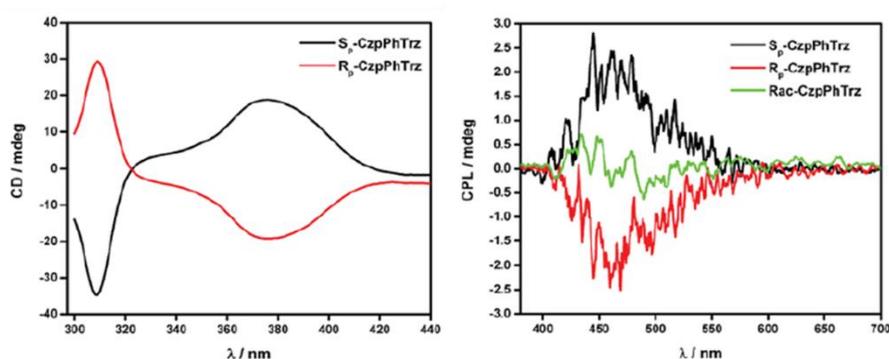


Figure 33 A gauche : spectres ECD des énantiomères **CzpPhTrz** dans le toluène ; à droite : spectres CPL des énantiomères et du mélange racémique de **CzpPhTrz** dans le toluène<sup>57</sup>

Après les mesures d'activité chiroptique, le mélange racémique de **CzpPhTrz** a été utilisé en tant que dopant dans une matrice de DPEPO (10% en masse de dopant) au sein d'une OLED. Les mesures d'efficacité montrent un EQE maximal de 17%. Toutefois, comme le produit utilisé est racémique, aucune mesure d'électroluminescence polarisée n'est envisageable.

Ce deuxième et dernier exemple utilisant des motifs [2.2]-paracyclophane dans des molécules CP-TADF permet de confirmer l'utilité de tels synthons. Les valeurs de  $g_{lum}$  sont encourageantes et prometteuses, toutefois aucune mesure d'électroluminescence polarisée n'a pu être réalisée sur ces composés ; cela est peut-être dû à la difficulté de séparation des différents énantiomères.

## CP-TADF basées sur la chiralité axiale de l'accepteur

### R/S-2 : Quan, Li et Cheng<sup>59</sup>

Courant 2019, un consortium de groupes chinois a publié la synthèse et la caractérisation de deux composés présentant des propriétés de fluorescence retardée. Toutefois, seulement un seul sur les deux possède également des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée. Seul ce dernier sera présenté ici.

<sup>59</sup> Wang, Y.; Zhang, Y.; Hu, W.; Quan, Y.; Li, Y.; Cheng, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 26165-26173.

La synthèse du composé *R/S*-2 est réalisée en suivant une séquence de 4 réactions énantiospécifiques. La première étape est une substitution nucléophile aromatique entre le BINOL énantio-pur et le 4-bromo-2-fluorobenzoate de méthyle **30** en conditions basiques dans le DMF. Ensuite une saponification de l'ester de méthyle **31** est réalisée en présence d'hydroxyde de potassium dans un mélange d'eau et de dioxane. L'étape suivante est une cyclisation dans l'acide trifluoroacétique (TFA) en présence de l'anhydride correspondant (abrégié TFAA). La dernière étape est une réaction de Buchwald-Hartwig pour coupler l'unité chirale acceptrice avec l'unité donneuse, ici la phénoxazine. Le rendement global de la synthèse est de 49% comme le montre le Schéma 21 :

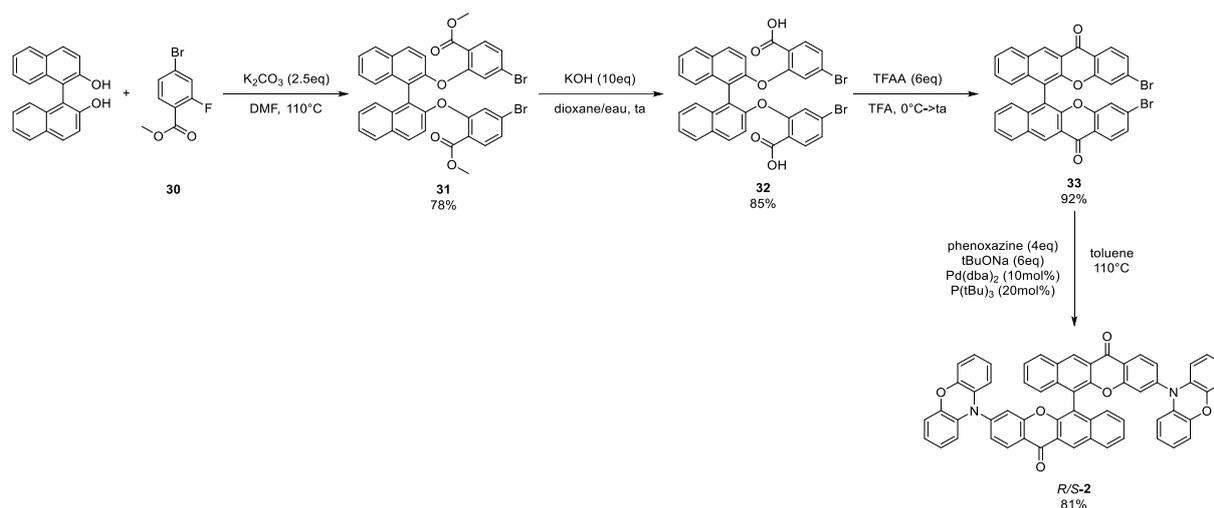


Schéma 21 Synthèse du *R/S*-2

Le spectre d'absorption dans le toluène présente 3 transitions observables, centrées sur 460 nm, 405 nm et 320 nm (voir Figure 34). Une quatrième transition est observable dans le THF vers 264 nm. La bande de faible intensité à 460 nm est attribuée au transfert de charge intramoléculaire entre les unités phénoxazines et le système accepteur d'électrons chirale. L'émission dans le toluène présente une unique bande, plutôt large et centrée sur 575 nm. Les spectres de luminescence en films fins purs et dopés à 15% en masse dans une matrice de 4,4',4''-tri-9-carbazolyltriphenylamine (TCTA), sont similaires. Les rendements quantiques mesurés sur ces films atteignent des valeurs de 2,3% pour les films purs et 19% pour les films dopés.

Il est intéressant de noter que dans le THF, aucune luminescence n'est observée, ce n'est qu'en augmentant la proportion d'eau dans le THF que la molécule devient luminescente, prouvant ainsi son caractère AIE.

D'autre part des expériences à basse température dans le toluène ont permis d'obtenir le spectre de phosphorescence et d'estimer le  $\Delta E_{ST}$  à 0,059 eV. De plus des déclin bi-exponentiels dépendants de la température ont pu être observés grâce aux films fins dopés montrant la présence de TADF.

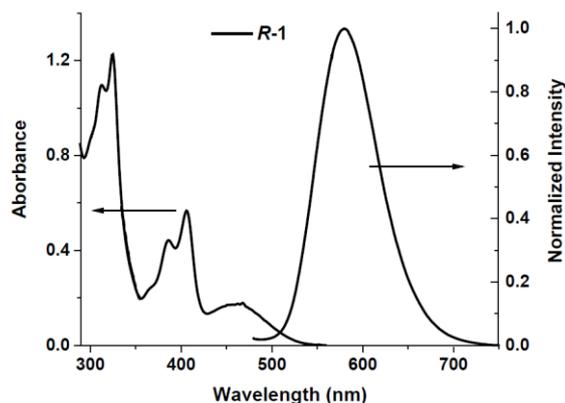


Figure 34 Spectres d'absorbance et d'émission de *R/S-2* dans le toluène ( $10^{-4}$  M)<sup>59</sup>

Les spectres CD en solution et en film présentent des signaux images miroirs entre les énantiomères. Toutefois, il est intéressant de noter qu'un signal très faible est reporté au niveau de la bande de transfert de charge. Ceci indique que, à l'état fondamental, l'induction de chiralité vers le système donneur-accepteur est faible. Cela se remarque également avec la valeur de  $g_{abs}$  en film pur d'une valeur de  $|4,7 \cdot 10^{-4}|$  à 450 nm. Cependant, les spectres CPL montrent des images miroirs pour chaque énantiomère avec des valeurs de  $g_{lum}$  atteignant  $|1,4 \cdot 10^{-3}|$  dans une solution de toluène,  $|8,2 \cdot 10^{-4}|$  en film fin pur et  $|7,7 \cdot 10^{-4}|$  en film dopé (voir Figure 35). On remarque ici que, contrairement à d'autres exemples, la valeur de  $g_{lum}$  est du même ordre de grandeur en solution et en films, même si elle est légèrement plus faible en films.

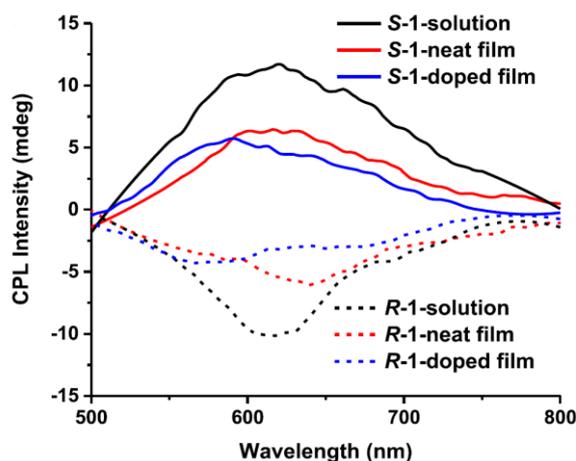


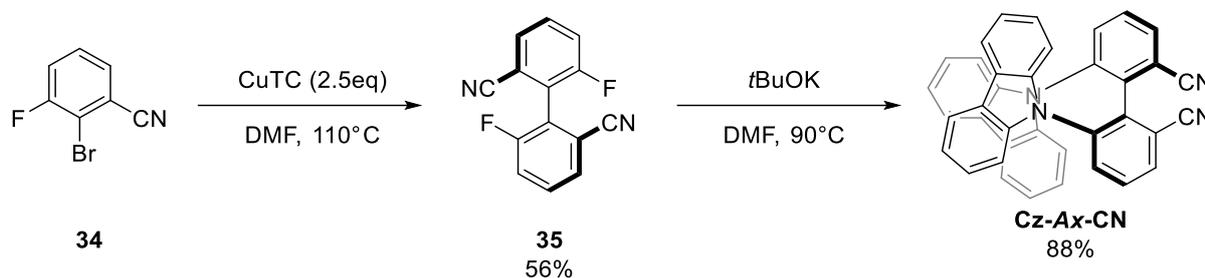
Figure 35 Spectres CPL de *R/S-2* en solution dans le toluène, en films fins purs et dopés<sup>59</sup>

A partir de ces résultats prometteurs, les auteurs ont souhaité appliquer leur molécule dans un dispositif OLED. Deux types de dispositifs ont été réalisés : un premier avec uniquement la *R/S-2* composant la couche émissive et un autre avec *R/S-2* en tant que dopant à 15% dans une matrice de TCTA. Il est important de noter que la couche émissive a été déposée par spin-coating. Pour les OLEDs avec le composé CP-TADF pur, les EQE sont plutôt faibles atteignant au maximum 0,22%, de même que pour les OLEDs dopées avec une valeur de 1,8%. D'autre part, les auteurs ont mesuré le  $g_{EL}$  de leurs OLEDs dans les mêmes conditions que les mesures réalisées en film ou en solution. Ils obtiennent des valeurs de  $|0,5 \cdot 10^{-3}|$  pour les OLEDs avec le composé CP-TADF pur et de  $|1,0 \cdot 10^{-3}|$  pour celles dopées ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui a été mesuré en film et en solution.

## Cz-Ax-CN : Chen<sup>60</sup>

Début 2020, le groupe de Chuan-Feng Chen a publié son 3<sup>ème</sup> exemple de molécule CP-TADF. Contrairement à leurs exemples précédents, cette fois-ci l'unité chirale ne vient pas perturber un chromophore TADF ; elle est directement intégrée au fluorophore, et plus particulièrement au niveau de l'unité acceptrice d'électrons.

La synthèse du **Cz-Ax-CN** se déroule en 2 étapes et n'est pas énantiospécifique : une étape supplémentaire de séparation par HPLC chirale est nécessaire pour obtenir les deux énantiomères. La première étape est un couplage d'Ullman en présence d'un large excès de thiophène-2-carboxylate de cuivre (I) (abrégé CuTC) pour former le cœur accepteur **35** en mélange racémique. Ensuite une SNAr en présence de carbazole est réalisée pour obtenir le **Cz-Ax-CN** racémique avec un rendement global de 49% comme le montre le Schéma 22 :



Les spectres d'absorbance ont été réalisés dans différents solvants et présentent tous une bande centrée sur 334 nm attribuée au transfert de charge. Une autre bande vers 290 nm est également présente mais n'est pas attribuée. D'autre part, les spectres de fluorescence ont permis d'observer que la désexcitation radiative présente un solvatochromisme caractéristique du transfert de charge intramoléculaire (voir Figure 36). Dans le toluène, le maximum est atteint à environ 460 nm pour un rendement quantique de 26%. Toutefois une fois en film fin, la molécule présente un maximum proche (473 nm) mais avec un rendement quantique de 41% et 68% pour les films dopés à 20% en masse dans le DPEPO. Enfin des expériences visant à mettre en avant les propriétés d'AIEE de cette molécule ont été réalisées dans un mélange THF/eau.

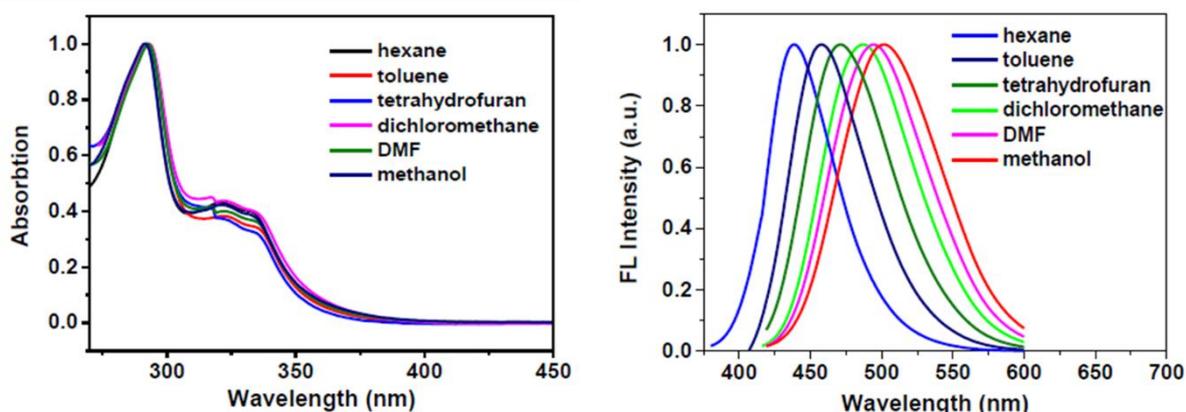


Figure 36 A gauche : spectres d'absorbance de **Cz-Ax-CN** dans différents solvant ; à droite : spectres de luminescence de **Cz-Ax-CN** dans différents solvants<sup>60</sup>

<sup>60</sup> Li, M.; Wang, Y.-F.; Zhang, D.; Duan, L.; Chen, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3500-3504.

Des mesures à 77 K sur la molécule en film fin dopé à 20% en masse dans une matrice de DPEPO ont permis d'enregistrer les spectres de fluorescence et de phosphorescence. Ces derniers sont très proches et donnent un  $\Delta E_{ST}$  de 0,029 eV. En outre, des déclin bi-exponentiels dépendants de la température ont pu être mesurés confirmant la présence des propriétés de fluorescence retardée.

Les études des propriétés chiroptiques ont menées aux mesures des spectres CD et CPL. Ces derniers sont tous les deux images miroirs. Sur les spectres CD, on remarque bien un signal non nul au niveau de la bande de transfert de charge indiquant l'induction de chiralité au niveau du système donneur-accepteur à l'état fondamental. De plus, les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées en solution atteignent un maximum de  $|5,45 \cdot 10^{-3}|$  dans le toluène et  $|4,65 \cdot 10^{-3}|$  en film indiquant bien une induction de chiralité sur le chromophore à l'état excité. La valeur de  $g_{lum}$  en solution constitue la plus haute valeur mesurée pour les CP-TADF SOM.

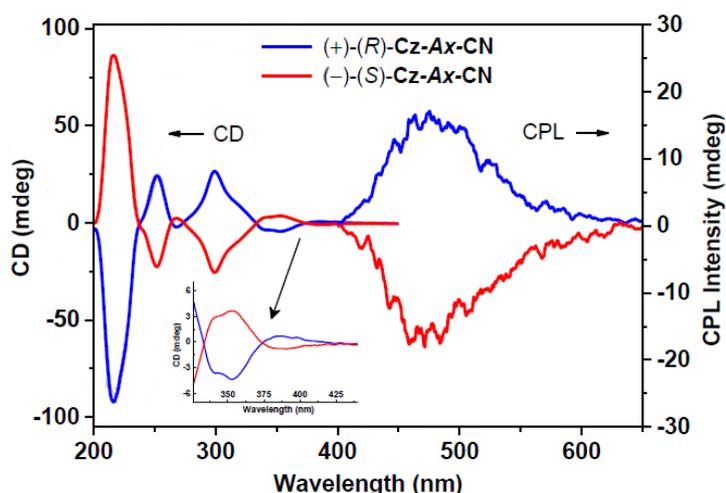


Schéma 23 Spectres CD et CPL pour **Cz-Ax-CN** et zoom de l'ECD sur 300-400nm<sup>60</sup>

Avec ces propriétés chiroptiques prometteuses, les auteurs ont voulu appliquer leur molécule dans des dispositifs OLEDs en tant que dopant à hauteur de 20% dans la couche émissive dont la matrice est composée de DPEPO. Les EQE maximaux ont été mesurés à hauteur de 13%. Pour étudier les propriétés chiroptiques de l'OLED, les auteurs ont choisis, contrairement à ce qui a été fait précédemment (voir (+)/(-)-**CAI-Cz** : Chen), de se baser sur les travaux de Fuchter<sup>41</sup> et d'utiliser une lame quart d'onde et un polariseur pour mesurer le  $g_{EL}$ . Avec cette méthode, une valeur de  $|1,3 \cdot 10^{-2}|$  est reportée, soit un facteur multiplicatif de 2,8 par rapport au film fin.

Avec ces derniers exemples, on peut voir que l'utilisation de molécules intrinsèquement chirales est possible pour les molécules CP-TADF. Les valeurs de  $g_{lum}$  obtenues sont assez éloignées pour les deux exemples, mais le **Cz-Ax-CN** reste la molécule présentant la plus forte valeur de  $g_{lum}$  jamais mesuré en solution pour une molécule CP-TADF.

## Conclusion sur les molécules CP-TADF

Pour conclure cette partie présentant l'état de l'art des molécules CP-TADF SOM, il est important de souligner tout d'abord que ce domaine de recherche en est à sa genèse. Depuis le premier exemple de 2015, à ce jour, seules 13 publications portent sur le développement de ce type de composés. Il est aussi intéressant de remarquer que le nombre de designs moléculaires

inédits reste assez faible (8 designs différents sur 13 molécules), de nombreux exemples se basant sur des travaux antérieurs.

D'autre part, les mesures quantitatives de CPL sur des valeurs faibles (en dessous de  $10^{-3}$ ) ne sont accessibles et fiables que depuis quelques années. Auparavant, les mesures étaient réalisées sur des composés émettant une grande proportion de lumière circulairement polarisée avec des appareils fabriqués par les chercheurs. Par ailleurs, les appareils commerciaux permettant de mesurer la CPL restent très onéreux et spécifiques.

Enfin les valeurs de CPL sont très sensibles aux conditions extérieures : température, anisotropie du milieu, concentration entre autres. De ce fait, il est recommandé de réaliser plusieurs mesures sur un même échantillon et, dans la limite du possible, multiplier les échantillons pour obtenir une valeur moyenne qui permettra d'approcher au mieux le  $g_{lum}$ . Les valeurs présentées dans la partie Molécules CP-TADF et dans le tableau récapitulatif (voir marque page) sont des moyennes entre les signaux positifs et négatifs reportés. Par ailleurs, la fabrication de films fins pour mesurer des valeurs de  $g_{lum}$  reste complexe. Même si l'épaisseur est faible, dans les exemples présentés, aucune caractérisation de la surface des échantillons n'a été menée, il est donc impossible d'avoir une certitude quant à l'uniformité du dépôt. En outre, en fonction de la matrice et du matériau de dépôt (verre, quartz), des discontinuités peuvent être présentes et induire une anisotropie. De plus, à cause de l'épaisseur du matériau transparent, des réflexions peuvent apparaître et modifier la polarisation circulaire. Ainsi, les mesures de  $g_{lum}$  en film fin et les mesures de  $g_{EL}$  des OLEDs sont à prendre avec une grande précaution du fait des nombreux paramètres qui peuvent modifier les valeurs mesurées. Une des manières pour pouvoir comparer directement les  $g_{lum}$  est de regarder ces valeurs en solution dans le même solvant.

Pour terminer, il est également compliqué de pouvoir comparer directement les différentes caractéristiques des OLEDs présentées car le nombre, la structure et l'épaisseur des couches les composant sont différents. Ainsi, les meilleures performances d'une OLED par rapport à une autre ne viennent pas forcément de la molécule CP-TADF utilisée, elles peuvent venir d'une optimisation des couches composant l'OLED.



Chapitre I : Etude structure-  
propriétés de molécules TADF  
possédant des propriétés de CPL  
induites par perturbation chirale



## Introduction

Comme exposée dans la partie précédente, la synthèse de nouvelles molécules CP-TADF présente un grand intérêt notamment pour des applications en tant qu'émetteurs dans des dispositifs OLEDs. Toutefois, les meilleures valeurs de  $g_{lum}$  atteignent  $|5,45 \cdot 10^{-3}|$  en solution, soit un peu moins de 0,3% de lumière circulairement polarisée émise. Cette valeur est bien trop faible pour envisager une application grand public de ces molécules. Un point crucial pour le développement de nouvelles molécules CP-TADF réside donc dans l'augmentation des valeurs de  $g_{lum}$ . Jusqu'à maintenant, deux cas de figure ont été présentés : soit un nouveau design moléculaire de molécules CP-TADF est développé, soit un design déjà existant est réutilisé et légèrement modifié. Dans les deux cas, l'influence des paramètres structuraux (nature et position de l'unité chirale) ainsi que la nature du donneur ou de l'accepteur d'électrons sur les propriétés photophysiques ou chiroptiques restent peu étudiées. En d'autres termes, aucune ligne directrice n'a été mise en avant pour permettre la recherche de nouveaux designs de molécules CP-TADF plus performants de manière rationnelle. Cela nécessite de réaliser des études structure/propriétés dédiées afin de déterminer quels sont les facteurs influençant les propriétés photophysiques et chiroptiques. Ce manque de rationalisation peut être considéré comme un frein au développement de nouvelles molécules CP-TADF plus performantes notamment en matière d'amplitude de polarisation de la lumière émise par ces composés.

Basée sur ce constat, l'idée au sein de notre groupe a été, dans le cadre d'une partie de mes travaux de thèse, de synthétiser de nouvelles molécules CP-TADF centrées sur le concept de perturbation chirale afin de pouvoir réaliser une « relation structures-propriétés » et de donner des lignes directrices pour maximiser notamment le  $g_{lum}$  de molécules. Pour ce faire nous avons étudié l'influence de la nature des groupements donneurs et de leurs isoméries de position sur les propriétés photophysiques et chiroptiques de molécules TADF possédant une unité binaphthyle en tant que perturbateur chirale.

Au vu des résultats publiés dans la littérature se basant sur le design synthétisé par notre groupe en 2016,<sup>44</sup> nous ne souhaitons pas réutiliser le motif téréphtalonitrile (et ses dérivés comme la 4-cyanopyridine) d'une part car beaucoup d'exemples avaient déjà été publiés (même s'ils n'ont pas été comparés entre eux), mais aussi parce que nous avons émis l'hypothèse que les carbazoles composant le système donneur d'électrons étaient trop éloignés de l'unité chirale pour obtenir de fortes valeurs de  $g_{lum}$ .

Nous avons donc souhaité utiliser un dérivé de phtalonitrile. L'objectif premier avec ce synthon était d'ajouter une unité chirale, de type BINOL, en positions 4 et 5 ou en positions 3 et 4 puis d'ajouter des groupements donneurs, dérivés de carbazoles. Avec ces designs moléculaires, nous supposons avoir des activités chiroptiques plus importantes en raison de la plus grande proximité de l'unité chirale avec le(s) donneur(s) comme le montre le Schéma 24 :

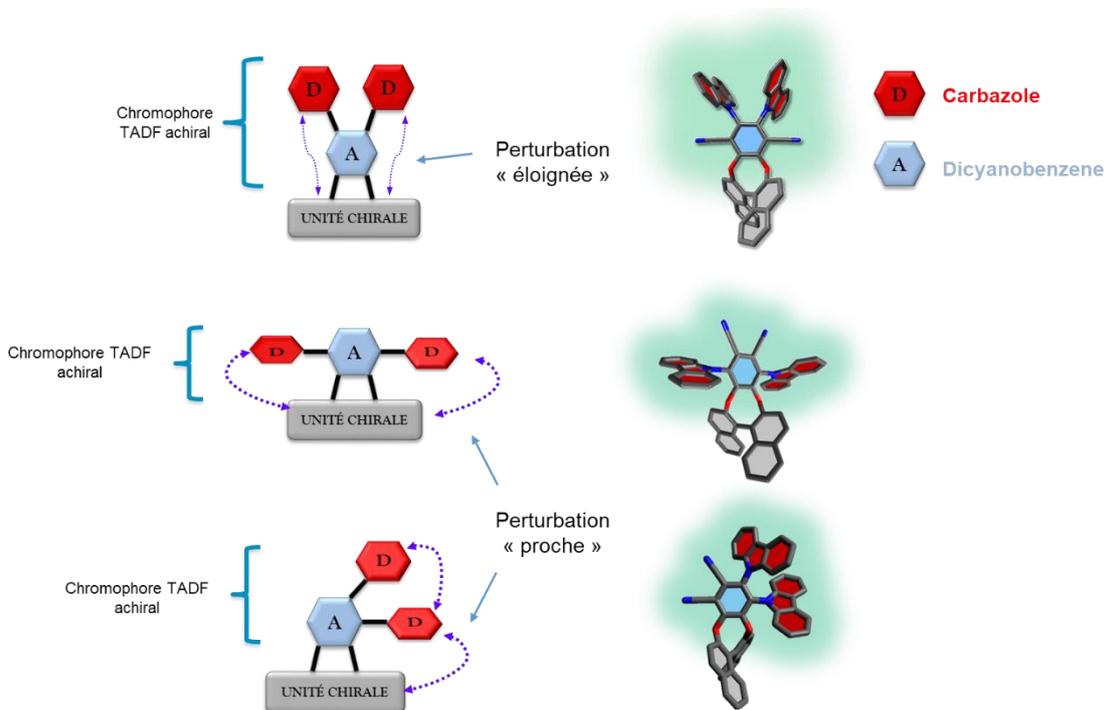


Schéma 24 Représentation des différents designs existants et envisagés

En plus des différents isomères de position que nous étudierons, nous avons choisi d'étoffer l'étude en utilisant un donneur facilement fonctionnalisable et disponible commercialement : le carbazole et ses dérivés substitués en positions 3 et 6. Ici, sur un même design moléculaire, nous souhaitons voir l'influence de l'ajout de substituants électro-donneurs, par effet inductif ou mésomère, sur les propriétés optiques et chiroptiques.

Suivant ces designs, nous avons imaginé la synthèse de trois familles de molécules : la famille B, la famille C' et la famille C (voir Figure 37), les deux dernières ne différant que par le nombre d'unités carbazole. Pour chacune de ces familles, nous avons synthétisé au moins 3 couples d'énantiomères avec différents carbazoles. L'étude a donc porté sur l'étude des propriétés optiques (absorbance et fluorescence, rendements quantiques, TADF, AIEE) et chiroptiques (dichroïsme circulaire, CPL) de 10 nouveaux couples d'énantiomères.

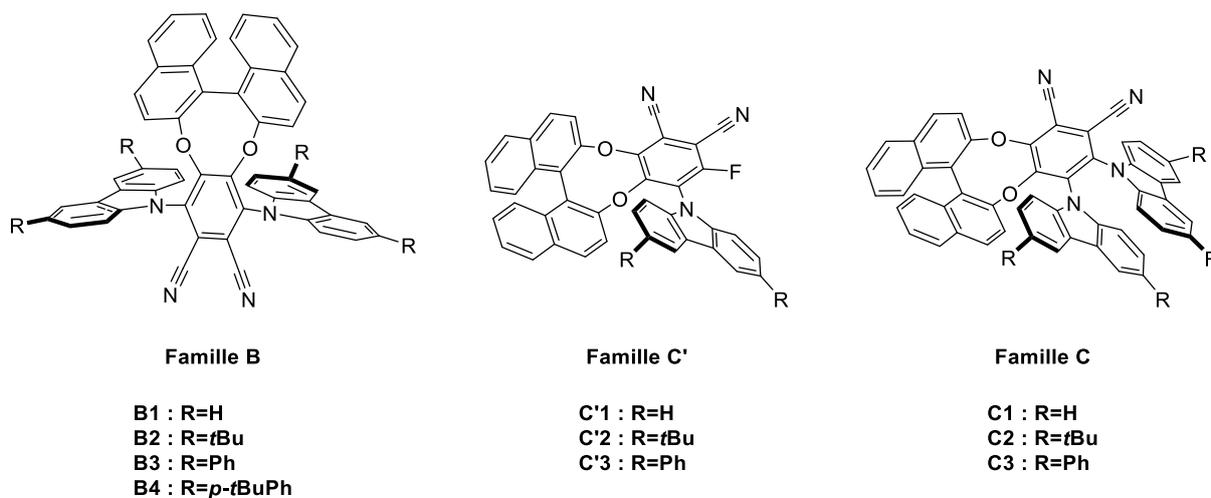


Figure 37 Structures des molécules étudiées

# Synthèse des familles B, C' et C

## Synthèse famille B

Pour la famille B, nous sommes partis du tétrafluorophtalonitrile et du BINOL énantio pur facilement accessibles commercialement. La première étape est une SNAr réalisée en présence de carbonate de potassium dans le DMF. Elle permet d'obtenir quasiment sélectivement le composé **intermB** (voir Schéma 25). En effet, à cause de l'effet électro-attracteur des groupements nitriles, les positions en ortho et en para de ces derniers sont activées et la charge résultant de la SNAr est stabilisée grâce aux complexes de Meisenheimer. Cependant, les positions en ortho des nitriles, soit en position 3 et 6 du cycle, se trouvent chacune en méta d'un nitrile et sont légèrement encombrées à cause de ce dernier. C'est pourquoi les positions 4 et 5 sont favorisées : elles sont en para de chaque groupement électro-attracteur et ne présente peu de gêne stérique. Ainsi, la régiosélectivité de cette réaction conduit à l'obtention d'une faible proportion de produit **intermC**. Expérimentalement, par résonance magnétique nucléaire (RMN) du fluor 19, il est possible de déterminer le ratio **intermC** / **intermB** en intégrant les pics correspondant à chaque molécule dans le brut réactionnel. On forme 14% de **intermC** pour la réaction réalisée à température ambiante, et 8% en refroidissant le milieu réactionnel à 0°C comme le montre le Schéma 25 :

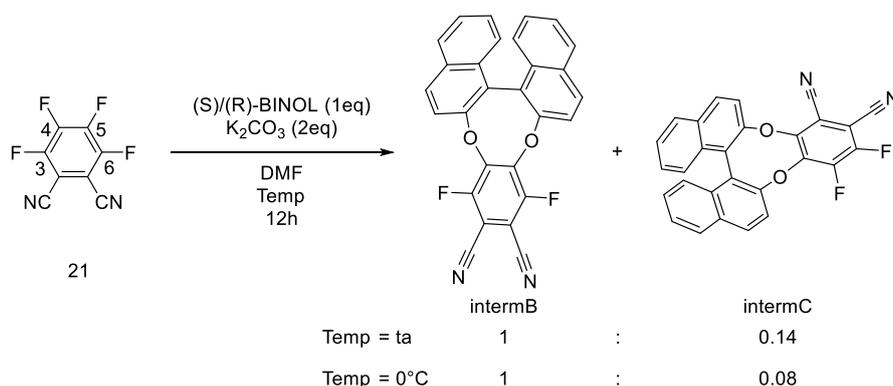


Schéma 25 Synthèse de l'intermédiaire pour la famille B

Dans les deux conditions expérimentales utilisées la conversion est totale, cependant, la séparation des deux composés **intermB** et **intermC** n'étant pas réalisable par chromatographie flash, le mélange réactionnel est utilisé directement pour réaliser l'étape suivante. Cette dernière est également une SNAr entre les produits issus de la première étape et un dérivé de carbazole. Ceux-ci sont des produits commerciaux sauf le **I-1d** (3,6-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-carbazole) qui est synthétisé via une réaction de Suzuki entre le 3,6-dibromocarbazole et l'acide 4-(*tert*-butyl)phenylboronique (voir la partie expérimentale pour plus de détails).

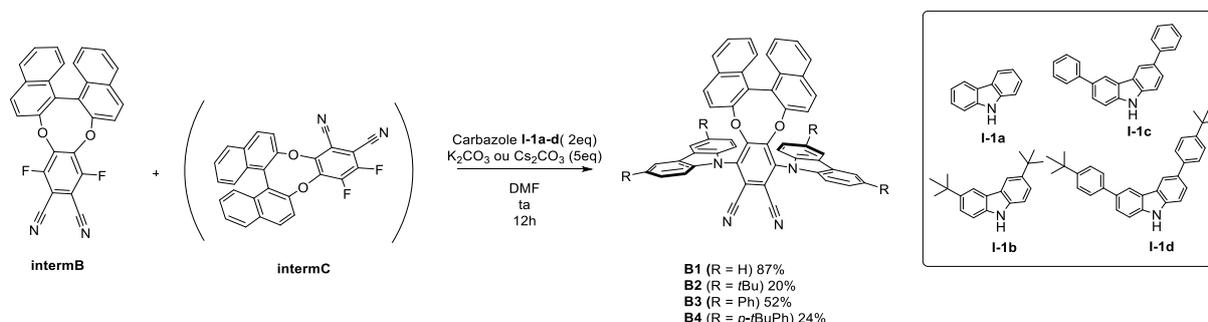


Schéma 26 Synthèse des composés de la famille B

Comme le montre le Schéma 26 la seconde étape permet d'obtenir les produits de la famille B après purification par chromatographie flash. Il est important de souligner que pour les couples d'énantiomères **B2** et **B3**, des purifications supplémentaires par HPLC ont été nécessaires car des impuretés en petites quantités étaient présentes lors de la caractérisation du produit (potentiellement issues de la première étape de synthèse). On peut également remarquer que les rendements sont assez variables, allant de 20% à 87%. Pour les composés **B2** et **B3**, cela est dû à l'étape supplémentaire de purification par HPLC, et pour le composé **B4**, la faible solubilité du carbazole **I-1d** utilisé dans le DMF engendre une conversion moindre.

Après plusieurs tentatives, un cristal de la molécule **B1** a pu être obtenu par évaporation lente dans un mélange de pyridine et de cyclopentane.

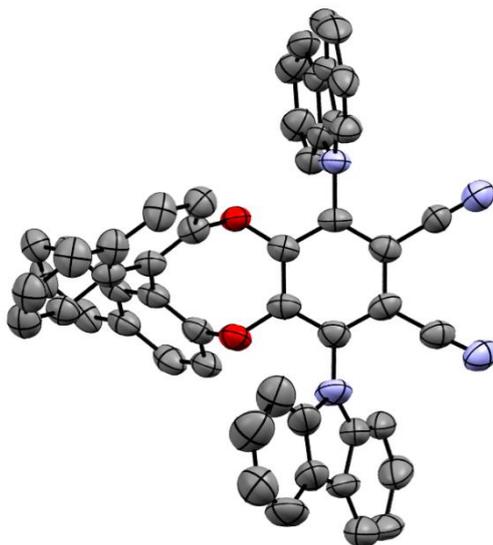


Figure 38 Vue de la molécule **B1** dans la structure cristalline  $B1 \cdot 2C_5H_5N$ , les ellipsoïdes sont présentées avec un niveau de probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène et les molécules de pyridine sont omis pour plus de lisibilité

Les analyses par rayons X (RX) nous ont permis de confirmer la structure du composé **B1** et de montrer que nous avons bien obtenu le bon isomère de position. Par ailleurs, sur la Figure 38 nous pouvons remarquer que les angles entre les carbazoles et le dicyanobenzène sont différents : pour le premier carbazole (en haut sur la Figure 38) l'angle dièdre entre les deux cycles est de  $91,7^\circ$ , soit quasi-orthogonal ; alors que pour le second, il vaut  $124,6^\circ$ . Cela nous indique que, d'une part le système D-A-D n'est pas figé, les donneurs pouvant tourner autour de l'axe les reliant à l'accepteur (d'au minimum  $30^\circ$ ) et d'autre part, que les deux carbazoles sont orientés de manière à minimiser les interactions entre eux et le système de perturbation chirale.

Afin de vérifier que l'angle dièdre entre les donneurs et l'accepteur est contrôlé par l'unité chirale, nous avons modélisé la structure de la molécule à l'état fondamental dans le vide grâce au logiciel Gaussian :

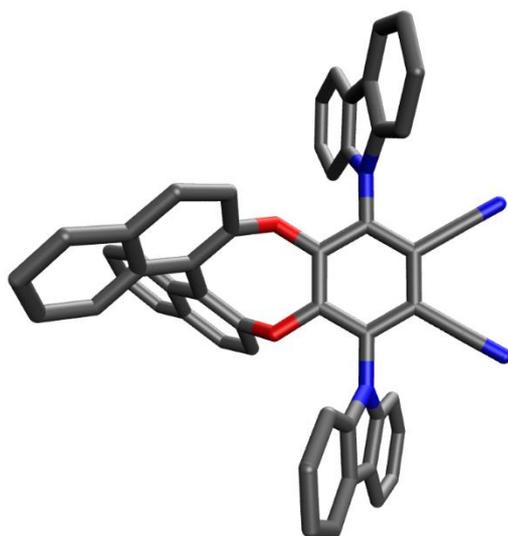


Figure 39 Vue de la molécule **B1** après optimisation par DFT (B3LYP, 6-31G(d)), les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de lisibilité

Sur la Figure 39, nous pouvons voir que la molécule est bien plus symétrique, les deux donneurs ont quasiment le même angle dièdre par rapport à l'accepteur :  $105^\circ$  (en haut sur la Figure 39) et  $113,6^\circ$  (en bas sur la Figure 39). On peut remarquer que ces angles sont compris entre les valeurs obtenues par les mesures RX, et que la moyenne de ces derniers est presque égale à la moyenne des angles dièdres calculés. On observe aussi que l'orientation des carbazoles va dans le même sens que la structure cristalline : ils sont tournés de manière à limiter la gêne stérique avec l'unité chirale. Cependant des calculs complémentaires réalisés par Jean-Pierre Dognon ont montré que la différence d'énergie entre l'orientation des carbazoles montrée en Figure 39 et une orientation ne minimisant pas les interactions avec le BINOL n'était que de  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ce qui indique que la représentation en Figure 39 ne possède pas une stabilité conformationnelle suffisante et qu'aucune induction de chiralité sur le système D-A-D n'est observable à température ambiante sur ce design moléculaire.

Enfin il convient également de souligner que, sur la structure cristalline et sur le calcul, les angles dièdres entre les carbazoles le système accepteur d'électrons ne sont pas très éloignés de  $90^\circ$ . De ce fait, on peut supposer qu'une bonne séparation orbitale entre la HOMO et la LUMO sera présente pour ce type de système, pouvant induire des propriétés de fluorescence retardée.

## Synthèse famille C' et C

Le composé **intermC** obtenu lors de la synthèse de la famille B pourrait permettre d'obtenir les produits des familles C' et C. Cependant, en raison de la forte régiosélectivité observée pour la substitution du BINOL sur le tétrafluorophthalonitrile en positions 3 et 4, le rendement relatif à la formation du composé **intermC** est trop faible pour être utile synthétiquement.

Pour synthétiser les molécules de ces familles, une nouvelle stratégie de synthèse a donc dû être développée. Celle-ci repose sur la possibilité de réaliser une mono-substitution du motif tétrafluorophthalonitrile par un carbazole via une réaction de  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  (voir Schéma 27). D'après les résultats présentés pour la famille B, cette dernière devrait être régiosélective et conduire à la substitution des positions 4 ou 5 (comme le produit est symétrique). Cette voie de synthèse a été celle utilisée pour accéder au produit **I-2a**, intermédiaire de synthèse pour les molécules des familles C' et C. Toutefois pour cette étape des polysubstitutions sont possibles, c'est pourquoi une

optimisation des conditions de synthèse a été effectuée afin d'obtenir le produit **I-3a** en tant que produit majoritaire. Différents solvants et bases ont été utilisés comme le montre le Schéma 27 et le Tableau 1.

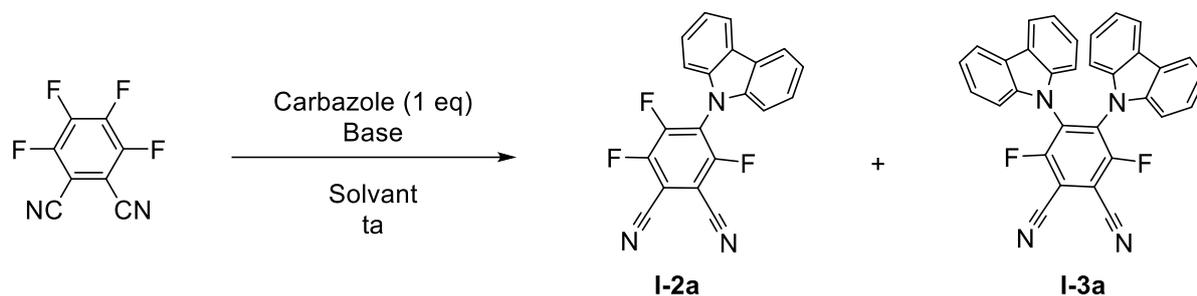


Schéma 27 Optimisation de la synthèse de l'intermédiaire **I-2a**

Entrée	Base	Solvant	Ratio I-2a : I-3a : carbazole
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,2 eq)	DMF	32 : 4 : 64
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,2 eq)	DMSO	24 : 6 : 70
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,2 eq)	ACN	23 : 1 : 76
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.2 eq)	THF	0 : 0 : 100
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (4 eq)	DMF	26 : 32 : 42
6	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (4 eq)	ACN	35 : 1 : 64
7	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1,2 eq)	ACN	69 : 3 : 28

Tableau 1 Conditions expérimentales pour l'optimisation des conditions de synthèse pour l'intermédiaire **I-2a**

Dans un premier temps, l'influence de la polarité du solvant sur la régiosélectivité de la réaction a été étudiée. Comme le montrent les entrées 1 à 4 du Tableau 1, le DMF nous permet d'obtenir le plus grand taux de conversion, mais l'acétonitrile permet de limiter la formation du produit secondaire **I-3a**. Par la suite, l'influence de la quantité de base, sur la régiosélectivité et le taux de conversion, a été étudiée dans ces deux solvants (entrées 5 et 6). Pour le DMF on peut observer une large hausse du pourcentage de composé di-substitué avec un taux un peu plus faible de mono-substitué comparé à l'entrée 1, on a donc une meilleure conversion du carbazole au détriment du produit désiré. Pour l'acétonitrile, seul le pourcentage de produit attendu augmente, tout en conservant une quantité de produit di-substitué faible avec une grande quantité de carbazole n'ayant pas réagi. Cependant, lors des expériences des entrées 5 et 6, nous avons pu remarquer que, dans ces conditions, le carbonate de potassium n'était pas totalement soluble. Ainsi, nous avons choisi de conserver l'acétonitrile, qui nous donne le meilleur ratio mono-substitué / di-substitué, en utilisant une base plus soluble dans les solvants organiques : le carbonate de césium.<sup>61</sup> Les conditions présentées en entrée 7 nous ont permises d'obtenir la plus forte proportion de produit attendu. La purification par chromatographie flash ne permet pas une séparation totale des produits. Bien que le carbazole puisse être en grande partie éliminé, un mélange de produits contenant le tétrafluorophthalonitrile, **I-2a** et **I-3a** est obtenu à la fin de cette étape. Après optimisation, d'autres carbazoles substitués en positions 3 et 6 (**I-1b** et **I-1c**) ont été mis en réaction avec le tétrafluorophthalonitrile dans les conditions optimisées donnant les autres intermédiaires **I-2b** et **I-2c** également en mélange avec le produit de départ et les produits de di-substitution. Les fractions comprenant en majorité les intermédiaires **I-2a**, **I-2b** et **I-2c** sont alors mises en réaction avec du BINOL énantiopur dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse de la famille B permettant d'obtenir ainsi les produits de la famille C' (Schéma 28) :

<sup>61</sup> Aucune donnée précise n'a été trouvée sur la solubilité des carbonates de potassium et de césium dans l'acétonitrile, cependant, dans le cas des solvants polaires aprotiques, la solubilité du carbonate de césium est bien plus importante que celle du carbonate de potassium d'après les données suivantes : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/15221/4/10>

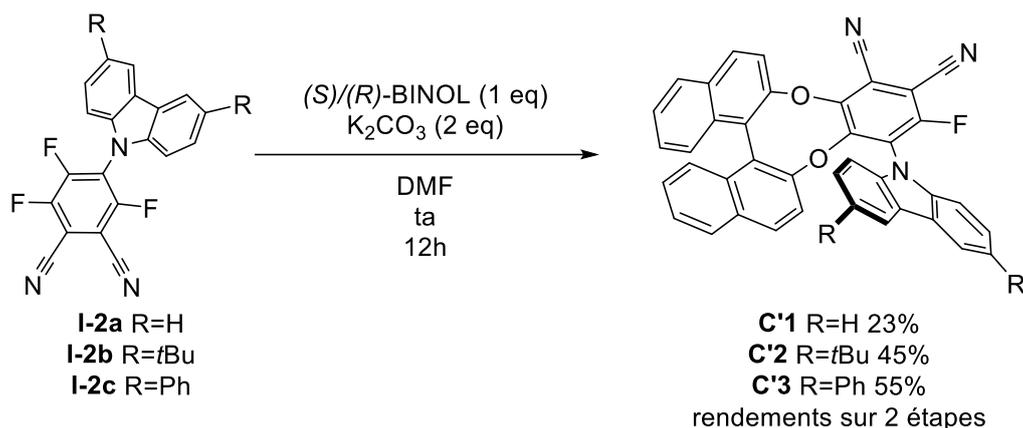


Schéma 28 Synthèse des composés de la famille C'

Comme présentés sur le Schéma 28, les rendements sur les deux étapes sont moyens mais augmentent avec la substitution des carbazoles.

Pour obtenir les composés de la famille C, une S<sub>N</sub>Ar supplémentaire est nécessaire à partir des composés de la famille C' et du dérivé de carbazole correspondant. Les rendements sont très bons pour cette étape quels que soient les composés comme le montre le Schéma 29 :

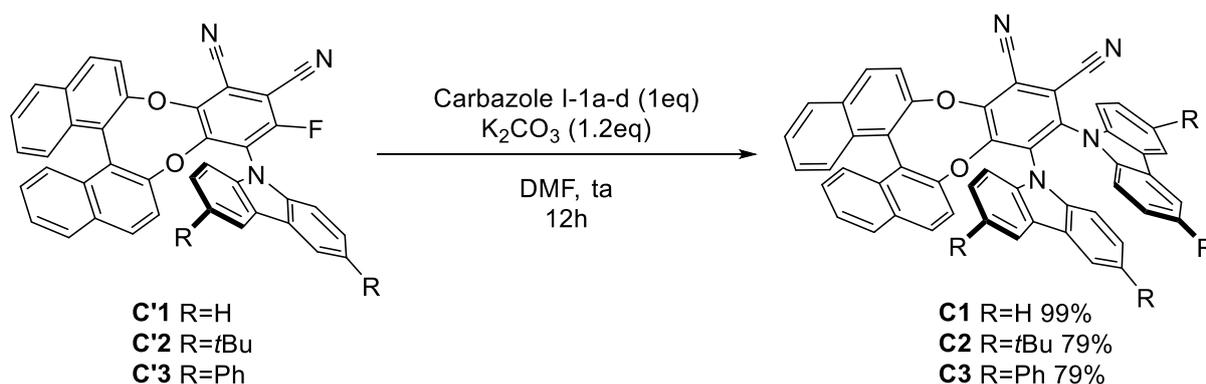


Schéma 29 Synthèse des composés de la famille C

10 nouveaux couples d'énantiomères ont ainsi pu être synthétisés dans des quantités suffisantes (entre 2 mg et à l'échelle du gramme) pour les études des propriétés optiques et chiroptiques. Grâce à ces composés, nous avons pu étudier :

- L'influence de l'isomérisation de position, en comparant les propriétés des composés des familles B et C. On notera aussi que **B1** et **C1** sont également des isomères de position des composés (S)/(R)-**1** publiés par notre groupe en 2016 ;

- L'impact de la mono-substitution et de la di-substitution, en comparant les familles C' et C ;

- L'influence de l'enrichissement électronique des carbazoles (par effet mésomère ou inductif), en prenant en compte les composés au sein d'une même famille.

Le Schéma 30 permet de visualiser les différents couples synthétisés, les familles et les relations liants ces dernières :

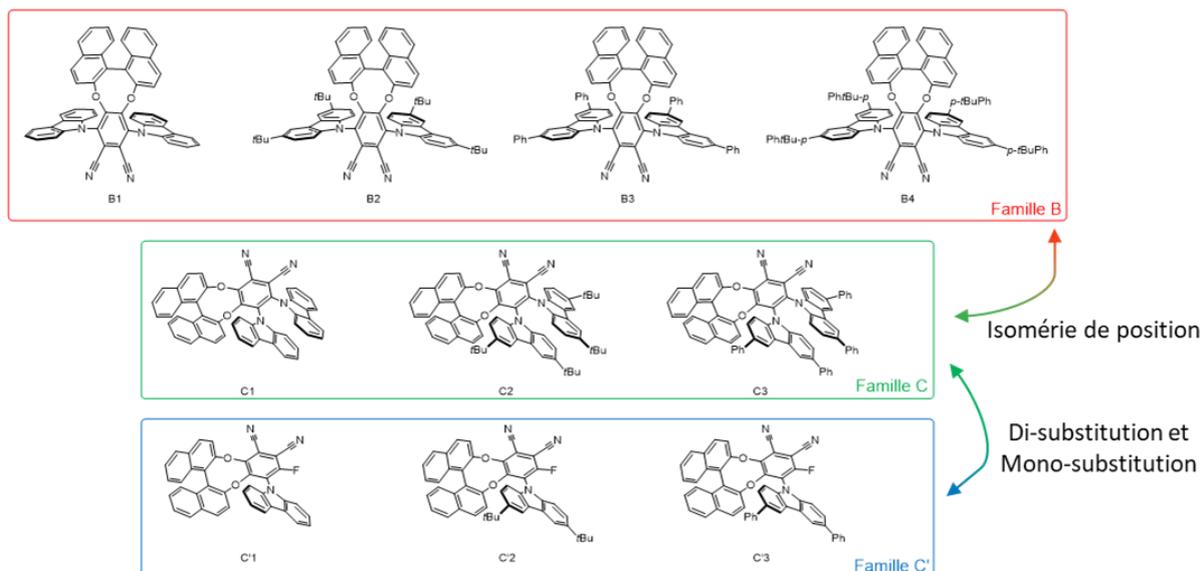


Schéma 30 Représentation des différentes molécules et relations liant les familles

## Propriétés photophysiques

### Absorbance

L'absorbance nous permet d'étudier les différentes transitions électroniques au sein d'une molécule. L'étude comparative des absorbances permet alors de mettre en lumière les différences de niveaux d'énergies des orbitales impliquées dans les transitions électroniques à l'état fondamental.

Les études de spectroscopie UV-Visible ont été réalisées dans les conditions suivantes : à température ambiante dans le toluène et à la même concentration (1 mM dans une cuve de 1 mm de trajet optique) pour mesurer et comparer les différents spectres.

### Famille B

Pour la famille B, nous obtenons les spectres suivants :

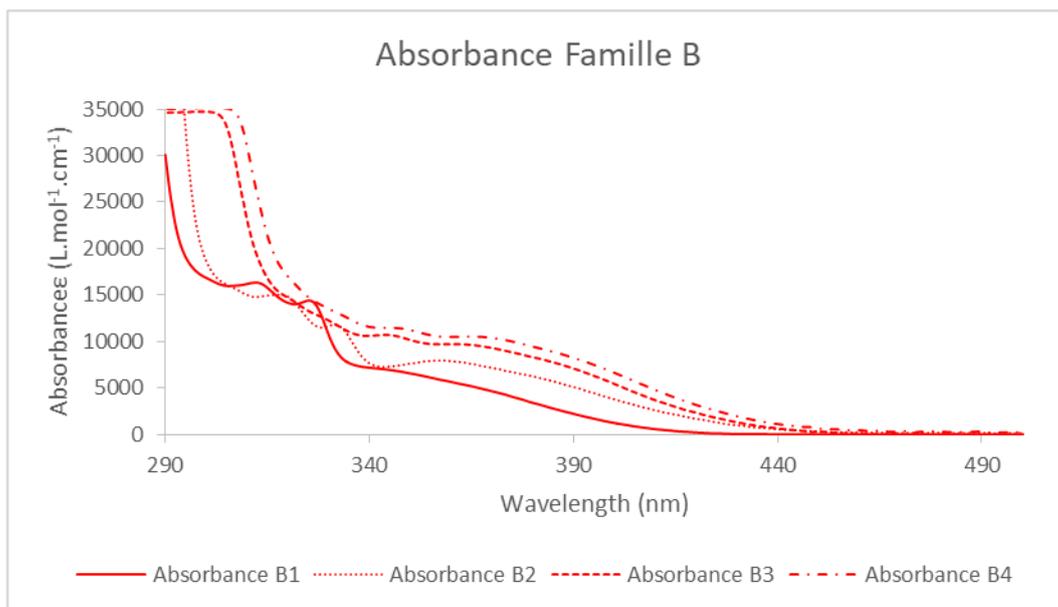


Figure 40 Spectres d'absorbance des molécules de la famille B dans le toluène ( $C = 1 \text{ mM}$ )

Sur la Figure 40 nous pouvons observer une différence notable entre le composé **B1** et le reste de la famille B : **B1** ne présente pas de bande de transfert de charge bien définie. Elle semble centrée sur 335 nm mais une autre bande prend le dessus à 300 nm. De plus, le composé **B1** est le seul qui n'absorbe pas entre 450 nm et 420 nm. En outre, il est important de noter que plus on augmente la richesse en électrons du carbazole, avec des groupements *t*-butyle, phényle et *para*-butylphényle, plus le coefficient d'absorption molaire est important au maximum de la bande de transfert de charge. Enfin, on observe un fort décalage vers le rouge du maximum de la bande de transfert de charge entre **B1** et le reste de la famille B, et ce même si le décalage est toujours présent entre **B2**, **B3** et **B4** mais beaucoup moins prononcé.

Ce déplacement bathochrome (vers le rouge) était attendu : en effet, avec les modélisations par DFT, nous avons pu déterminer les gaps HOMO-LUMO. Ces calculs théoriques montrent que l'augmentation de la richesse électronique des carbazoles entraînent l'augmentation de la valeur du niveau énergétique de la HOMO. De plus, comme aucune modification structurale n'est apportée à la partie acceptrice d'électrons, alors l'énergie de la LUMO ne sera pas influencée de manière significative par la nature de la substitution des carbazoles. Ainsi, l'énergie du gap HOMO-LUMO va diminuer, et ce dernier pouvant être assimilé à la première bande d'absorption de la molécule, alors la longueur d'onde de cette dernière va augmenter (voir Tableau 2).

La détermination des forces d'oscillateurs par TD-DFT (CAM-B3LYP) permet de tracer les spectres d'absorbance UV-visible théoriques correspondant à toutes les molécules de la famille B (voir Figure 41).

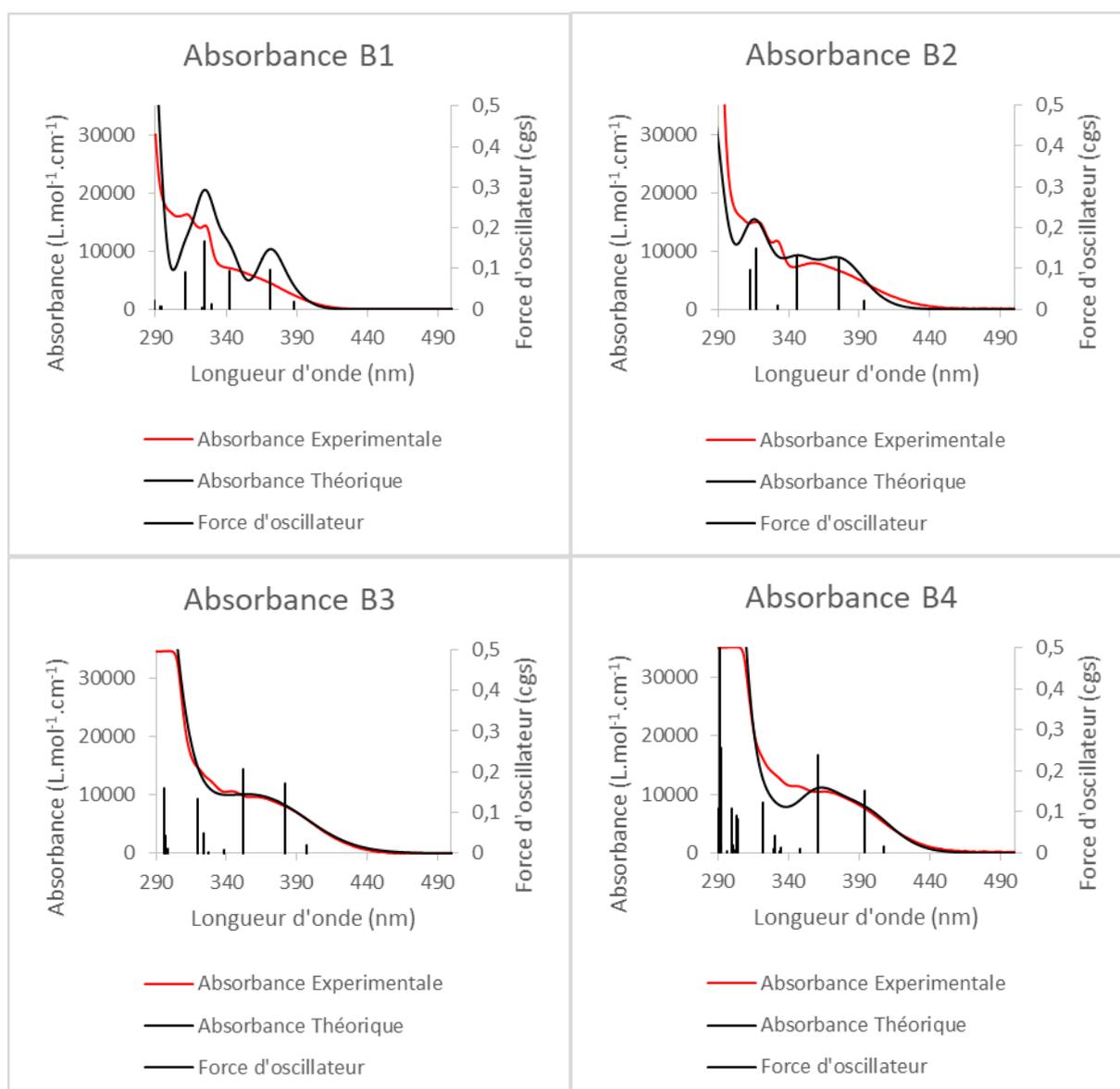


Figure 41 Spectres d'absorbance calculés des molécules de la famille B (TD-DFT CAM-B3LYP, en noir) et expérimentaux (en rouge)

On peut observer que les spectres obtenus théoriquement sont globalement superposables avec ceux obtenus en solution dans le toluène. Des différences sont toutefois notables, principalement pour **B1**, possiblement dues à la solvation dans le toluène ou à l'utilisation de gaussienne plus fines centrées sur les forces d'oscillateur. Par ailleurs, on peut remarquer que la bande de transfert de charge n'est pas composée d'une seule transition, mais d'au moins trois : une première possédant une force d'oscillateur très faible, puis deux beaucoup plus importantes. Il est intéressant de remarquer que, plus on augmente la substitution sur les carbazoles, plus la force d'oscillateur de la troisième bande d'absorption augmente, dépassant même la seconde dans le cas de **B3** et **B4**.

## Famille C'

Pour les absorbances des composés de la famille C', nous obtenons le graphique suivant :

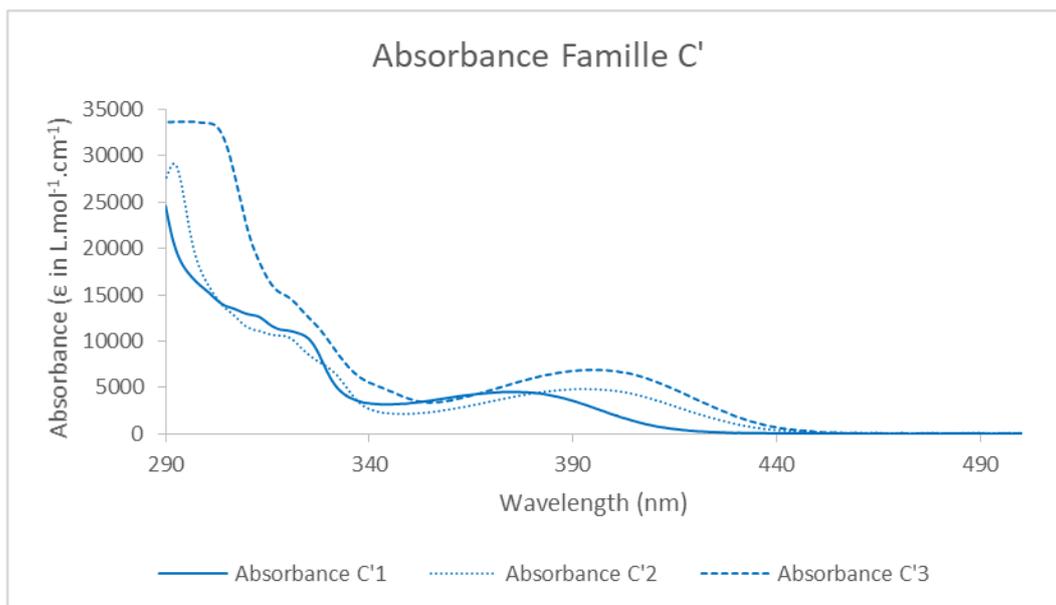


Figure 42 Spectres d'absorbance des molécules de la famille C'

Pour cette famille, on voit que tous les composés possèdent une bande de transfert de charge bien mieux définie que pour la famille B et centrée sur 375 nm pour **C'1**, 393 nm pour **C'2** et 394 nm pour **C'3** (voir Figure 42). On observe également que le coefficient d'absorption molaire au niveau de cette bande de transfert de charge est plus important lorsque l'on augmente l'enrichissement électronique des carbazoles en positions 3 et 6. Enfin on remarque, comme pour la famille B, que le composé **C'1** n'absorbe pas dans la zone 420-440 nm alors que **C'2** et **C'3** présentent une absorbance dans cette région du visible. Ces résultats peuvent être expliqués de la même manière que précédemment avec la variation d'énergie du gap HOMO-LUMO.

En réalisant les calculs par TD-DFT, les spectres d'absorbance UV-visible ont pu être simulés, comme le montre la Figure 43 :

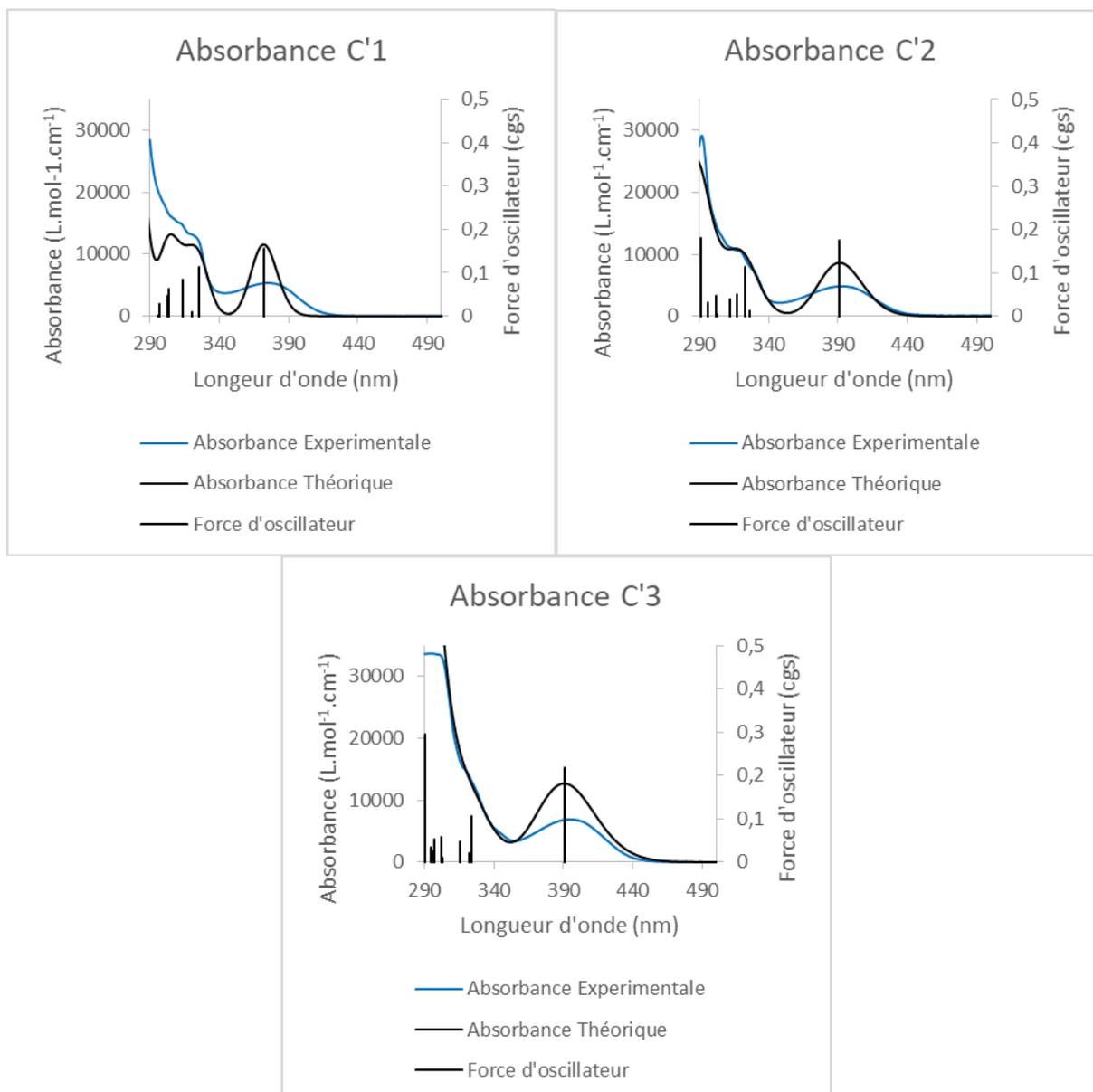


Figure 43 Spectres d'absorbance calculés des molécules de la famille C' (TD-DFT CAM-B3LYP, en noir) et expérimentaux (en bleu)

Contrairement à la famille B, on voit ici que les composés issus de la famille C' ne présentent qu'une seule transition bien définie au niveau de la bande de transfert de charge, comme le laissaient supposer les spectres expérimentaux. Il est également notable que les spectres calculés se superposent bien avec les expérimentaux, et que l'intensité de la force d'oscillateur de la première transition (correspondant à  $S_0 \rightarrow S_1$ ) augmente avec la substitution du carbazole.

## Famille C

Pour terminer sur les absorbances des trois familles, nous avons mesuré l'absorbance de la famille C :

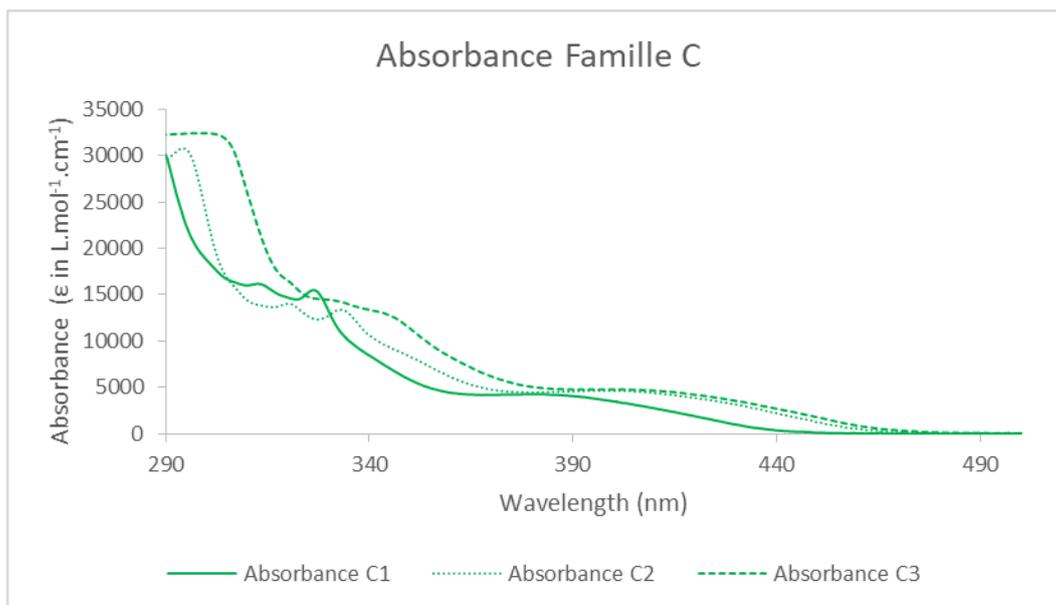


Figure 44 Spectres d'absorbance des molécules de la famille C

Comme le montre la Figure 44, on remarque encore une fois pour cette famille que plus on augmente l'enrichissement électronique des carbazoles, plus on décale vers le rouge le maximum d'absorbance de la bande de transfert de charge. Cependant, cette fois-ci la différence entre **C2** et **C3** au niveau de la bande de transfert de charge est faible que ce soit au niveau du coefficient d'absorption molaire mais également au niveau de la longueur d'onde du maximum. On remarque toutefois qu'il s'agit bien de deux composés différents grâce aux autres transitions de plus fortes énergies qui diffèrent.

Les déterminations des forces d'oscillateur théoriques ont également été réalisées pour cette série, cependant, l'attribution des transitions n'a pas été concluante pour ces molécules et ne sera donc pas présentée. Des résultats préliminaires sur **C1** montrent toutefois que ce qui correspond à la bande de transfert de charge est en réalité composé de plusieurs transitions, comme on aurait pu l'attendre au vu de la largeur de cette dernière.

L'étude des composés pour les trois familles montrent que, au sein d'une même famille, plus on enrichit électroniquement le carbazole, plus la longueur d'onde du maximum de la bande de transfert de charge sera décalée vers le rouge (augmentation du niveau d'énergie de la HOMO avec le caractère électrodonneur du carbazole) et plus le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde sera important. De plus, si l'on compare les familles entre elles, on remarque que les premières bandes d'absorbance correspondant au transfert de charge semblent plus larges pour les familles B et C. Pour la famille B, cela provient de plusieurs transitions proches comme le montrent les calculs théoriques ; par analogie, on peut supposer que la famille C est dans le même cas et que cette distribution de transition proviendrait de la présence de plusieurs carbazoles sur la molécule étudiée.

D'autres points intéressants à aborder sont la différence entre les isomères de position et celles entre les composés mono-substitués composant la famille C' et les di-substitués composant la famille C.

La Figure 45 permet de visualiser les différences au niveau des isomères de position :

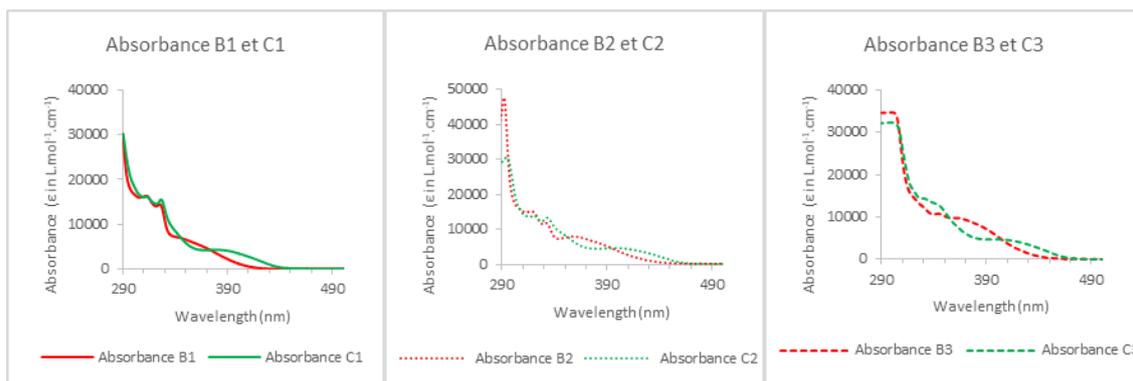


Figure 45 Spectres d'absorbance des différents isomères de position des familles B et C

On remarque bien une tendance qui se dégage de tous les graphiques : les composés de la famille B ont un coefficient d'absorption molaire plus important au maximum de la bande de transfert de charge que les composés de la famille C. Toutefois la longueur d'onde de ce maximum est plus élevée pour les composés de la famille C que pour ceux de la famille B.

Ces résultats étaient anticipés comme le montre les différentes valeurs de gaps HOMO-LUMO (en nm) dans le Tableau 2.

La Figure 46 met en avant les différences entre les composés mono et di-substitués avec le BINOL en positions 3 et 4 sur le phthalonitrile :

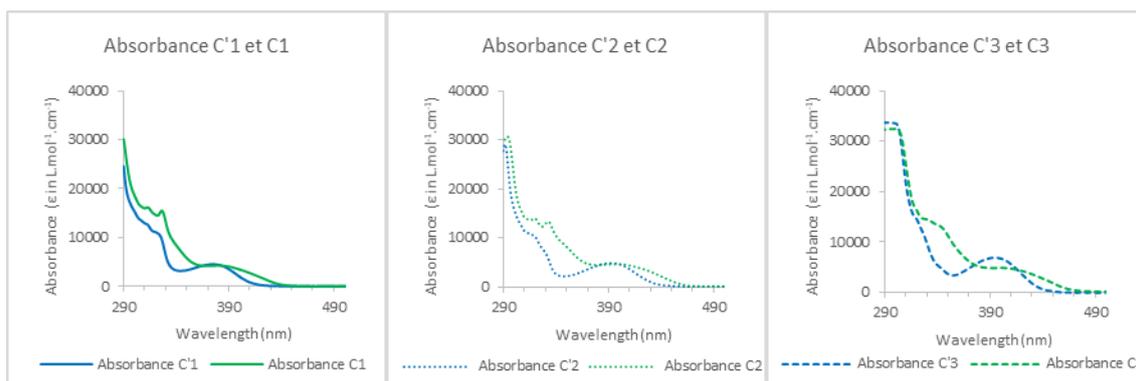


Figure 46 Spectres d'absorbance des molécules mono et di substituées des familles C' et C

Ici, les différences ne sont pas les mêmes que celles observées entre isomères de position. On remarque que pour les couples **C'1-C1** et **C'2-C2** les coefficients d'absorption molaire au maximum de la bande de transfert de charge sont pratiquement les mêmes pour les composés mono et di-substitués. Néanmoins, pour le couple **C'3-C3**, ce n'est pas le cas et le mono-substitué absorbe plus que son analogue di-substitué. D'autre part, toujours au niveau des bandes de transfert de charge, on observe que ces dernières sont plus élargies pour les composés di-substitués. Enfin, sur tous les graphiques on voit que, au niveau où le signal diminue après la bande de transfert de charge pour les composés de la famille C', les composés de la famille C présentent une autre transition. Cette dernière peut venir du carbazole supplémentaire ou bien d'un élargissement des spectres dus à la di-substitution.

D'un point de vue théorique, il est assez compliqué d'apporter une explication précise : pour la famille C', on abaisse l'énergie de la LUMO grâce à l'effet électro-attracteur du fluor, diminuant ainsi le gap HOMO-LUMO ; alors que pour la famille C, on augmente l'énergie de la HOMO en ajoutant un deuxième groupement donneur, ce qui va diminuer également le gap HOMO-LUMO. Instinctivement, il est compliqué de prédire quel phénomène l'emporte. Cependant, comme le montre le Tableau 2 et les résultats expérimentaux, l'ajout d'un deuxième carbazole permet de

diminuer plus fortement le gap HOMO-LUMO dans le cas de la famille C, que la diminution de la LUMO dans le cas de la famille C'.

Le tableau ci-dessous récapitule toutes les données relatives à l'absorbance présentées dans cette partie :

	B1	B2	B3	B4	C'1	C'2	C'3	C1	C2	C3
Max abs (nm)	335	358	368	356	375	393	394	380	396	400
Début abs (nm)	420	460	452	470	424	449	451	446	472	475
Gap HOMO-LUMO (nm)	331	381	395	386	368	387	401	381	399	414
Gap HOMO-LUMO (eV)	3,751	3,251	3,14	3,212	3,372	3,204	3,095	3,255	3,111	2,996
HOMO (eV)	-5,696	-5,443	-5,475	-5,434	-5,839	-5,613	-5,587	-5,637	-5,406	-5,437
LUMO (eV)	-1,945	-2,192	-2,335	-2,222	-2,467	-2,409	-2,492	-2,382	-2,295	-2,441

Tableau 2 Données relatives à l'absorbance pour les composés issus des familles B, C' et C. Les mesures d'énergie ont été réalisées à partir des résultats obtenus par calculs DFT B3LYP (Gaussian)

En conclusion de cette partie sur l'absorbance des différents composés, on peut voir que, pour toutes les familles, l'enrichissement électronique du ou des carbazoles implique un déplacement bathochrome de la première transition observable. De plus, le coefficient d'absorption molaire suit globalement la même tendance. Enfin pour la famille B et la C, la bande de transfert de charge est assez mal définie provenant probablement d'une accumulation de plusieurs transitions, ce qui n'est pas le cas pour les composés de la famille C'.

## Fluorescence

Après avoir étudié les spectres d'absorbance, nous nous sommes intéressés aux spectres de fluorescence. Nous nous sommes placés dans le même solvant (le toluène, à environ  $10^{-5}$  M), ce dernier permettant d'avoir un environnement assez proche des matrices apolaires dans lesquelles se trouvent la plupart des dopants TADF dans les couches émettrices des dispositifs OLED.

Les mesures faites pour la famille B sont reportées sur le graphique suivant :

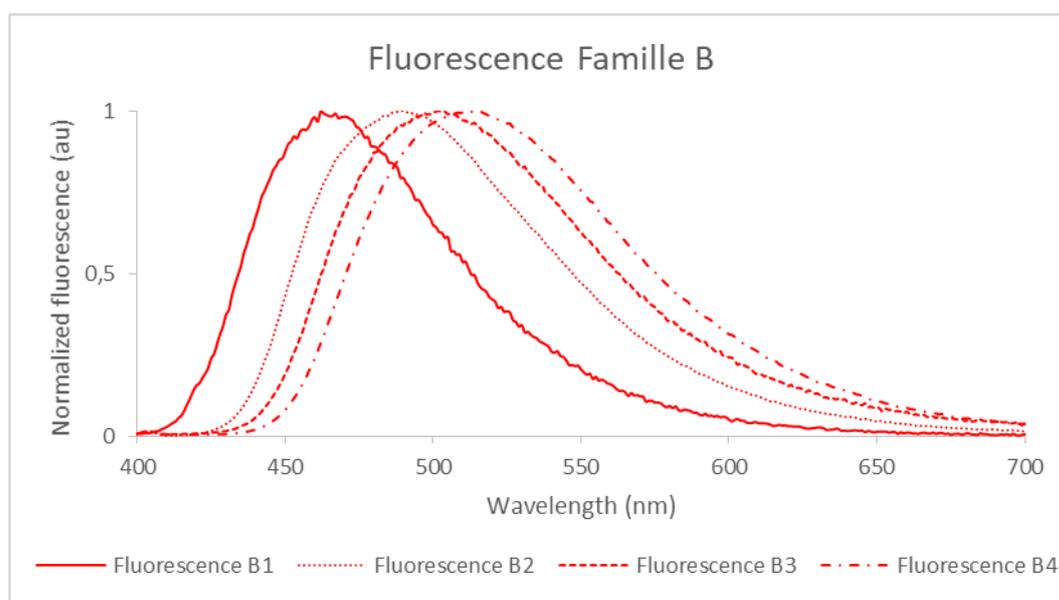


Figure 47 Spectres de fluorescence des molécules de la famille B

Avant toute chose, on peut remarquer que les émissions des composés issus de la famille B (comme ceux des deux autres familles) ne présentent qu'une seule bande assez large typique d'une fluorescence mettant en jeu un transfert de charge. Ce phénomène était attendu au vu des chromophores actifs « donneur(s)-accepteur » mis en jeu dans la conception de ces molécules.

Sur la Figure 47, on remarque que, comme pour l'absorbance, plus on enrichit les donneurs, plus on observe un déplacement bathochrome de la fluorescence. De plus, on remarque que la largeur à mi-hauteur augmente également en fonction du caractère électrodonneur du carbazole. On remarque toutefois que la plus grande différence est entre **B1** et **B2**.

De la même manière pour les familles C' et C, nous obtenons :

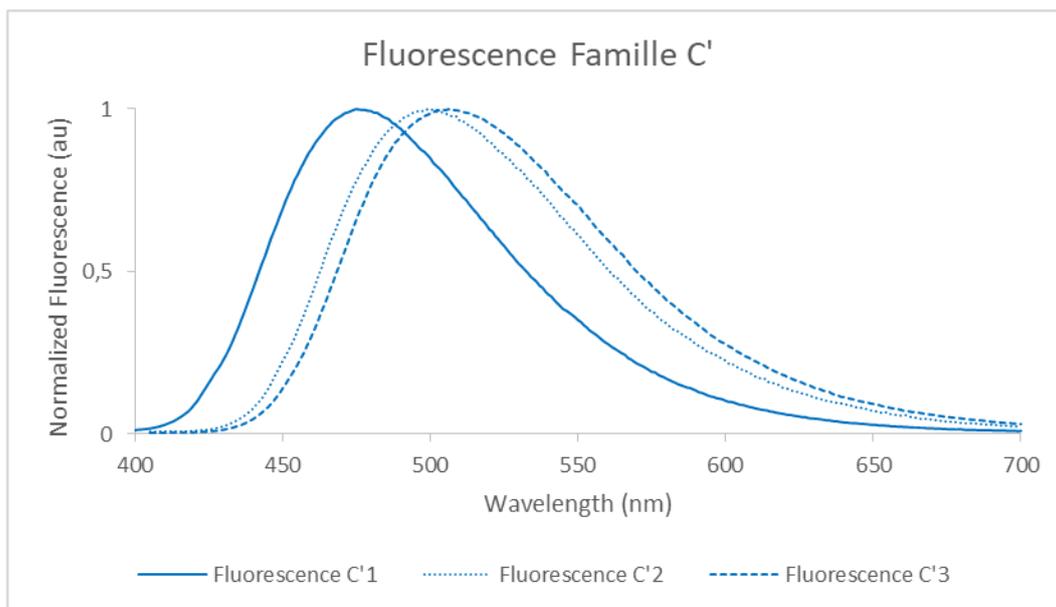


Figure 48 Spectres de fluorescence des molécules de la famille C'

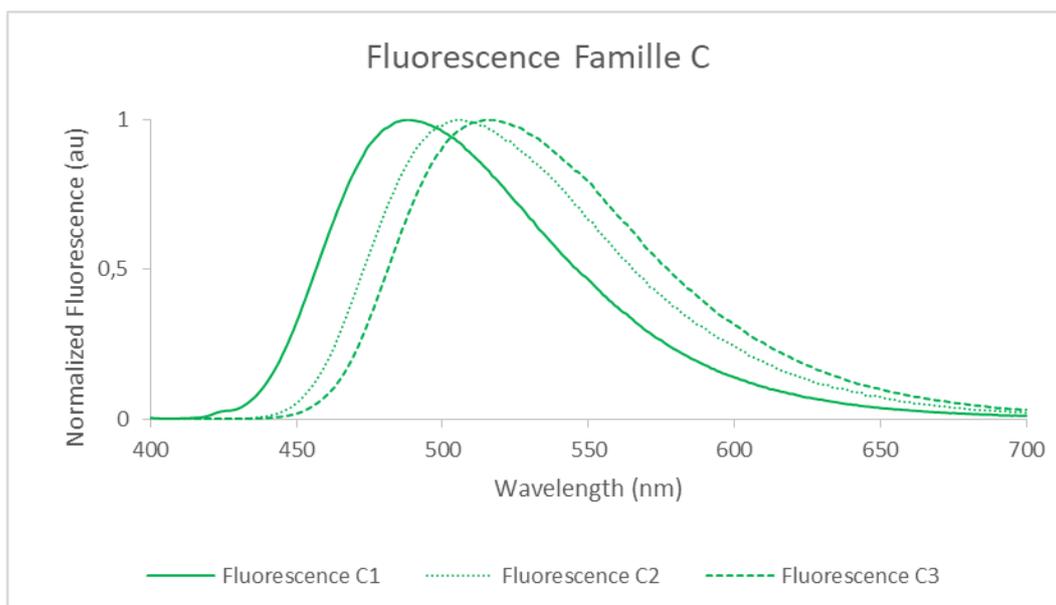


Figure 49 Spectres de fluorescence des molécules de la famille C

Pour ces deux autres familles, le constat est le même que pour la famille B : plus le carbazole est enrichi, plus le maximum d'émission subit un déplacement bathochrome et plus la largeur

spectrale est importante (voir Figure 48 et 49). On remarquera tout de même que la largeur à mi-hauteur n'augmente que très peu pour la famille C (5 nm de différence entre C1 et C3)

Après avoir étudié la tendance au sein d'une même famille, nous nous sommes intéressés aux différences de fluorescence entre isomères de position et entre la mono et la di-substitution :

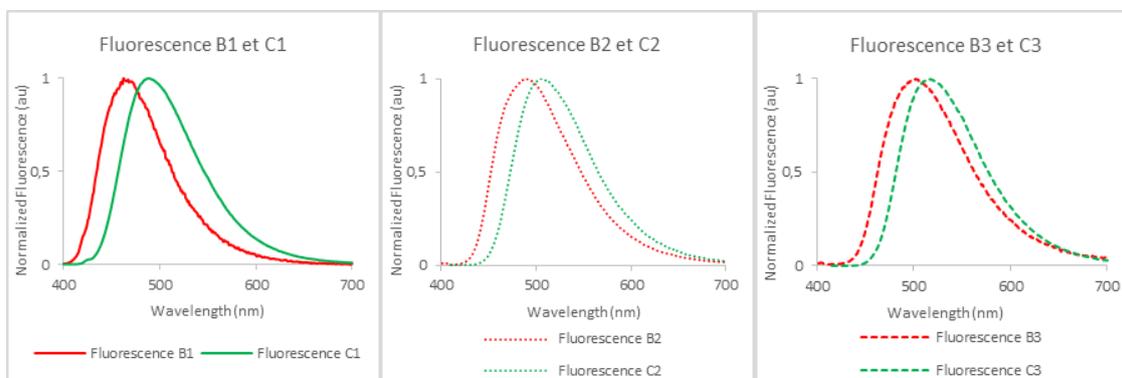


Figure 50 Spectres de fluorescence des différents isomères de position de la famille B et C

La Figure 50 met bien en avant que, quel que soit le dérivé de carbazole utilisé, les composés de la famille C sont toujours plus « rouge » que leurs isomères de position de la famille B. Cette différence peut potentiellement venir d'un effet stérique auquel seraient soumises les molécules de la famille C, ou alors d'un changement important entre les liaisons entre les donneurs et les accepteurs en fonction de la famille étudiée.

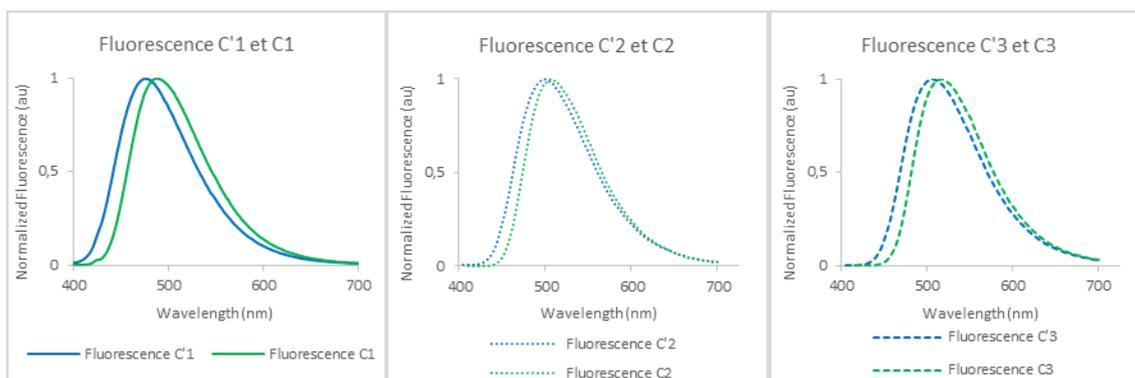


Figure 51 Spectres de fluorescence des molécules mono et di-substituées de la famille C' et C

Comme attendu, chaque molécule issue de la famille C présente un déplacement bathochrome comparé à son analogue mono-substitué (voir Figure 51). Cela vient du fait que les composés de la famille C présentent deux donneurs (contre 1 pour ceux de la famille C'). Cependant ce déplacement est relativement faible (environ 10 nm). On peut alors supposer que l'ajout d'un deuxième carbazole n'influe que très peu sur la longueur d'onde d'émission. Tout se passe comme si pour la famille C, malgré les deux carbazoles présents chimiquement, « orbitalairement » parlant seulement une partie de ceux deux donneurs était impliquée dans le transfert de charge.

Pour conclure, le tableau ci-dessous récapitule toutes les données spectroscopiques relatives à l'émission de fluorescence des composés synthétisés.

Composé	B1	B2	B3	B4	C'1	C'2	C'3	C1	C2	C3
Maximum d'émission (nm)	462	489	502	511	475	500	506	488	506	515
Largeur à mi-hauteur (nm)	81	94	99	104	89	97	100	89	91	94

Tableau 3 Données relatives à la fluorescence pour les composés des familles B, C' et C

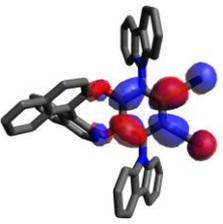
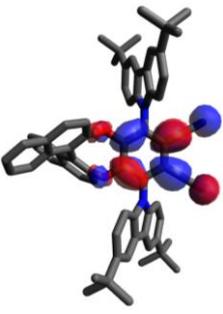
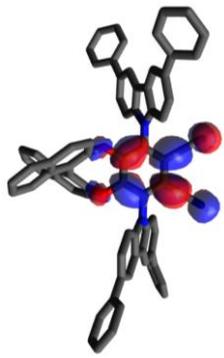
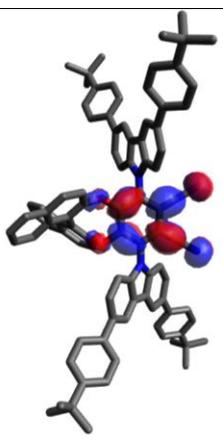
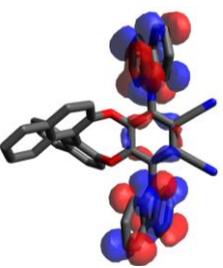
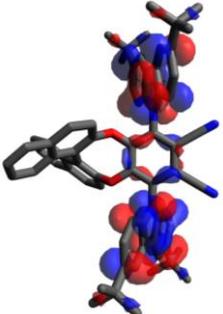
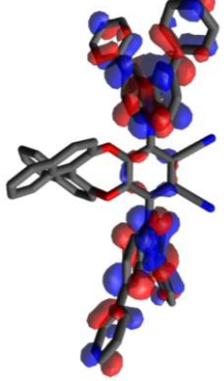
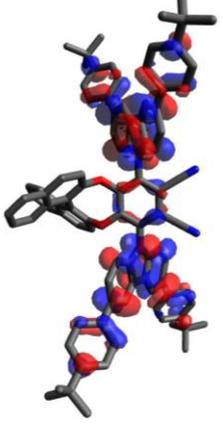
Après avoir étudié les propriétés optiques, nous avons voulu mettre en avant les caractéristiques de fluorescence retardée de nos molécules.

## Fluorescence retardée

Les designs moléculaires que nous avons réalisés devraient présenter des propriétés de TADF. Les structures composées de donneurs et d'accepteurs avec des angles proches de 90° entre ces derniers, permettent d'avoir une bonne séparation HOMO-LUMO et d'obtenir ainsi des de fluorescence retardée.

Dans cette optique nous avons réalisé les modélisations des orbitales frontières de chacune des molécules synthétisées. L'objectif ici était de visualiser de manière qualitative la répartition, et donc la séparation, des HOMO et des LUMO des différentes molécules.

Le tableau ci-dessous permet de visualiser, par famille, la répartition des orbitales HOMO et LUMO pour chacun des composés synthétisés. Ces représentations ont été obtenues après optimisation géométrique de chaque molécule dans le vide à l'état fondamental (DFT, B3LYP, 6-31g(d)).

Famille B	B1	B2	B3	B4
LUMO				
HOMO				

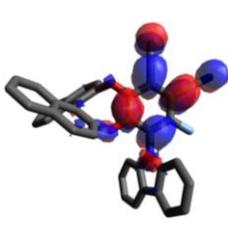
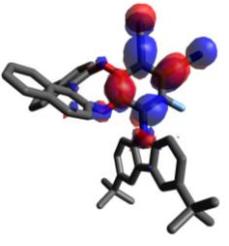
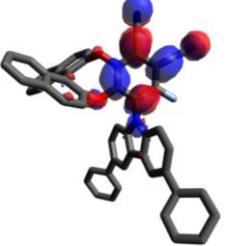
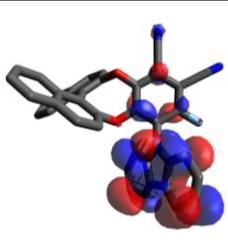
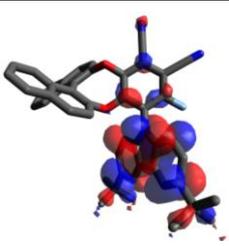
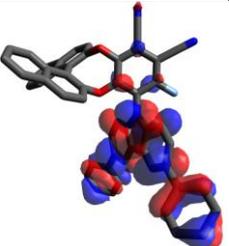
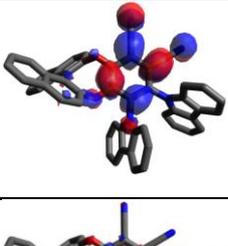
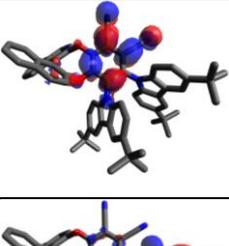
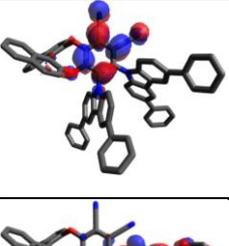
Famille C'	C'1	C'2	C'3	
LUMO				
HOMO				
Famille C	C1	C2	C3	
LUMO				
HOMO				

Tableau 4 Répartition des orbitales HOMO et LUMO pour les composés des 3 familles

Dans ce tableau, on peut remarquer que pour chaque composé d'une même famille, les coefficients orbitaux relatifs à la LUMO sont principalement localisés au niveau du phtalonitrile. Ce résultat était attendu, car aucune modification sur la partie acceptrice n'est réalisée au sein d'une même famille. On peut également observer que, lorsque l'on enrichit le(s) carbazole(s), la HOMO a tendance à se localiser encore plus au niveau de ce(s) dernier(s). Il convient de souligner aussi que, pour les molécules substituées avec au moins un 3,6-diphénylcarbazole, la HOMO est répartie à la fois sur la partie carbazole, mais aussi sur la partie phényle. Enfin, pour les composés de la famille C, on voit que la HOMO est principalement concentrée sur le carbazole le plus éloigné de l'unité chirale. Cette information pourrait expliquer les faibles différences d'absorption et d'émission entre les composés de la famille C et ceux de la famille C' : si « un seul » carbazole est impliqué dans le transfert de charge pour la famille C, alors cette dernière peut être assimilée à un isomère de position de la famille C'.

Pour toutes les molécules, on voit que la répartition orbitale est cohérente avec l'obtention de potentielles propriétés de fluorescence retardée : le recouvrement orbitalaire entre les orbitales frontières étant faible.

Ces résultats théoriques étant qualitatifs, nous avons demandé à notre collaborateur Jean-Pierre Dognon de déterminer, de manière théorique également, la différence d'énergie entre l'état singulet de plus basse énergie et l'état triplet de plus basse énergie pour chacune de nos molécules afin de voir si le  $\Delta E_{ST}$  était cohérent avec une émission de fluorescence retardée.

Les valeurs de  $\Delta E_{ST}$  sont compilées dans le Tableau 5:

Composé	$\Delta E_{ST}$ (meV)
<b>1<sup>44</sup></b>	171
<b>B1</b>	54
<b>B4</b>	22
<b>C'1</b>	13
<b>C'2</b>	53
<b>C'3</b>	9
<b>C1</b>	136
<b>C2</b>	70
<b>C3</b>	75

Tableau 5 Valeurs de  $\Delta E_{ST}$  calculées avec un set de base PBE0 et la fonctionnelle def2-TZVP

Afin de pouvoir comparer les différentes valeurs de  $\Delta E_{ST}$ , celle du composé publié par notre groupe en 2016 est aussi présentée dans le Tableau 5 (**1**). En effet, comme nous savons que ce composé est TADF, son  $\Delta E_{ST}$  est nécessairement assez faible pour permettre ce phénomène. Les valeurs de  $\Delta E_{ST}$  pour **B2** et **B3** ne sont pas représentées pour des raisons de temps de calcul : les calculs de  $\Delta E_{ST}$  demandent un temps processeur très important, c'est pourquoi pour la famille B, nous avons choisi de réaliser, en priorité, les calculs des « extrêmes » **B1** et **B4** en supposant que les valeurs des  $\Delta E_{ST}$  de **B2** et **B3** seraient comprises entre celles des deux autres composés de la famille.

On observe que, pour tous les composés, les valeurs sont cohérentes avec de l'émission de fluorescence retardée. Les valeurs de  $\Delta E_{ST}$  sont toutes inférieures à celle de notre composé de référence (S)/(R)-**1**, ce qui indique que les molécules des familles B, C' et C requièrent moins d'énergie pour effectuer un croisement inter système inverse. Il est intéressant de remarquer que le composé **C'3** possède la plus faible valeur de  $\Delta E_{ST}$  indiquant que l'énergie nécessaire pour réaliser le croisement intersystème inverse est minime.

Avec ces résultats théoriques très encourageants en main, nous avons voulu prouver de manière expérimentale la présence des propriétés de TADF de toutes nos molécules. Afin de mettre en avant les propriétés de fluorescence retardée, nous avons tout d'abord essayé de mesurer les temps de vie de fluorescence des différents composés en solution dégazée à l'azote ou à l'argon (pour éliminer l'oxygène triplet). Nous espérions obtenir un déclin bi-exponentiel correspondant à la fluorescence prompte et à la fluorescence retardée. Cependant, lors de nos mesures, nous n'avons pas observé ce déclin caractéristique. En effet, dans la plupart des cas nous observions un déclin correspondant à de la fluorescence prompte relativement longue (compris entre 50 et 200 ns) de chaque composé. Pour certaines molécules, en saturant la réponse instrumentale, nous avons été capables de discerner un déclin bi-exponentiel, cependant ce dernier n'était pas caractérisable. Nous avons donc réalisé des mesures en solution solide, qui sont mises en avant ci-après.

## Rendements quantiques

A partir des premiers résultats de mesure du temps de vie, nous nous sommes tournés vers la détermination des rendements quantiques. Nous avons évalué ces derniers pour chaque composé dans 3 conditions différentes : en solution non dégazée (donc avec la présence d'oxygène triplet), en solution dégazée avec de l'azote ou de l'argon (mêmes conditions que pour les spectres de fluorescence), et en film fin. Les mesures de rendement quantique ont été réalisées avec une sphère d'intégration pour les films (c'est-à-dire de manière absolue) alors que ceux en solution

ont été déterminés de manière relative grâce à des références adaptées à l'absorption et à l'émission de chaque composé.

Les films fins ont été réalisés par « drop-casting » dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec un taux de dopage de 0,1% en masse des molécules issues des familles B, C' ou C (pour plus d'informations sur la méthode de « drop-casting » voir la partie expérimentale). La mise en forme en film fin permet de figer les molécules dans des conformations qui peuvent favoriser la désexcitation radiative à l'instar de ce qui peut se passer dans la couche émettrice d'une OLED.

Les mesures de rendements quantiques permettent d'obtenir la Figure 52 et le Tableau 6 :

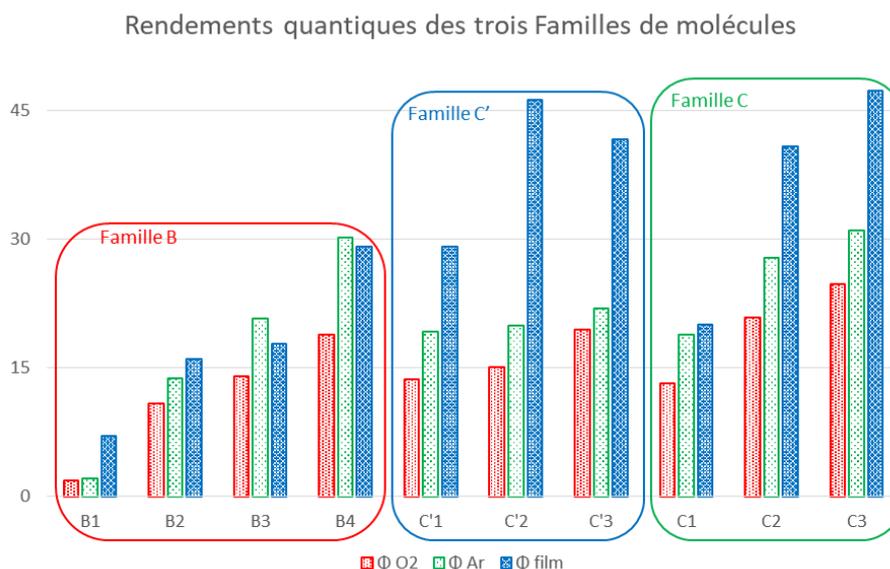


Figure 52 Diagramme en barre des différents rendements quantiques mesurés

Composé	Φ O2 (toluène)	Φ Ar (toluène)	Φ film
<b>B1</b>	2	2	7
<b>B2</b>	11	14	16
<b>B3</b>	14	21	18
<b>B4</b>	19	30	29
<b>C'1</b>	14	19	29
<b>C'2</b>	15	20	46
<b>C'3</b>	20	22	43
<b>C1</b>	13	19	20
<b>C2</b>	21	28	41
<b>C3</b>	25	31	47

Tableau 6 Valeurs des différents rendements quantiques

Ici, nous pouvons remarquer que quel que soit le composé, les rendements quantiques augmentent entre la solution dégazée par rapport à la solution sous air. De plus une fois normalisés, les spectres de fluorescence sous air et dégazés sont identiques. Cela nous donne un premier indice sur le caractère TADF de nos molécules. En outre, comme les molécules se trouvent figés dans une matrice (bloquage des conformations, favorisant la désexcitation radiative), les rendements quantiques en film fin se trouvent être bien supérieurs à ceux en solution notamment pour les familles C' et C. Par ailleurs, pour toutes les familles, on peut voir que le rendement quantique sous air et dégazé augmente avec la substitution des carbazoles en positions 3 et 6 : plus le carbazole est enrichi, plus le rendement quantique augmente. De plus, si l'on compare les

familles B et C, on voit que l'isomérisation de position a une grande influence sur les rendements quantiques. Les molécules issues de la famille C possèdent des rendements quantiques bien supérieurs à leurs homologues de la famille B. Enfin la comparaison entre les molécules mono-substituées de la famille C' et di-substituées de la famille C montre que les rendements quantiques sont assez proches. On remarque toutefois une performance légèrement plus haute pour la famille C.

## Temps de vie en film fin

Nous avons voulu ensuite caractériser le temps de vie de fluorescence de nos composés en film mince. Pour nous assurer de l'absence d'oxygène triplet pouvant atténuer la réponse TADF, nous nous sommes placés sous vide pour faire ces mesures.

Contrairement aux mesures en solution, nous avons pu mesurer bien distinctement des déclin bi-exponentiels, démontrant bien les propriétés de fluorescence retardée de nos molécules. La Figure 53 ci-dessous montre un exemple de déclin observés (le reste des temps de vie de fluorescence se trouvent en partie expérimentale).

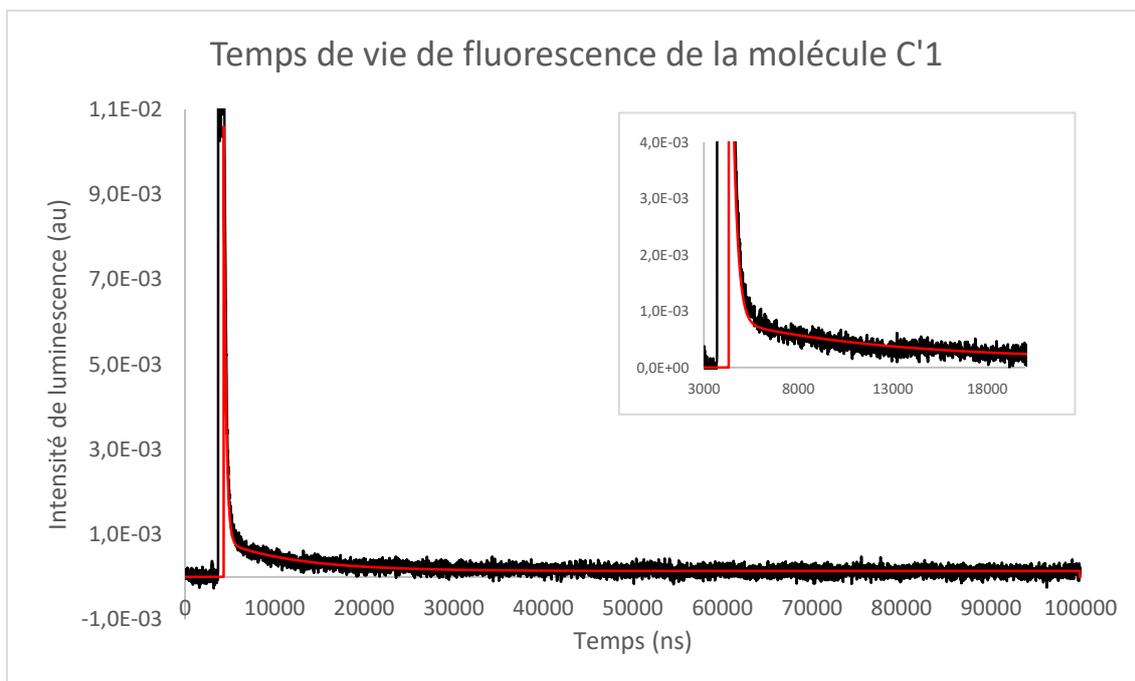


Figure 53 Temps de vie de fluorescence de la molécule C'1 avec zoom sur la partie « rupture de pente », en noir : données expérimentales, en rouge : fit

Le tableau ci-dessous présente les différents temps de vie de fluorescence prompte et de fluorescence retardée que nous avons pu mesurer :

composé	$\tau_{PF}$ (ns)	$\tau_{DF}$ ( $\mu$ s)
<b>B1</b>	8	10
<b>B2</b>	23	45
<b>B3</b>	22	39
<b>B4</b>	43	16
<b>C'1</b>	10	6
<b>C'2</b>	12	19
<b>C'3</b>	11	2
<b>C1</b>	11	18
<b>C2</b>	11	40
<b>C3</b>	15	22

Tableau 7 Constantes de temps de fluorescence prompte et de fluorescence retardée pour chaque molécule

A partir de ces valeurs, on ne peut pas voir de réelle tendance se dessiner. Au sein d'une même famille les valeurs augmentent et diminuent avec l'enrichissement électronique (qu'il soit par effet mésomère ou effet inductif). Toutefois, ces mesures nous ont permis de mettre en avant la présence de TADF pour toutes les molécules synthétisées. Par ailleurs, il convient de remarquer que les constantes de temps de fluorescence retardée sont du même ordre de grandeur que celles présentes dans la littérature (voir chapitre précédent). Toutefois ces comparaisons doivent être prises avec beaucoup de précaution car les conditions de mesure ne sont pas les mêmes (pas la même matrice, pas le même dopage, ni le même appareil de mesure).

Pour conclure, les designs moléculaires que nous avons imaginés constituant les familles B, C' et C présentent bien les propriétés de fluorescence retardée attendues. En outre, les valeurs de  $\Delta E_{ST}$  obtenues de manière théorique montrent que l'énergie nécessaire pour effectuer le croisement inter système inverse est relativement faible pour toutes les molécules.

## AIEE

Toutes les molécules issues des familles B, C' et C sont luminescentes dans le toluène, néanmoins, les travaux de Tang *et al.*<sup>46</sup> nous ont poussés à étudier les propriétés d'émission par agrégation de nos molécules. Nous suspectons des propriétés d'AIEE car, en plaçant les produits sous irradiation UV, nous avons pu observer une luminescence émanant des différentes poudres.

Nous avons donc entrepris des expériences visant à former des agrégats en solution. Pour cela nous avons placé nos produits en solution diluée (10  $\mu$ M) dans le tétrahydrofurane (THF) puis nous avons augmenté la proportion d'eau dans le THF. Le THF étant un « bon » solvant pour les composés synthétisés, lorsque la proportion d'eau (« mauvais » solvant ici) est nulle, aucun agrégat n'est formé. En augmentant la proportion d'eau, on force les molécules à s'agréger en raison de leur faible solubilité en milieu aqueux.

Pour toutes les molécules, nous avons pu observer le même comportement : de 0% à 50% d'eau (en volume) une diminution de l'intensité de fluorescence a été observée, couplée à un déplacement bathochrome du maximum d'émission. Au-delà de 50% et jusqu'à 99% d'eau, un regain de luminescence est constaté, atteignant au minimum l'intensité de luminescence dans le THF, voire la surpassant souvent. De plus la longueur d'onde du maximum d'émission est proche de celle observée dans le toluène. Les Figures ci-dessous montrent un exemple des propriétés AIEE des molécules synthétisées.

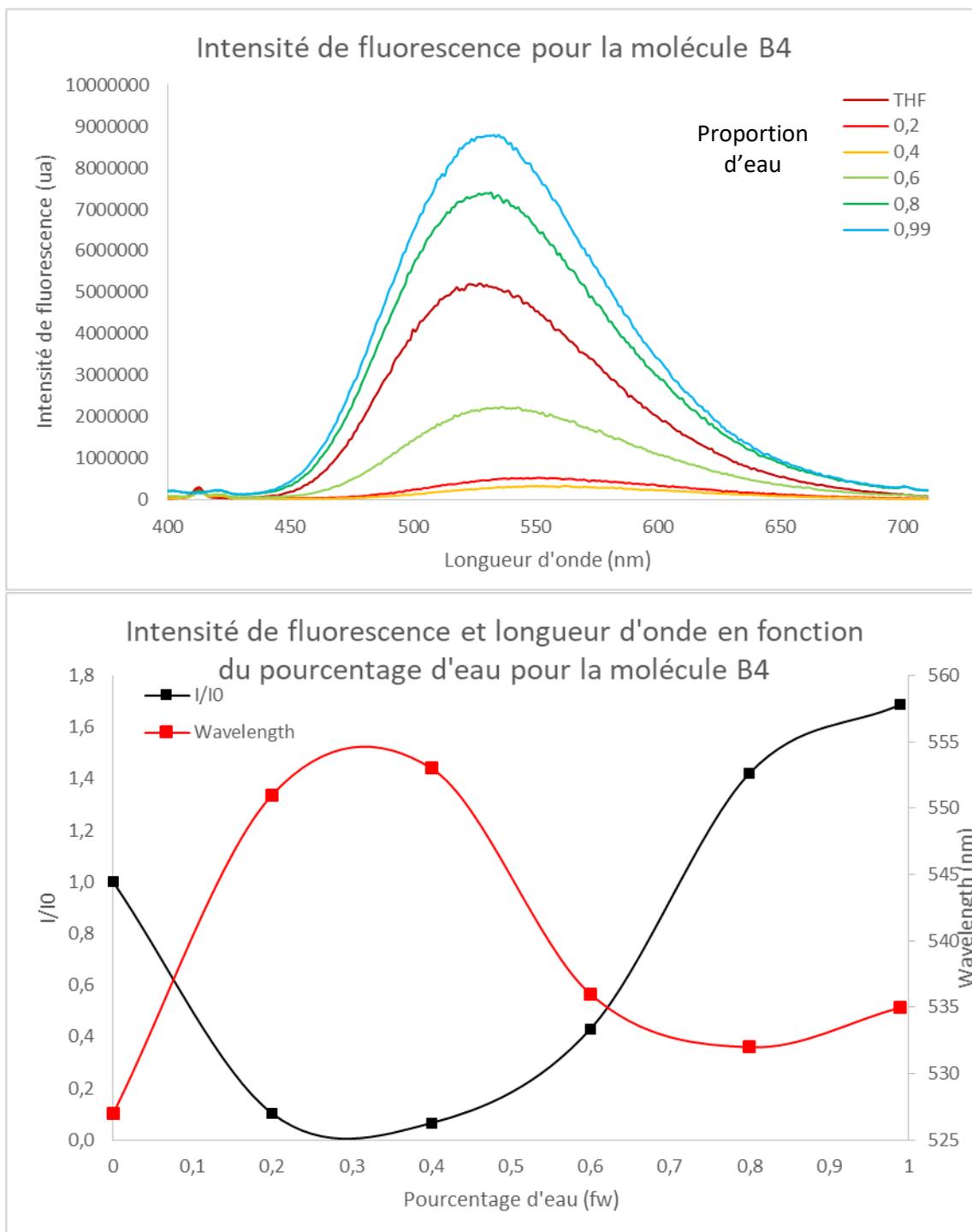


Figure 54 Graphiques mettant en avant les propriétés d'AIEE pour la molécule **B4**

Après avoir vérifié le caractère AIEE de chacune de nos molécules, nous avons souhaité caractériser les différents agrégats formés. Nous avons donc entrepris des mesures de diffusion dynamique de la lumière (abrégée DLS pour Dynamic Light Scattering) qui permettent de déterminer la taille des particules en suspension. Cependant, lors des premières mesures nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité : en réalisant plusieurs mesures successives, nous obtenions des tailles d'agrégats très différentes. Ce problème peut avoir plusieurs sources : soit les échanges des parties formant les agrégats sont trop rapides devant la durée de mesure par DLS, soit la sensibilité de l'appareil n'est pas adaptée à ce type de mesures (sachant que les appareils sont couramment utilisés pour caractériser des objets assez gros comme des micelles),

soit le rayon lumineux qui sert d'excitatrice interagit avec la matière au sein de la solution. Nous n'avons donc pas pu caractériser les agrégats formés.

## Conclusion sur les propriétés photophysiques

Pour conclure sur les propriétés photophysiques, l'étude de tous les composés synthétisés nous a apportée de nombreuses informations. Tout d'abord concernant l'absorbance, l'isomérisation de position montre que les produits absorbent à des longueurs d'ondes légèrement différentes alors que la mono-substitution permet d'avoir un spectre d'absorption moins large au niveau de la bande de transfert de charge. Ensuite, les composés sont tous émissifs en solution dans le toluène, le domaine d'émission étant compris dans le visible et plus particulièrement entre les couleurs bleues et vertes. La fonctionnalisation des carbazoles avec des groupements électro-donneurs (par effet inductif ou mésomère) conduit au déplacement des spectres d'absorption et d'émission vers le rouge. L'isomérisation de position induit un déplacement bathochrome du maximum d'émission pour la famille C, contrairement à la famille de composés mono-substitués qui subit un faible déplacement hypsochrome (vers le bleu) par rapport à ses analogues di-substitués. Il est important de noter que les variations de largeur à mi-hauteur sont minimales et ne peuvent pas être considérées comme significatives. En outre, les rendements quantiques atteignent des valeurs intéressantes pour certains composés et l'étude sur la substitution des carbazoles permet de montrer que plus le carbazole est enrichi électroniquement, plus les rendements quantiques augmentent. L'isomérisation de position révèle que les substitutions de l'unité BINOL en positions 3 et 4, correspondant aux familles C' et C, est bien plus favorable à l'obtention de bons rendements quantiques, et que la di-substitution reste plus intéressante pour la désexcitation radiative. Toutes les molécules présentent un caractère AIEE, montrant une émission également sous la forme d'agrégats, ce qui laisse penser qu'elles peuvent composer entièrement la couche émissive d'OLED. Enfin, nous avons pu montrer que toutes ces molécules présentent également des propriétés de fluorescence retardée, ce qui est indispensable pour récupérer, théoriquement, tous les excitons dans des dispositifs OLED.

## Propriétés chiroptiques

Après avoir évalué les propriétés photophysiques des molécules synthétisées, leurs propriétés chiroptiques ont été étudiées. Pour cela, nous avons utilisé deux techniques d'analyse : le dichroïsme circulaire (CD) et la mesure d'émission de lumière circulairement polarisée (CPL). La première donne des informations sur l'environnement chiral des différentes transitions depuis l'état fondamental alors que la seconde nous permet d'avoir le même type d'informations depuis l'état excité. L'hypothèse principale est que l'étude des trois familles de molécules synthétisées nous permettrait de comprendre quels sont les paramètres les plus pertinents pour maximiser l'efficacité de la perturbation du motif chiral sur le système donneur-accepteur à la fois à l'état fondamental et à l'état excité.

## Etude du dichroïsme circulaire (CD)

L'étude du dichroïsme circulaire a été réalisée dans les mêmes conditions que l'absorbance UV-visible. Cependant, comme on a pu le voir dans la partie Absorbance, entre les

trois différentes familles, les transitions et leurs intensités mises en jeu ne sont pas les mêmes ; comparer directement les spectres de deux familles différentes n'est donc pas cohérent. C'est pourquoi pour comparer les composés de deux familles différentes, il conviendra de comparer les  $g_{abs}$  à des longueurs d'onde précises (notamment au maximum de la bande de transfert de charge). Les mesures présentées ci-après ont été réalisées dans le toluène à une concentration de 1 M dans une cuve de trajet optique de 1 mm.

Toutefois, au sein d'une même famille, les transitions impliquées sont relativement semblables, il est donc possible de pouvoir comparer directement les différents spectres CD.

## Famille B

Les mesures de chaque énantiomère des composés de la famille B nous ont permis de tracer les graphiques de la Figure 55 :

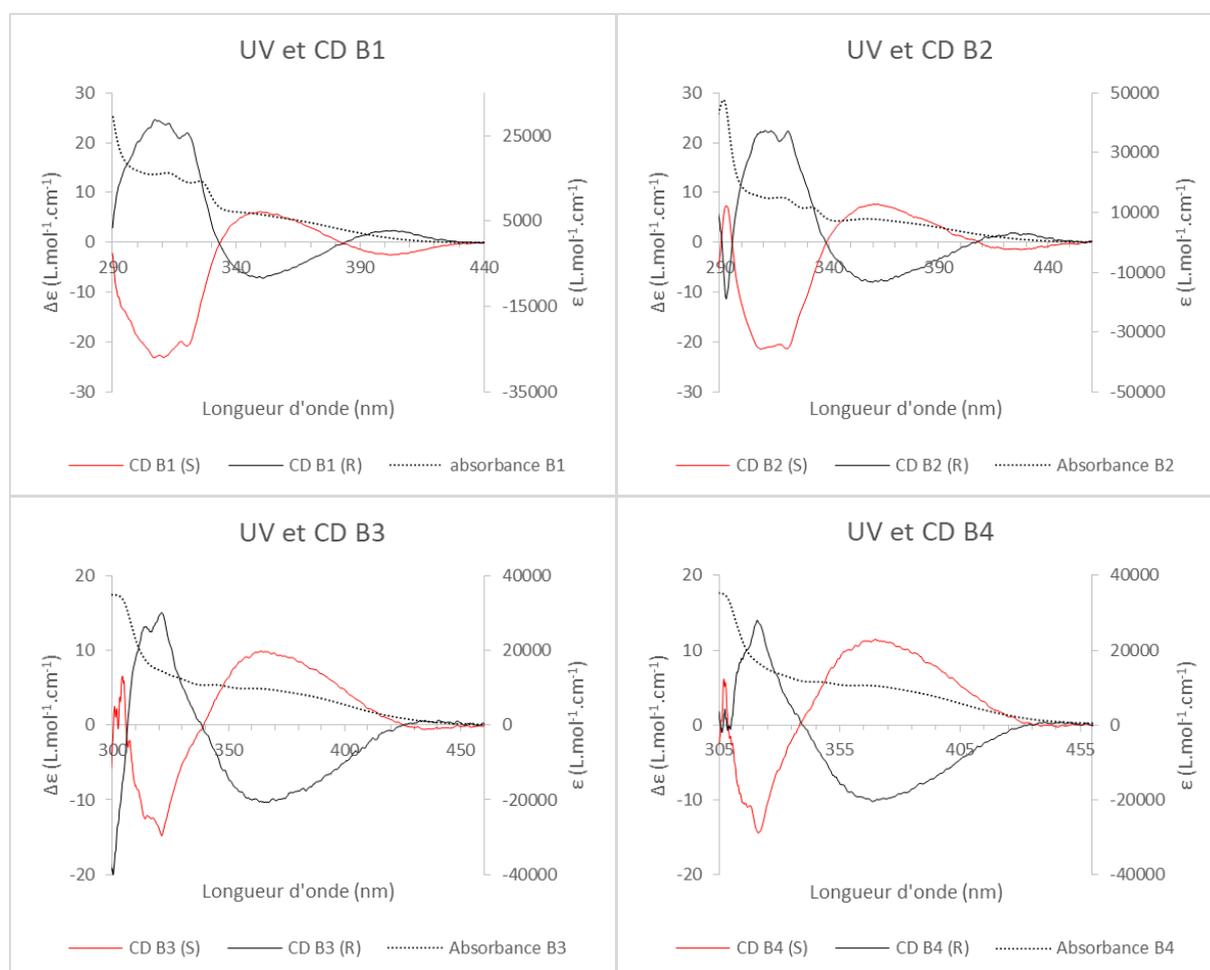


Figure 55 Spectres CD et UV des composés de la famille B

Ces différents graphiques nous donnent de nombreuses informations : tout d'abord, on remarque que pour tous les composés, la perturbation chirale est effective sur le système donneur accepteur à l'état fondamental. En effet, on remarque que le signal CD de chaque énantiomère est différent de zéro au niveau de la bande de transfert de charge quel que soit le composé. En regardant les spectres CD, on remarque aussi que toutes les molécules présentent un effet Cotton : il y a une augmentation (ou une diminution) du signal CD jusqu'à un extremum local puis ce dernier passe

par la ligne de base et change de signe. Pour les composés **B1**, **B2** et **B3**, on observe distinctement un double effet Cotton : le signal change deux fois de signe sur la plage de longueurs d'onde étudiée. Cependant ce phénomène n'est pas aisément identifiable pour le composé **B4**. On remarque que l'effet Cotton aux hautes longueurs d'onde pour les composés **B1**, **B2** et **B3** ne s'annule pas aux mêmes longueurs d'onde : on voit un déplacement bathochrome lorsque l'on augmente l'enrichissement électronique du carbazole (voir Tableau 9). Pour l'effet Cotton présent sur toutes les molécules de la famille B, la longueur d'onde où le signal s'annule est quasiment toujours la même (environ 338 nm), ce qui pourrait dire que les transitions correspondant à cette longueur d'onde sont les mêmes pour toutes les molécules.

Ces résultats amènent l'hypothèse suivante : il est possible que les composés de la famille B possèdent une transition électronique faible (car elle ne se voit pratiquement pas sur l'absorbance) mais une transition magnétique forte (puisqu'on la discerne en CD) à des longueurs d'ondes plus grandes que la bande de transfert de charge. Cependant, cette dernière perd en intensité avec l'augmentation de la richesse électronique des carbazoles.

Dans ce cas, les longueurs d'onde d'absorption maximale au niveau de la bande de transfert de charge évoquées dans le Tableau 2 sont à prendre avec précaution.

Pour vérifier cette supposition, nous avons réalisé des calculs TD-DFT afin de simuler les spectres de dichroïsme circulaire des composés de la famille B :

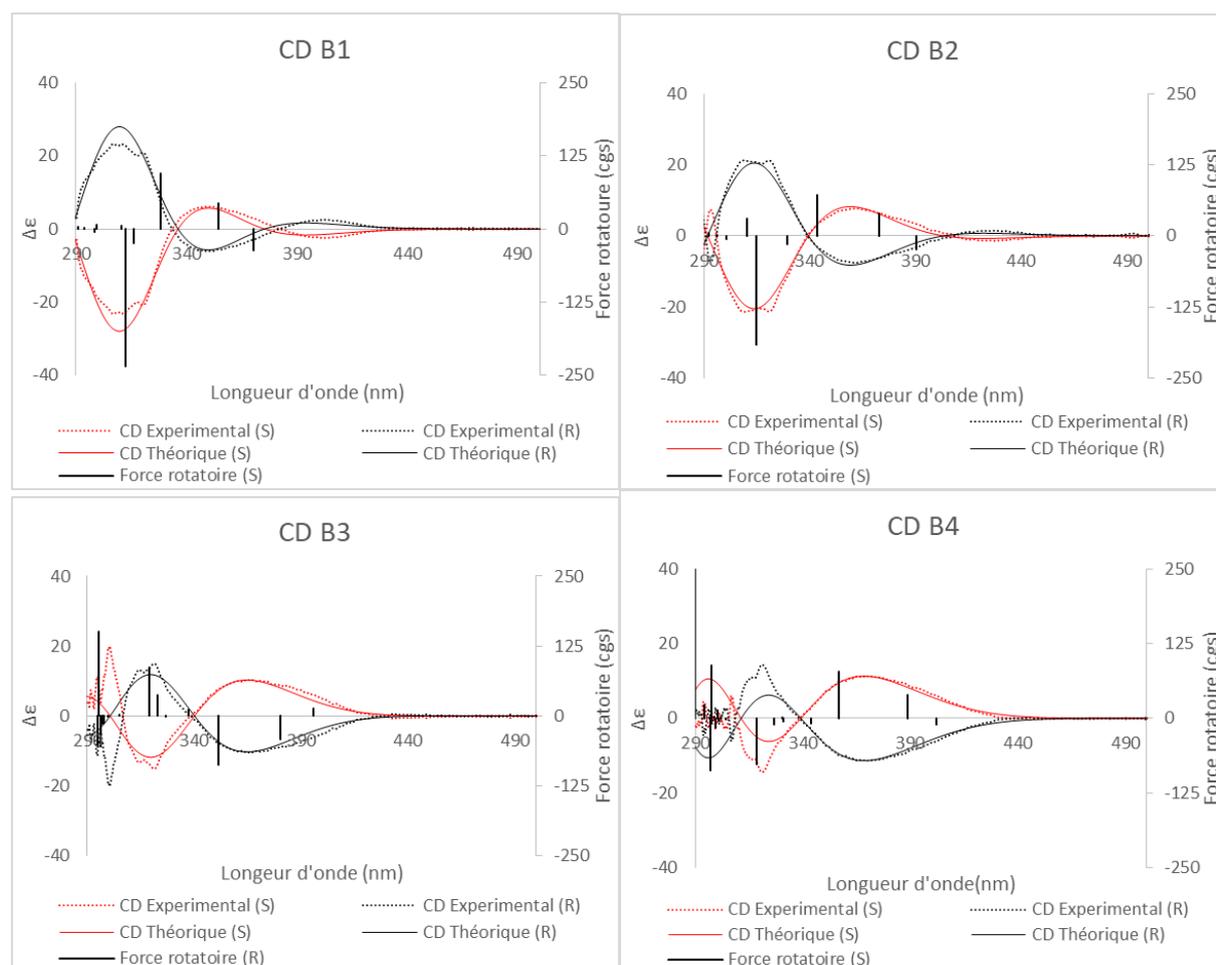


Figure 56 Spectres simulés de dichroïsme circulaire (TD-DFT def2-TZVP) pour les composés de la famille B (en pointillé les spectres expérimentaux, en traits plein les spectres simulés)

La Figure 56 montre que les résultats théoriques sont très proches de ceux obtenus expérimentalement. De plus, on peut voir une explication de la disparition de l'effet Cotton évoqué précédemment pour le composé **B4** : l'intensité (en valeur absolue) de la première transition observée est plus faible comparée à la deuxième et la troisième, de plus, sa valeur diminue au fur et à mesure de l'enrichissement du carbazole, devenant caduque dans le cas de **B3** et **B4**. En regardant plus en détails les valeurs des forces rotatoires des trois premières transitions (voir Tableau 8), qui composent la bande de transfert de charge observée expérimentalement, on remarque que la première diminue fortement avec l'augmentation de l'enrichissement des carbazole, la seconde n'évolue que très peu et la dernière diminue légèrement. Toutefois comme la première diminue énormément, les ratios avec les deux autres s'en trouvent également diminués, ce qui peut expliquer la disparition du premier effet Cotton.

	1ère transition (cgs)	2ème transition (cgs)	3ème transition (cgs)
<b>B1</b>	35,75	44,40	95,15
<b>B2</b>	24,63	38,73	72,31
<b>B3</b>	14,08	42,37	88,42
<b>B4</b>	10,71	39,88	78,43

Tableau 8 Valeurs absolues des forces rotatoires des trois premières transitions de la famille B

A partir des données de CD et d'absorbance nous avons pu tracer les spectres de  $g_{abs}$  en fonction de la longueur d'onde pour les molécules de la famille B :

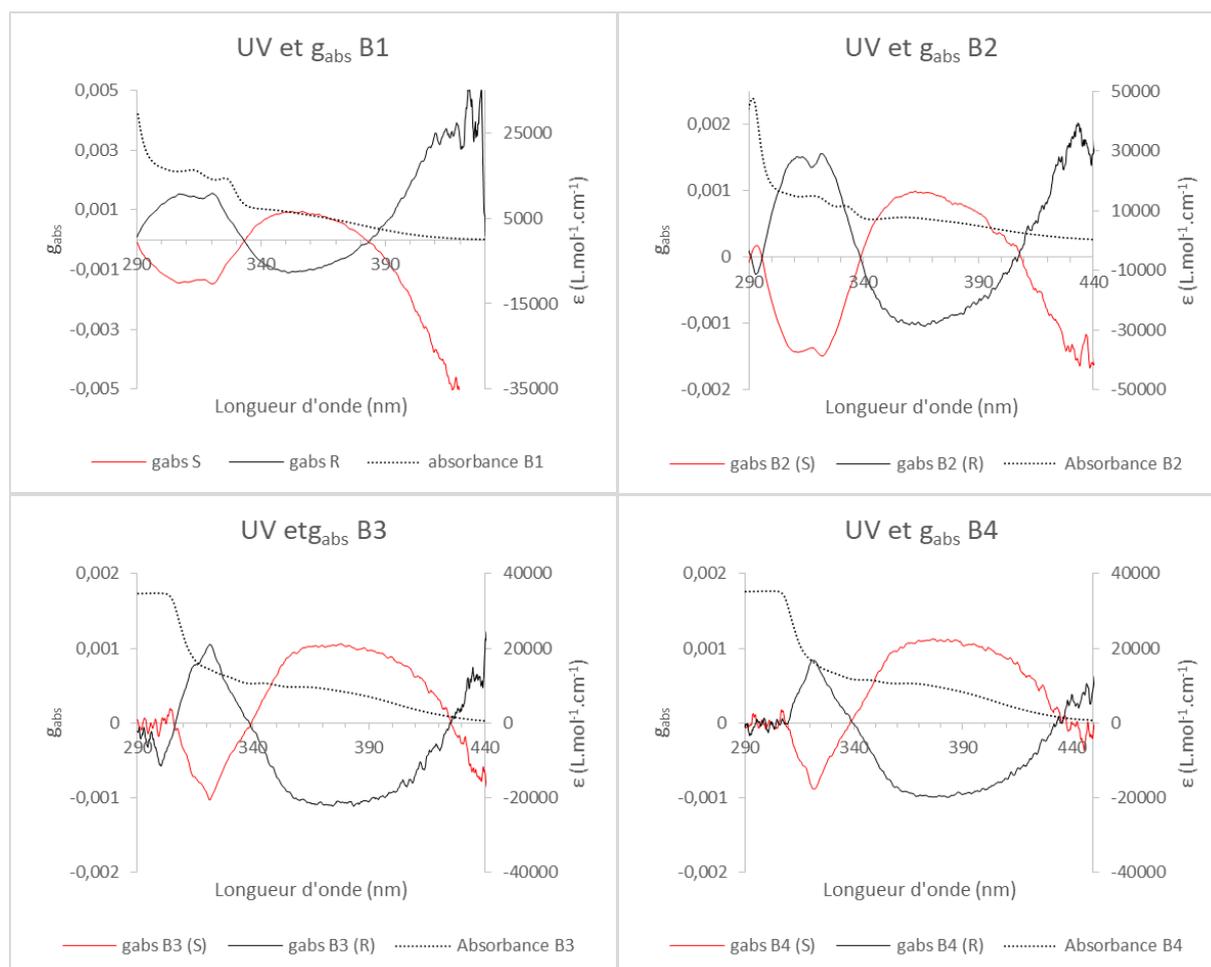


Figure 57 Spectres UV et  $g_{abs}$  pour les composés de la famille B

On remarque bien une diminution d'intensité du  $g_{abs}$  au niveau du premier effet Cotton pour les grandes longueurs d'onde : le  $g_{abs}$  atteint quasiment  $|3.10^{-3}|$  au début de l'absorption du composé **B1** (vers 420 nm), il diminue pour les composés **B2** et **B3** et devient presque nul pour le composé **B4** (voir Figure 57). Afin de pouvoir comparer ces valeurs, nous avons fait le choix d'utiliser le  $g_{abs}$  le plus élevé que nous pouvons mesurer proche de la bande de transfert de charge. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 9:

Composé	Inversion de signe 1	Inversion de signe 2	$g_{abs} (\lambda)$
<b>B1</b>	382nm	334nm	$ 1,03.10^{-3} $ (354 nm)
<b>B2</b>	408nm	339nm	$ 1,02.10^{-3} $ (365 nm)
<b>B3</b>	425nm	339nm	$ 1,09.10^{-3} $ (381 nm)
<b>B4</b>	/	338nm	$ 1,06.10^{-3} $ (380 nm)

Tableau 9 Récapitulatif des données de CD pour les composés de la famille B

Dans ce Tableau on voit bien que les valeurs de  $g_{abs}$  au niveau de la longueur d'onde d'absorption maximum de la bande de transfert de charge sont très proches quel que soit le composé. On peut donc en conclure que la perturbation chirale affecte de la même manière toutes les molécules de la famille B à l'état fondamental, quel que soit le carbazole utilisé.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le composé (*R*)/(*S*)-**1** en tant que référence. Afin de voir si notre postulat de départ était vérifié (*i.e.*, le rapprochement des unités donneuses de l'unité chirale augmenterait les propriétés chiroptiques), nous avons donc cherché à comparer les propriétés chiroptiques de la référence avec les nouveaux composés synthétisés. En mesurant le  $g_{abs}$  au maximum de la bande de transfert de charge des deux énantiomères de **1**, nous obtenons une valeur atteignant  $|5,70.10^{-4}|$ . En comparant les valeurs des molécules de la famille B à cette dernière, on voit bien que la perturbation chirale est bien plus efficace pour ces nouveaux composés, confirmant notre hypothèse de départ.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que les mesure de  $g_{abs}$  présentées dans le Tableau 9 sont prises au maximum de la bande de transfert de charge expérimentale et non pas à une transition précise ( $S_0 \rightarrow S_1$  par exemple). Il convient donc de prendre ces valeurs avec précaution puisqu'elles n'impliquent pas forcément les mêmes transitions électroniques.

## Famille C'

Comme pour la famille B, nous avons acquis les spectres CD des composés de la famille C'. Toutefois, ces derniers présentent moins de différences entre eux comme le montre la Figure 58.

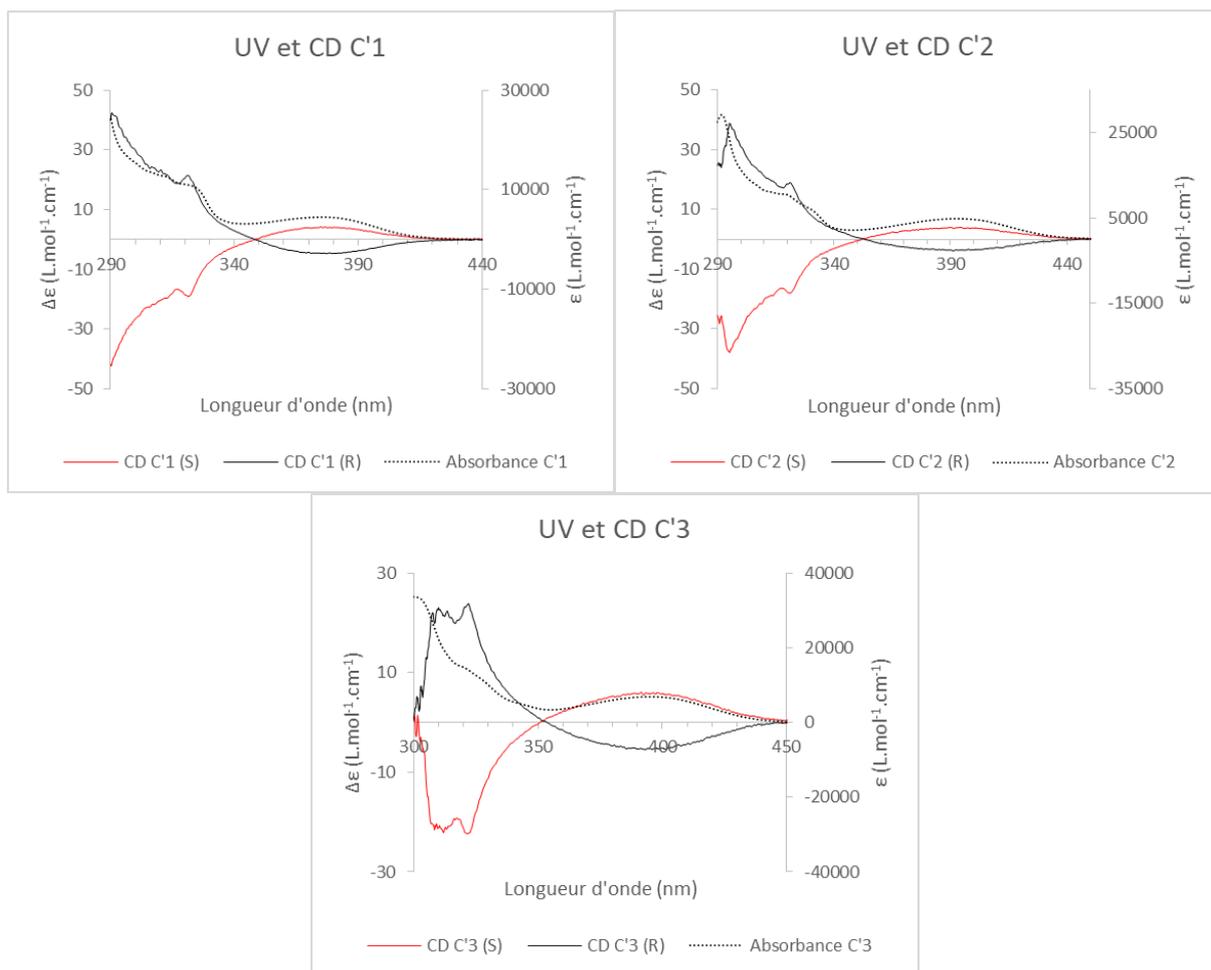


Figure 58 Spectres UV et CD des composés de la famille C'

Pour la famille C', on remarque, comme précédemment, que l'induction de chiralité est également efficace sur ce design moléculaire à l'état fondamental au vu du signal non nul au niveau de la bande de transfert de charge. Pour les énantiomères de la famille C', on observe un seul effet Cotton dont le changement de signe se trouve quasiment aux mêmes longueurs d'onde pour tous les composés. Enfin on remarque également que, pour les énantiomères de même configuration, les variations de signal CD sont les mêmes.

De la même manière que pour la famille B, les spectres de dichroïsme circulaire ont été simulés et sont présentés en Figure 59 :

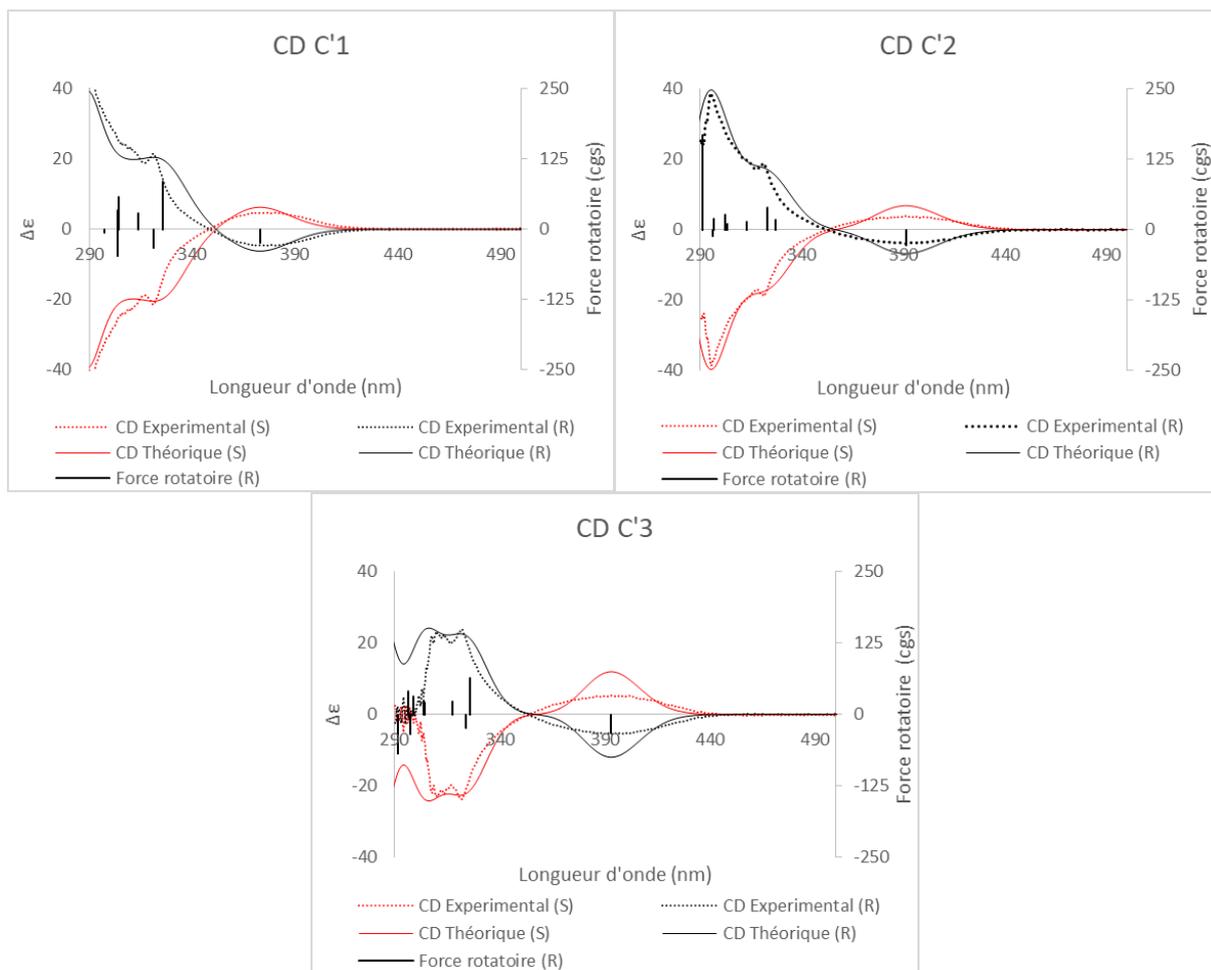


Figure 59 Spectres simulés de dichroïsme circulaire (TD-DFT def2-TZVP) pour les composés de la famille C (en pointillé les spectres expérimentaux, en traits pleins les spectres simulés)

Contrairement aux molécules de la famille B, la bande de transfert de charge n'est composée que d'une transition pour la famille C'. On remarque sur la Figure 59 que les spectres théoriques se superposent aux spectres expérimentaux. D'autre part, les valeurs des forces rotatoires de chaque première transition pour tous les composés de la famille C' ne varient que très peu et sont toutes du même ordre de grandeur.

En voyant les faibles différences au niveau de ces spectres, nous nous attendions à avoir des valeurs de  $g_{abs}$  assez proches pour les composés de cette famille. Cela s'est avéré exact comme le montre la Figure 60.

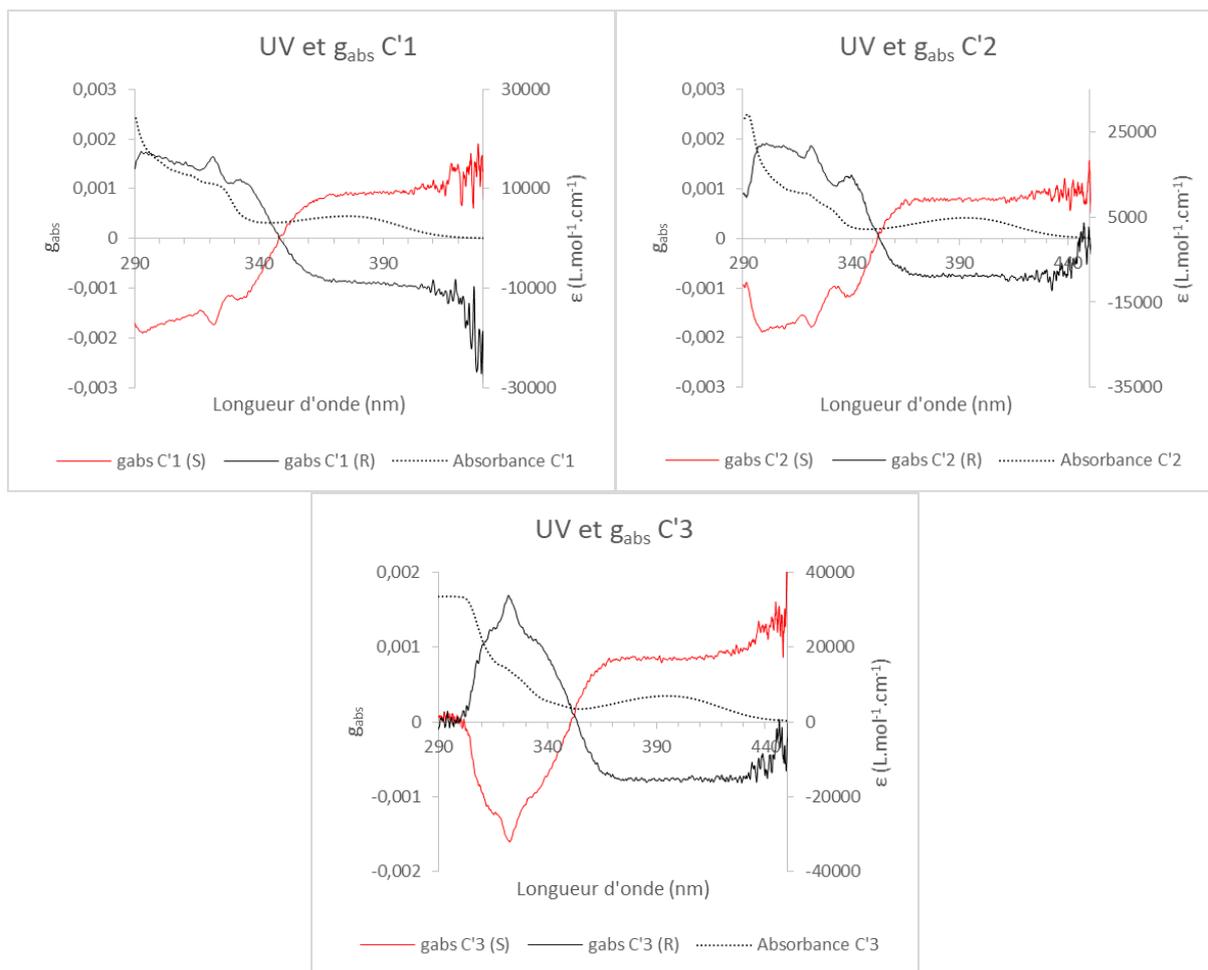


Figure 60 Spectres UV et  $g_{abs}$  pour les composés de la famille C'

Pour tous les composés, on peut souligner que le  $g_{abs}$  est quasiment constant au niveau de la bande de transfert de charge, confirmant ici qu'il n'y a qu'une seule transition mise en jeu et ce, quel que soit le composé. Par souci d'homogénéité, les valeurs de  $g_{abs}$  choisies pour cette famille sont celles mesurées aux maxima d'absorbance :

Composé	Inversion de l'effet Cotton	$g_{abs}(\lambda)$
C'1	348nm	$ 0,90 \cdot 10^{-3} $ (375 nm)
C'2	352nm	$ 0,77 \cdot 10^{-4} $ (393 nm)
C'3	351nm	$ 0,80 \cdot 10^{-4} $ (394 nm)

Tableau 10 Tableau récapitulatif des données de CD pour les composés de la famille C'

Comme le montre le Tableau 10, les valeurs de  $g_{abs}$  pour la famille C' sont du même ordre de grandeur pour les trois composés. On observe toutefois de légères différences, qui peuvent être attribuées aux mesures expérimentales (les variations des courbes sont images miroirs entre énantiomères, mais les valeurs de  $g_{abs}$  de chaque énantiomère sont différentes en valeur absolue). A l'opposé de la famille B, les valeurs de  $g_{abs}$  présentées ici sont beaucoup plus précises puisqu'elles ne font intervenir qu'une seule transition qui est la même quel que soit le composé (dans ce cas  $S_0 \rightarrow S_1$ ).

En comparant les familles C' et B, on remarque que l'effet Cotton de cette première s'annule proche de la longueur d'onde où s'inverse le second effet Cotton de la famille B. On peut avancer l'hypothèse que cet effet Cotton provient de la structure comportant un carbazole et un motif

BINOL en position *ortho* d'un phtalonitrile. En outre, en comparant les  $g_{abs}$  on se rend compte que pour la famille C', les valeurs de  $g_{abs}$  sont légèrement en deçà de celles de la famille B. Ces résultats laissent penser que la perturbation chirale à l'état fondamental est plus importante pour la famille B que pour la famille C'. Toutefois ils restent supérieurs à la valeur obtenue pour le composé **1**, montrant que le design moléculaire de la famille C' est plus intéressant pour induire des propriétés chiroptiques que le design proposé par notre groupe en 2016 et adopté par plusieurs autres groupes de recherches. En outre, comme évoqué précédemment, les valeurs de  $g_{abs}$  de la famille B sont à prendre avec précaution du fait des nombreuses transitions impliquées dans la bande de transfert de charge.

## Famille C

Pour terminer l'étude sur le dichroïsme circulaire, nous avons mesuré les signaux CD correspondant aux énantiomères issus de la famille C.

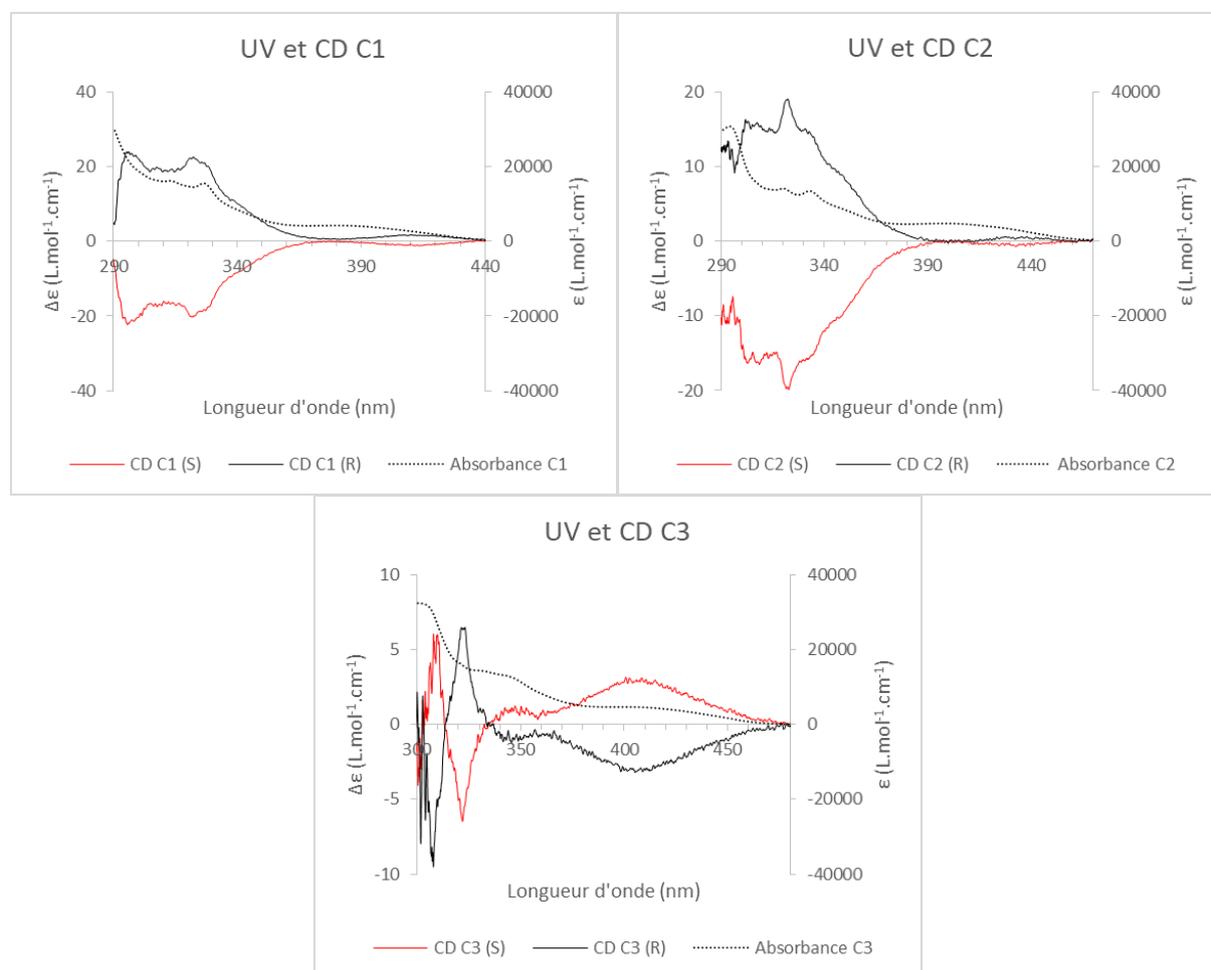


Figure 61 Spectres UV et CD des composés de la famille C

Comme le montre la Figure 61, les spectres CD des composés de la famille C sont très différents de ceux précédemment étudiés. En effet, on peut déjà distinguer que les composés **C1** et **C2** présentent des variations similaires alors que **C3** est très différent. Pour **C1** et **C2**, on peut voir un premier extremum local de faible intensité à 415 nm et 430 nm respectivement. Puis une diminution du signal jusqu'à l'obtention d'un signal nul qui coïncide avec le maximum de la bande de transfert de charge avant de retrouver un signal différent de zéro pour les transitions de plus

haute énergie. Contrairement aux exemples précédents, on remarque que pour **C1** et **C2**, aucun effet Cotton n'est observable.

On peut alors supposer que la bande de transfert de charge pour les composés **C1** et **C2** est composée de plusieurs transitions. Une première dans les grandes longueurs d'onde (415 nm pour **C1** et 430 nm pour **C2**), puis une seconde vers 380 nm pour **C1** et 400 nm pour **C2**. Ces dernières n'ont peut-être pas un environnement chiral à l'état fondamental ou alors la réponse CD de ces transitions s'annule avec les transitions alentours.

Ici des calculs théoriques préliminaires ont été entrepris mais n'ont pas abouti à l'attribution exacte des forces rotatoires à des longueurs d'onde précises. On en retire tout de même que les deux premières transitions calculées présentent des forces rotatoires opposées en signe et de même valeur absolue confirmant l'hypothèse que la réponse CD de chacune des transitions s'annule au niveau de ces dernières.

Pour le composé **C3**, on constate un phénomène encore différent : dans un premier temps, on observe un extremum local au niveau du maximum de la bande de transfert de charge (entre 400 nm et 410 nm), puis on retrouve un extremum local de plus faible intensité (entre 340 nm et 350 nm) qui est suivi par un effet Cotton à la même longueur d'onde que celle où à lieu l'effet Cotton dans les autres familles (335 nm), avant de passer à des transition de plus haute énergie (où l'on trouve un autre effet Cotton).

A partir de ces graphiques, on peut d'ores et déjà dire que pour les composés **C1** et **C2**, la perturbation n'est pas effective au niveau du système donneur-accepteur à l'état fondamental car le signal CD est nul au maximum de la bande de transfert de charge. Cependant, le design de la famille C permet toutefois une perturbation chirale du chromophore actif dans le cas où les carbazoles utilisés sont des 3,6-diphénylcarbazoles.

En outre, il est important de souligner que pour les énantiomères *S* des composés **C1** et **C2**, le signal CD reste toujours négatif (et positif pour les énantiomères *R*). Or pour les composés, issus des trois familles, lorsque la perturbation chirale est effective, les réponses CD des énantiomères *S* sont tous positifs sur une partie de la longueur d'onde étudiée.

Les calculs théoriques n'ayant pas abouti pour cette famille, on peut toutefois supposer que pour le composé **C3**, la présence des groupements phényles pourrait inverser le signe des forces rotatoires de certaines transitions impliquées dans la bande de transfert de charge ou bien augmenter la valeur de l'une d'elle de manière significative de telle manière à ce qu'elle prenne le dessus sur les autres.

Avec ces résultats, nous nous attendions à avoir un  $g_{abs}$  nul pour les composés **C1** et **C2** mais différent de zéro pour **C3**, ce qui a été confirmé expérimentalement :

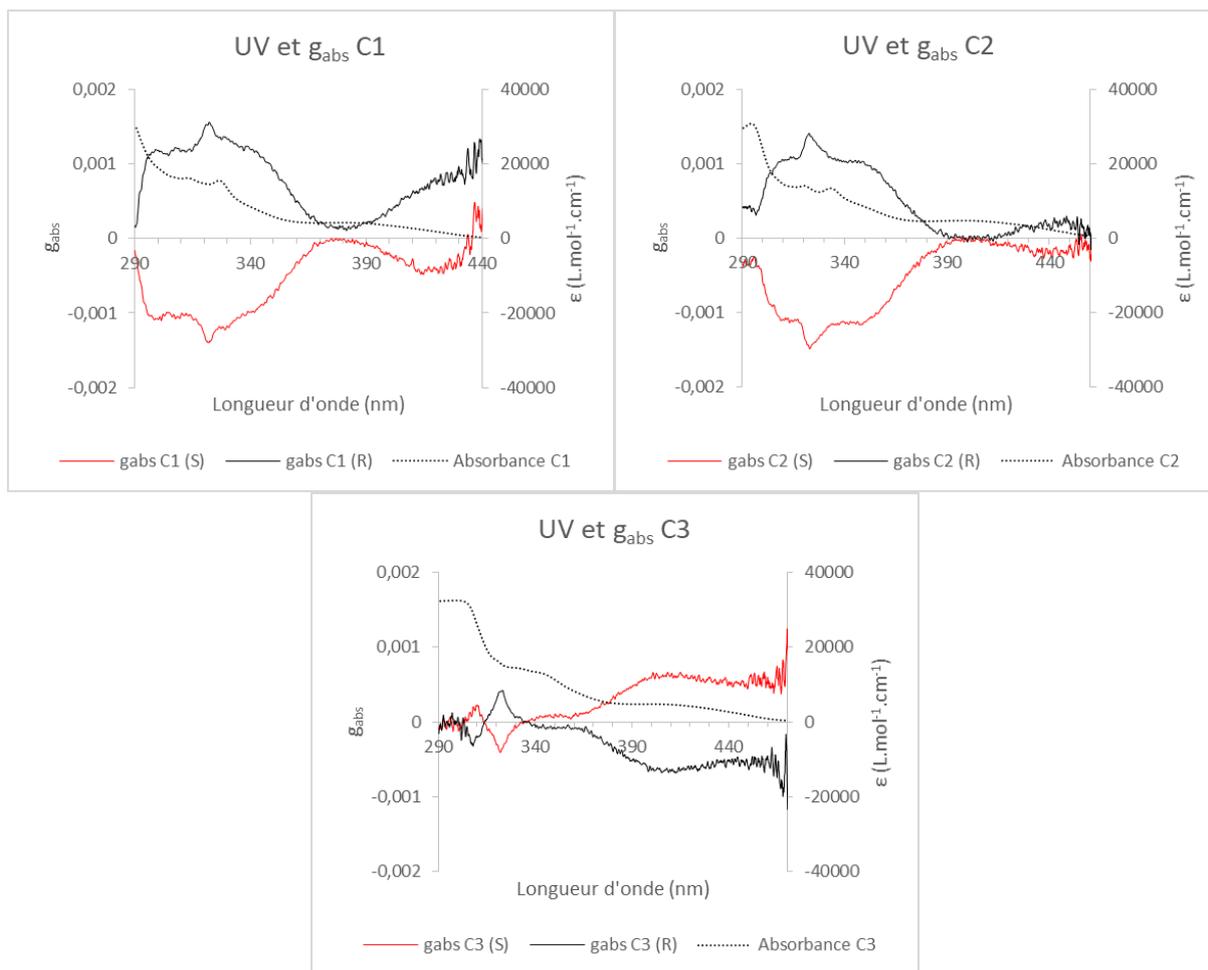


Figure 62 Spectres UV et  $g_{abs}$  pour les composés de la famille C

On voit sur les graphiques de la Figure 62 que le  $g_{abs}$  suit les mêmes variations que le CD pour les composés **C1** et **C2**, donnant une valeur quasiment nulle au maximum de la bande de transfert de charge. Toutefois pour **C3**, on observe le phénomène inverse : le  $g_{abs}$  atteint son maximum (ou minimum pour l'énantiomère *R*) aux alentours du maximum du transfert de charge.

Composé	Inversion de l'effet Cotton	$g_{abs}(\lambda)$
<b>C1</b>	/	$ 6,68 \cdot 10^{-5} $ (380 nm)
<b>C2</b>	/	$ 1,56 \cdot 10^{-6} $ (396 nm)
<b>C3</b>	335 nm	$ 0,62 \cdot 10^{-3} $ (400 nm)

Tableau 11 Tableau récapitulatif des données de CD pour les composés de la famille C

Le Tableau 11 montre les données extraites des graphiques CD et de  $g_{abs}$ . Les valeurs de  $g_{abs}$  données pour les composés **C1** et **C2** le sont ici à titre indicatif puisqu'elles sont trop faibles pour être mesurées précisément sur les appareils de mesures à notre disposition. Pour le composé **C3**, on peut constater que la valeur de  $g_{abs}$  est encore en deçà de celles obtenues dans la famille B ou C', indiquant une perturbation chirale moins effective pour ce design moléculaire. Ces résultats pourraient mettre en avant le fait que plus on éloigne la HOMO de l'unité chirale, moins la perturbation chirale est efficace. En effet pour la famille C, on a pu voir précédemment que la HOMO était principalement concentrée sur le carbazole le plus éloigné du BINOL, ce qui n'est pas le cas pour les composés de la famille B où la HOMO est répartie quasiment de manière identique sur les deux carbazoles. Par ailleurs, le composé **C3** constitue une exception pour cette famille. Enfin, comme la famille B, les valeurs de  $g_{abs}$  présentées ici sont à prendre avec précaution car,

nous supposons qu'il y a plusieurs transitions mises en jeu au sein de la bande de transfert de charge.

## Conclusion sur le dichroïsme circulaire

Les résultats obtenus par l'analyse des spectres CD pour chaque couple de composés synthétisés nous permettent de mieux comprendre l'influence des designs moléculaires sur les propriétés chiroptiques à l'état fondamental. En effet, pour la famille B et C', où les unités donneuses sont proches de l'unité chirale, on observe bien une perturbation chirale plus importante que dans le design initial proposé par notre groupe en 2016 (molécule (R)/(S)-**1**) sur le chromophore actif. De plus, pour ces deux mêmes familles, cette dernière ne semble pas être influencée par la substitution des carbazoles, comme le montre les valeurs de  $g_{abs}$  quasiment constantes au sein d'une même famille. Néanmoins, la famille B montre des signaux CD très différents en fonction du carbazole utilisé : le premier effet Cotton observable sur les spectres s'atténue en augmentant la substitution du carbazole mais ce phénomène peut être expliqué par les résultats théoriques. Enfin, pour le design moléculaire de la famille C, à l'état fondamental, la perturbation chirale n'est pas effective pour les composés **C1** et **C2**. Seul le composé **C3** présente un comportement différent et une perturbation efficiente.

## Etude théorique des transitions

Les calculs théoriques nous donnent accès à de nombreuses informations, complémentaires à l'étude expérimentale. Comme présenté dans le chapitre précédent, il est possible de calculer théoriquement les différents facteurs de dissymétrie ( $g_{abs}$  et  $g_{lum}$ ) en considérant les bonnes transitions grâce à la formule suivante :

$$g = 4\cos\theta \frac{|m|}{|\mu|}$$

Avec  $m$  le moment de transition dipolaire magnétique,  $\mu$  le moment de transition électrique et  $\theta$  l'angle entre ces derniers. Il est aisé de comprendre que la valeur de  $g$  sera maximale lorsque  $\theta$  sera proche de  $0^\circ$  ou de  $180^\circ$  et que  $m$  sera grand et  $\mu$  petit.

Avec les calculs théoriques entrepris, nous avons pu déterminer la position et l'amplitude de  $m$  et  $\mu$  pour les transitions  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_0 \rightarrow S_2$  (voir partie expérimentale pour le second tableau) nous donnant ainsi accès aux valeurs théoriques de  $g_{abs}$  des deux premières transitions. Comme précédemment, ces valeurs sont comparées à celles du composé **1** publié en 2016. Les valeurs sont reportées dans le tableau Tableau 12 :

	<b>1</b>	<b>B1</b>	<b>B4</b>	<b>C'1</b>	<b>C'2</b>	<b>C'3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>
$ \mu $ (u.a.)	1,4148	0,4478	0,4271	1,3123	1,4213	1,5874	0,9611	1,0787	1,1768
$ m $ (u.a.)	0,0194	0,1325	0,0533	0,5014	0,5203	0,5573	0,0870	0,0797	0,1102
$\theta$ ( $^\circ$ )	0	180	176	94	94	95	69	49	103
$g$	0,0550	-1,1839	-0,4981	-0,1151	-0,1133	-0,1120	0,1294	0,1948	-0,0862

Tableau 12 Valeurs des moments de transitions et de l'angle entre les deux pour la transition  $S_0 \rightarrow S_1$

Dans un premier temps on peut remarquer que les angles optimaux sont atteints pour le composé **1** et ceux issus de la famille B, alors que pour les composés issus de la famille C', les angles entre les moments de transition dipolaires sont très proches de  $90^\circ$  impliquant un cosinus quasi-nul.

Quant à la famille C, on peut voir que les angles prennent différentes valeurs entre 49 et 103. Le signe des cosinus correspondant est donc opposé pour les composés **C1-C2** et **C3**, indiquant un changement de signe également pour le  $g_{abs}$ , ce qui a été observé expérimentalement : bien que les valeurs de  $g_{abs}$  pour **C1** et **C2** soient très faibles, on remarque que pour l'énantiomère *S* le  $g_{abs}$  est négatif alors qu'il est positif pour **C3** au niveau du début de la bande de transfert de charge.

Il est également intéressant de mettre en avant les valeurs des moments de transition dipolaire magnétique. Pour les composés **B1** et **B4**, on peut voir qu'ils diminuent avec l'augmentation de l'enrichissement des carbazoles, mais ces valeurs restent bien au-dessus de notre référence. D'autre part pour la famille C', ces valeurs sont très élevées et semblent augmenter avec l'enrichissement du carbazole. Alors que pour la famille C, les valeurs sont du même ordre de grandeur que pour la famille B et ne suivent pas de variation particulière. Enfin les valeurs des moments de transitions dipolaire électrique sont du même ordre de grandeur pour chaque famille considérée, on remarquera toutefois que pour les familles C' et C, les valeurs augmentent avec l'enrichissement des carbazoles. La figure ci-dessous permet de visualiser une molécule de chaque famille avec les moments correspondants :

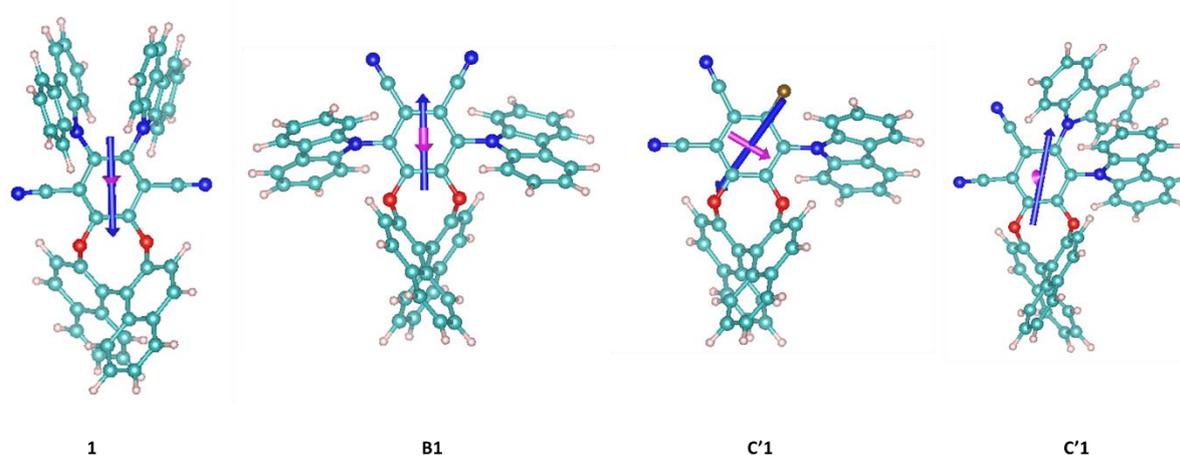


Figure 63 Représentation en trois dimensions d'un représentant de chaque famille et des moments de transition dipolaire correspondants (en bleu moment de transition électrique, en rose moment de transition magnétique)

Les valeurs de  $g$  présentées dans le Tableau 12 ne sont présentées qu'à titre indicatif. En effet, les unités utilisées dans le tableau (unité atomique) ne correspondent pas à celles utilisées pour les calculs de  $g_{abs}$ , cependant, elles peuvent être comparées entre elles avec parcimonie. En effet, elles ne prennent en compte qu'une seule transition ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), ainsi elles ne sont significatives que pour les composés n'ayant qu'une seule transition composant la bande de transfert de charge (c'est-à-dire la famille C').

## Etude de l'émission circulairement polarisée

L'émission de lumière circulairement polarisée permet d'avoir des informations sur l'environnement chiral des parties de la molécule impliquées dans la désexcitation radiative. Les informations apportées par cette mesure sont complémentaires avec celles du dichroïsme circulaire, on peut par exemple remarquer une réorganisation de la géométrie de la molécule à l'état excité en mettant en relation ces deux mesures. De plus, dans notre cas, l'intérêt est d'obtenir une valeur de  $g_{lum}$  la plus grande possible pour les potentielles applications dans des OLEDs.

Dans ce chapitre, les mesures de CPL ont été réalisées sur 3 appareils différents. Historiquement, notre groupe envoyait les composés dont nous voulions les analyses CPL au Dr. Gilles Muller chercheur à la San José State University. Cependant, les valeurs de  $g_{lum}$  annoncées sont à considérer avec précaution et comme étant qualitatives plutôt que quantitatives à cause de la difficulté d'effectuer ces mesures. Pour la publication de notre groupe de 2016, les valeurs annoncées provenaient de mesures réalisées au laboratoire du Dr. Muller.

Par la suite, notre groupe a démarré une collaboration avec les Drs. Ludovic Favereau et Jeanne Crassous de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) qui nous a permis d'aller utiliser leur spectromètre CPL. Ce dernier n'est pas un appareil commercial, il a été fabriqué sur mesure par l'entreprise JASCO. Contrairement à l'appareil du Dr. Muller, ce dernier a une meilleure sensibilité, mais les résultats que nous avons obtenus à Rennes étaient très différents de ceux de San José : un facteur 2 existe entre les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées. De plus, certaines molécules qui donnaient une réponse CPL avec l'appareil du Dr. Muller affichaient un signal nul à Rennes.

A la fin de l'année 2019, notre groupe a fait l'acquisition d'un appareil commercial pour mesurer l'émission de lumière circulairement polarisée (un JASCO CPL-300). Les mesures réalisées sur cet appareil sont très proches de celles obtenues à Rennes, c'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, toutes les mesures de CPL présentées, et les mesures de  $g_{lum}$  qui en découlent, sont celles acquises sur l'appareil de notre laboratoire (dans le toluène à environ 10  $\mu$ M).

## Famille B

Les premières mesures ont été réalisées sur les composés de la famille B, la Figure ci-dessous montre les différentes intensités d'émission de lumière circulairement polarisée:

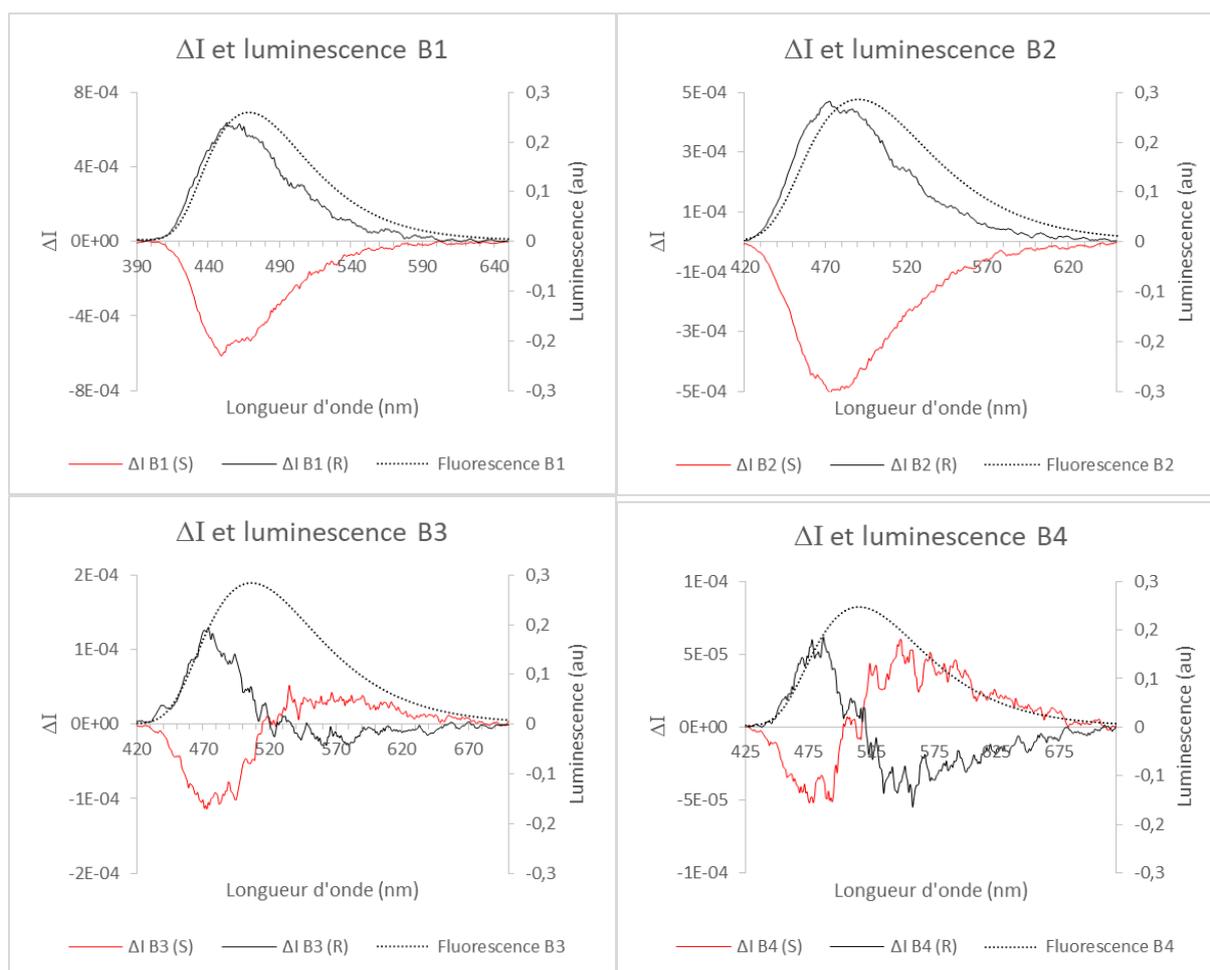


Figure 64 Spectres de fluorescence et CPL des composés de la famille B dans le toluène

Ces graphiques apportent énormément d'informations. Tout d'abord, on peut remarquer que tous les signaux CPL sont images miroirs pour chaque énantiomère. Cependant leur comportement est très différent. Dans de nombreux exemples de la littérature, les signaux CPL sont en phase avec l'émission du composé et les signes diffèrent uniquement de par l'énantiomère mesuré. Dans le cas présent, on observe deux phénomènes : pour les composés **B1** et **B2**, on voit un signal CPL déphasé par rapport à la courbe de fluorescence et pour les composés **B3** et **B4** on distingue une réponse CPL bi-signée.

On peut d'ores et déjà mettre en avant le fait que, pour la famille B, lorsqu'un carbazole est substitué en positions 3 et 6 par un groupement phényle (enrichi par un *tert*-butyl ou non), on obtient un signal bi-signé qui s'annule au niveau du maximum d'émission. A contrario, l'utilisation d'un carbazole non substitué ou avec des groupements électro-donneurs par effet inductif, semble déphaser de quelques nanomètres la réponse CPL par rapport au maximum d'émission.

Grâce à ces spectres CPL, on peut avancer le fait que la perturbation chirale est effective à l'état excité pour les composés issus de la famille B. Cependant, comme les spectres n'ont pas les mêmes tendances on peut supposer qu'on a une réorganisation des différentes molécules à l'état excité.

A partir de ces données CPL, nous avons pu calculer les valeurs de  $g_{lum}$  pour chaque composé en fonction de la longueur d'onde :

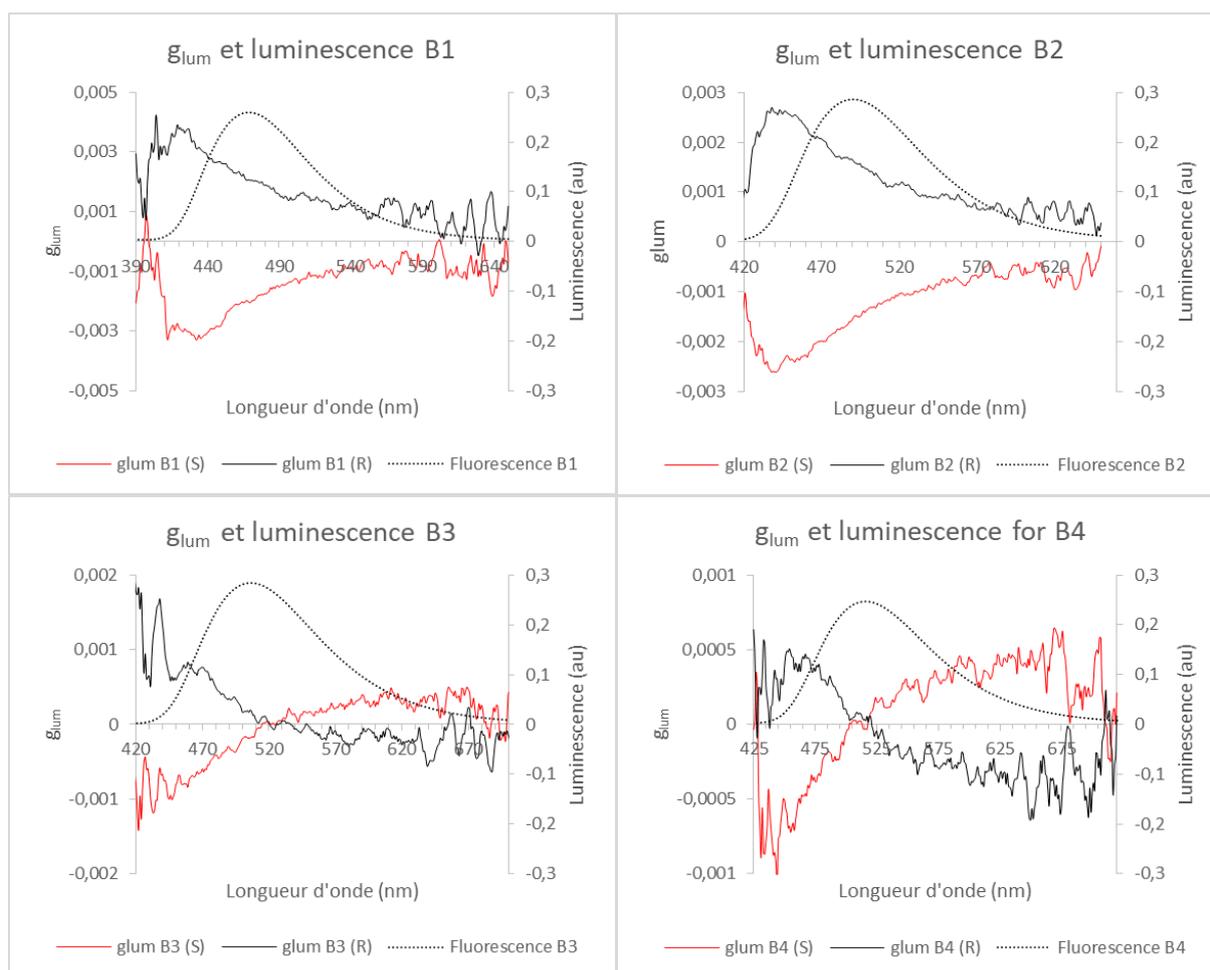


Figure 65 Spectres de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les composés de la famille B dans le toluène

Sur la Figure 65, on peut voir les graphiques d'évolution du  $g_{lum}$  en fonction de la longueur d'onde. Les quatre molécules présentent des valeurs de  $g_{lum}$  qui suivent une tendance quasiment exponentielle (si on omet les effets de bords liés à la faible intensité de fluorescence), croissante pour les énantiomères *S* et décroissante pour les énantiomères *R*. Ce résultat était attendu si l'on considère l'émission et le signal CPL comme étant des gaussiennes. Comme on a pu voir sur la Figure 64, le signal CPL bi-signé des composés **B3** et **B4** entraîne une réponse bi-signée du  $g_{lum}$ .

Si l'on considère que le maximum (ou minimum en fonction de l'énantiomère étudié) du  $g_{lum}$  est atteint aux plus faibles longueurs d'onde, on peut voir que plus on augmente l'enrichissement des carbazoles, plus on diminue la valeur maximale de  $g_{lum}$ . D'un point de vue design moléculaire, cela voudrait dire que pour maximiser le  $g_{lum}$  il faut utiliser le carbazole le moins enrichi.

Pour revenir au phénomène de déphasage et de changements de signe, plusieurs explications sont possibles : il est probable que l'émission obtenue ne résulte pas d'une transition par désexcitation radiative, mais qu'elle soit composée d'au moins deux transitions. Pour **B1** et **B2**, une première à de faibles longueurs d'onde émettant plus de lumière circulairement polarisée, et une autre à des longueurs d'onde plus élevées émettant moins de CPL. Pour **B3** et **B4**, ces deux transitions seraient de signe opposé en CPL, ce qui pourrait expliquer le changement de signe. En partant de ce principe, on peut supposer que pour **B1** et **B2**, les transitions aux grandes longueurs d'onde sont également de signes opposés, mais la largeur spectrale et l'intensité de la première émission est trop importante pour qu'un changement de signe soit observable.

Une autre possibilité qui peut expliquer ces comportements serait la formation d'excimères : deux fluorophores pourraient se combiner à l'état excité et émettre de la CPL de signe opposé à celle du fluorophore isolé. Néanmoins, des études réalisées à Rennes à différentes concentrations (1

mM et 10  $\mu$ M) n'ont montré aucune dépendance de l'intensité du signal CPL à la concentration. Toutefois, il est également possible que ces signaux particuliers proviennent d'un couplage excitonique des molécules à l'état excité.

De plus, une dernière hypothèse consisterait à dire qu'il n'y a qu'une seule désexcitation radiative depuis un état  $S_1$ , néanmoins ce dernier comporte de nombreux états vibrationnels différents. Certains seraient plus favorables à l'émission de lumière circulairement pour **B1** et **B2** (les conformations responsables des faibles longueurs d'onde d'émission). Dans le cas de **B3** et **B4**, les conformations qui émettent dans le rouge émettraient un signal CPL opposé à celles dans le bleu.

Certaines hypothèses qui sont exposées ci-dessus sont en cours de vérification au laboratoire.

Enfin, nous avons voulu comparer les propriétés chiroptiques de nos composés basés sur un BINOL avec celles obtenues avec un BINOL réduit. Dans le chapitre précédent, les travaux de Zheng<sup>51,52</sup> montrent que l'utilisation du BINOL réduit permet d'augmenter la plupart des propriétés optiques, chiroptiques et au sein des OLEDs. C'est pourquoi nous avons synthétisé le composé **B1r**, analogue de la molécule **B1** avec un BINOL réduit en tant qu'unité chirale (voir partie expérimentale pour plus d'informations sur la synthèse et la caractérisation de ce composé). L'objectif était ici de voir si le changement structural de l'unité chirale pourrait induire des modifications sur l'émission de lumière circulairement polarisée. La Figure 66 permet d'observer les différences de  $g_{lum}$  observables entre les deux couples d'énantiomères :

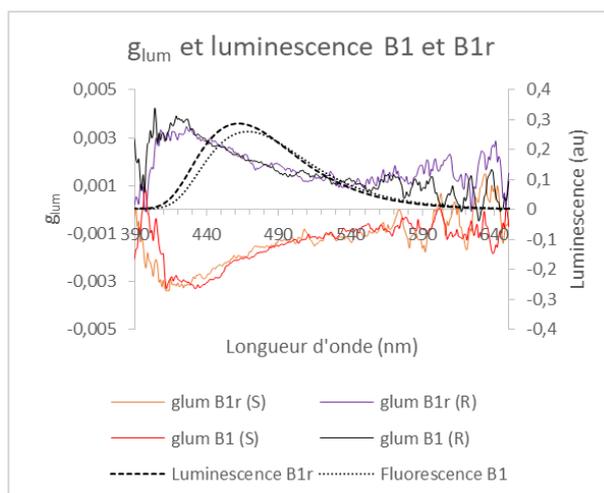


Figure 66 Spectres de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les composés **B1** et **B1r** dans le toluène

Pour le design moléculaire, l'utilisation d'un BINOL réduit n'influe pas sur les propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée. En effet, on peut voir que les courbes représentant les variations de  $g_{lum}$  en fonction de la longueur d'onde des deux énantiomères suivent exactement les mêmes variations et présentent quasiment les mêmes valeurs.

Le tableau ci-dessous donne toutes les données relatives à la CPL pour les molécules issues de la famille B :

Composé	Déphasage (nm)	Annulation du signal et changement de signe (nm)	$g_{lum} \text{ max}$	$g_{lum}$ au maximum d'émission
<b>B1</b>	18	Ne change pas de signe	$ 3,53 \cdot 10^{-3} $ (430 nm)	$ 2,05 \cdot 10^{-3} $
<b>B1r</b>	44	Ne change pas de signe	$ 3,43 \cdot 10^{-3} $ (419nm)	$ 2,08 \cdot 10^{-3} $
<b>B2</b>	17	Ne change pas de signe	$ 2,66 \cdot 10^{-3} $ (438 nm)	$ 1,60 \cdot 10^{-3} $
<b>B3</b>	/	518	$ 6,65 \cdot 10^{-4} $	$ 1,84 \cdot 10^{-4} $
<b>B4</b>	/	517	$ 5,09 \cdot 10^{-4} $	$ 3,92 \cdot 10^{-5} $

Tableau 13 Tableau récapitulatif des données CPL pour les composés de la famille B dans le toluène (C = 10  $\mu$ M)

Pour conclure sur cette famille, le design moléculaire nous permet d'obtenir de très fortes valeurs de  $g_{lum}$  (jusqu'à  $|3,53 \cdot 10^{-3}|$  dans le cas de **B1**), qui constituent les plus fortes valeurs pour de la perturbation chirale sur des SOM CP-TADF, toutefois on remarque que ces valeurs diminuent avec l'ajout de substituants en positions 3 et 6 du carbazole. Ceux qui permettent une délocalisation des électrons sont préjudiciables à l'émission d'une forte CPL, cependant, ils permettent d'obtenir une réponse bi-signée.

## Famille C'

L'étude CPL de la famille C' nous a permis de tracer les graphiques suivants :

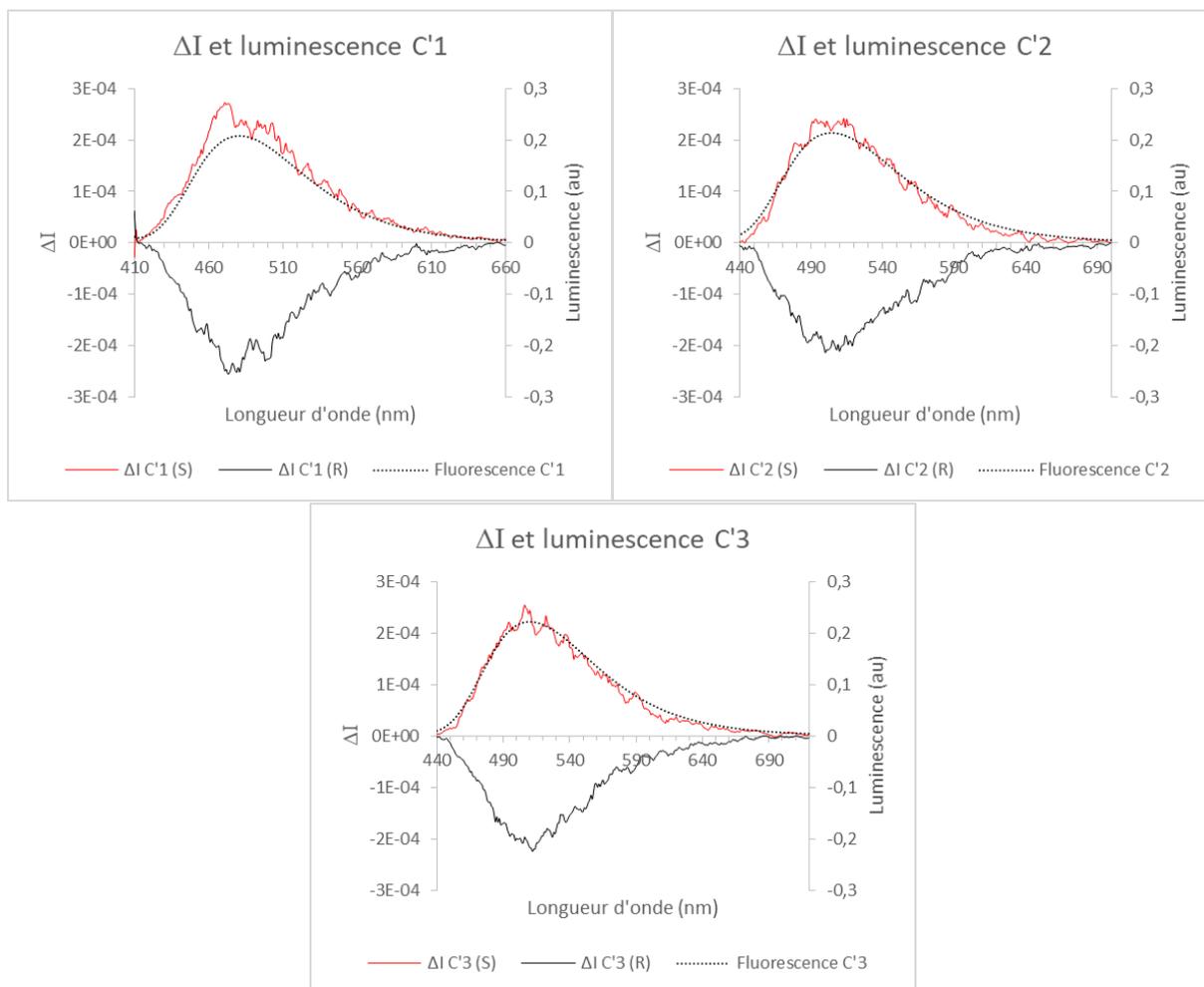


Figure 67 Spectres de fluorescence et CPL des composés de la famille C' dans le toluène

La Figure 67 nous montre les signaux CPL et la fluorescence correspondante pour les molécules issues de la famille C'. Comme pour la famille B, les signaux CPL sont bien images miroirs, cependant, contrairement à précédemment, la tendance est la même pour toutes les molécules de la famille : on peut observer un signal CPL en phase avec la luminescence de la molécule. Toutefois, il est important de remarquer que les signaux CPL des énantiomères S sont positifs (et donc ceux des R sont négatifs), ce qui diffère des molécules **B1** et **B2**.

A partir de ces mesures, nous avons pu calculer les  $g_{lum}$  pour la famille C' :

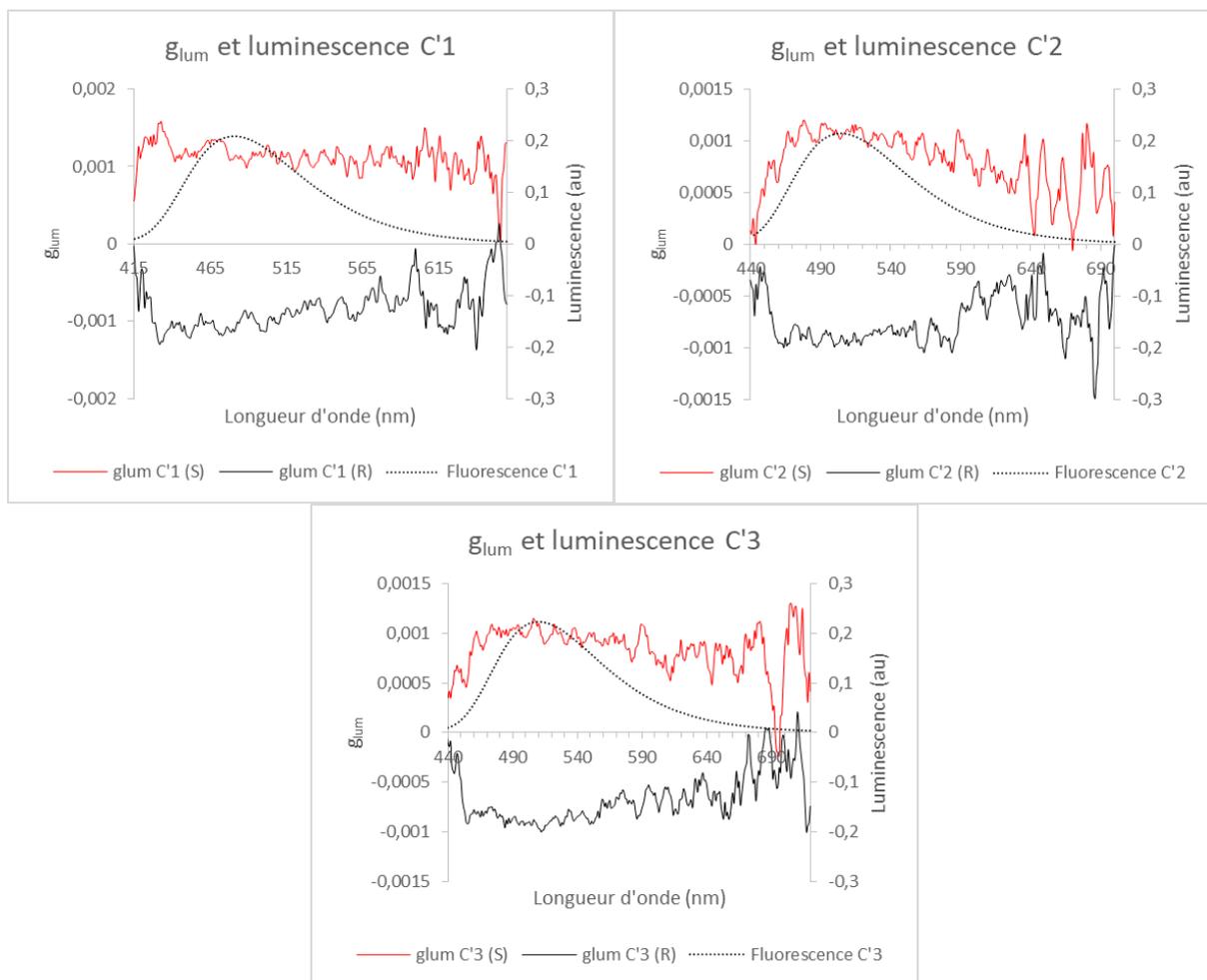


Figure 68 Spectres de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les composés de la famille C' dans le toluène

La Figure 68 montre que les molécules issues de la famille C' ont un comportement proche des chromophores CPL classiques : on peut observer que le  $g_{lum}$  est presque constant sur toute la gamme de luminescence. Les valeurs de  $g_{lum}$  sont de plus du même ordre de grandeur pour les trois composés. Le Tableau 14 montre toutefois une valeur très légèrement supérieure pour le composé C'1. On peut donc en conclure que la perturbation chirale est effective pour tous les composés de la famille C' et est équivalente quel que soit le dérivé de carbazole utilisé. En comparant les valeurs de  $g_{abs}$  et de  $g_{lum}$  pour cette famille, on peut en conclure que la substitution en position 3 et 6 du carbazole n'influe que très peu sur les propriétés chiroptiques.

Composé	$g_{lum}$ au maximum d'émission
C'1	$ 1,13 \cdot 10^{-3} $ (481 nm)
C'2	$ 9,76 \cdot 10^{-4} $ (504 nm)
C'3	$ 1,02 \cdot 10^{-3} $ (510 nm)

Tableau 14 Tableau récapitulatif des données CPL pour les composés de la famille C' dans le toluène

## Famille C

Pour terminer l'étude CPL, nous avons mesuré l'émission de lumière circulairement polarisée des composés issus de la famille C :

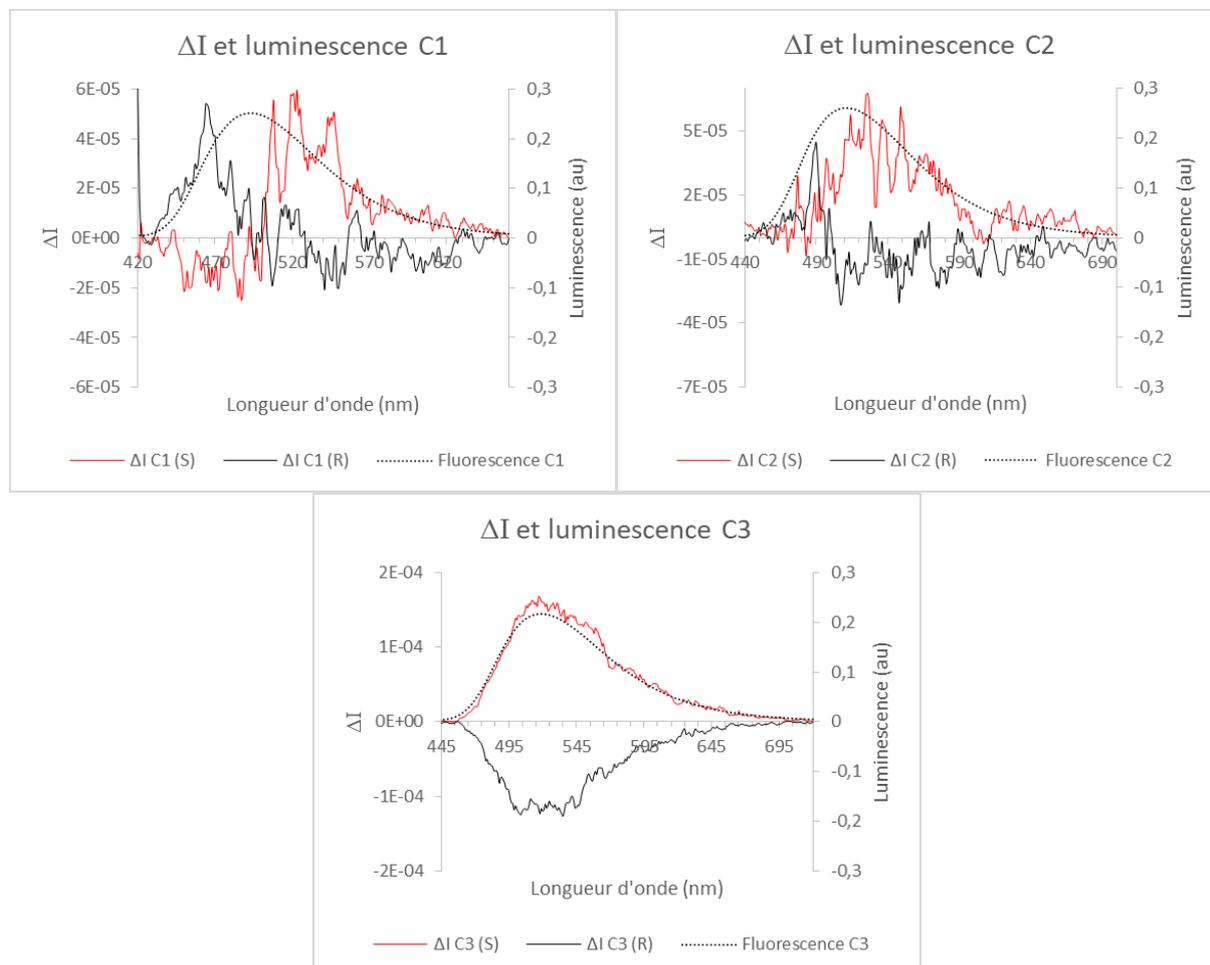


Figure 69 Spectres de fluorescence et CPL des composés de la famille C dans le toluène

Comme pour le dichroïsme circulaire, pour la famille C, on peut remarquer que les composés **C1** et **C2** ont le même comportement : le signal CPL mesuré est très faible, à la limite du bruit de fond de l'appareil et ce contrairement au composé **C3** qui présente une CPL image miroir et en phase avec la luminescence comme pour les composés de la famille C' (voir Figure 69). On peut également constater que le signe de la CPL pour l'énantiomère *S* est positif alors que le *R* est négatif comme pour la famille C'.

Pour les composés **C1** et **C2**, on peut supposer que l'absence d'un signal CPL mesurable est due aux mêmes raisons que l'absence de dichroïsme circulaire sur la bande de transfert de charge : l'environnement des parties de la molécule responsables de la désexcitation radiative n'est pas chiral ou est trop éloigné du centre de chiralité.

Pour **C3**, on peut supposer que le signal CPL reçu est la résultante d'un changement entre l'orientation relative des moments de transition dipolaire électrique et magnétique. En effet, si on considère que le réarrangement de la molécule est faible à l'état excité, le Tableau 12 met en avant le fait que l'angle entre les moments est très différent des deux autres molécules de cette famille (ce qui induit également une inversion du signe de  $\cos\theta$ ).

A partir des résultats CPL, nous avons pu mesurer le  $g_{lum}$  :

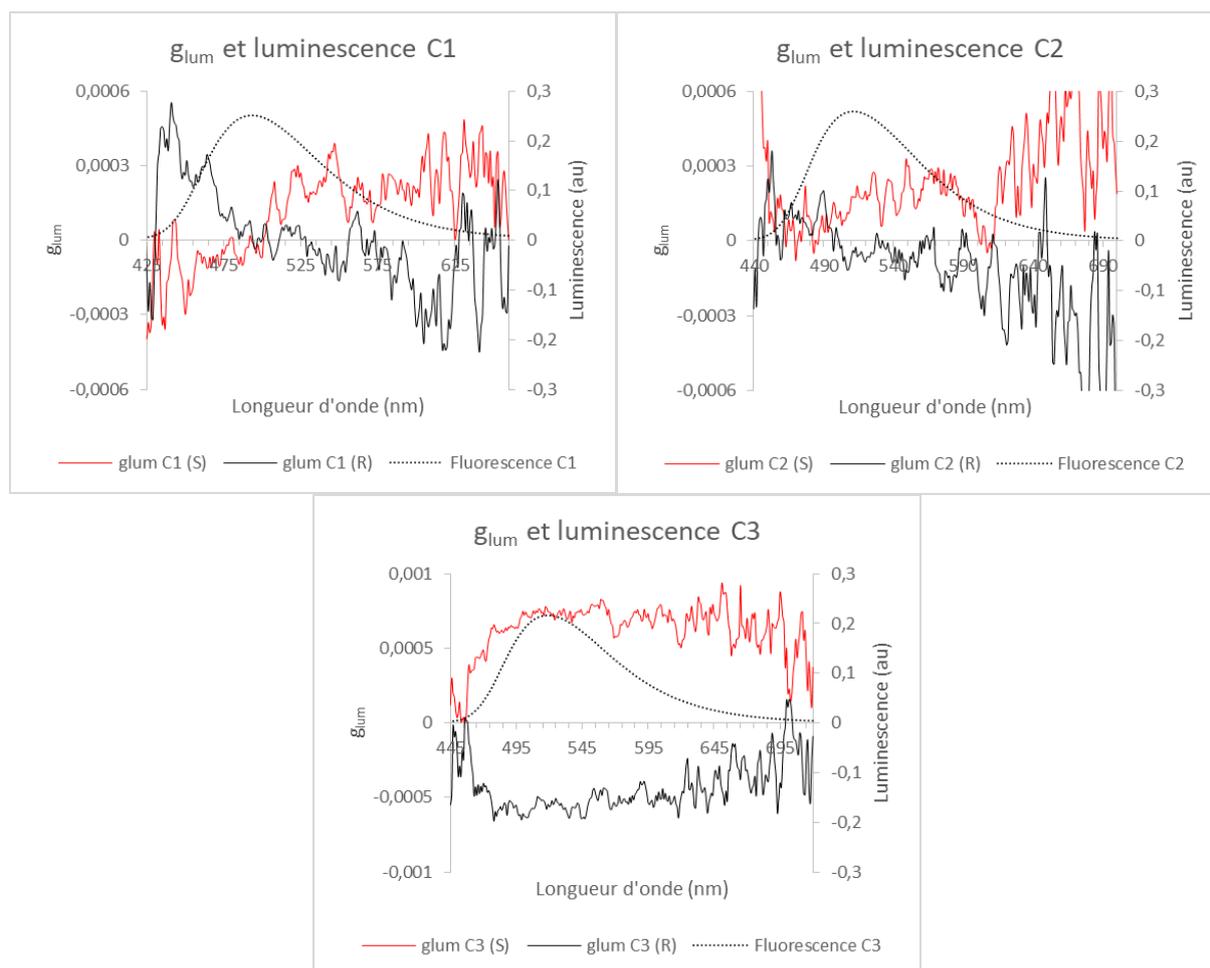


Figure 70 Spectres de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les composés de la famille C dans le toluène

Comme pour les  $\Delta I$ , les  $g_{lum}$  des composés **C1** et **C2** ne sont pas très fiables : comme le signal CPL est très faible, il vaut mieux considérer que les valeurs de  $g_{lum}$  sont nulles, celles affichées dans le Tableau 15 ne sont ici données qu'à titre indicatif.

Pour **C3**, on voit, comme pour les composés de la famille précédente, que le  $g_{lum}$  est presque constant le long sur toute la gamme de luminescence du composé ; cela vient du fait que les signaux CPL et de fluorescence sont en phase. Cependant on remarque que la valeur au maximum d'émission est plus faible pour le composé **C3** que pour son analogue mono-substitué **C'3**. Ce qui voudrait dire que la perturbation chirale perd en intensité (environ  $\frac{1}{3}$  de perte) lorsque l'on ajoute la même unité donneuse (dans le cas de **C3** où on a toujours un signal CPL avec la deuxième unité donneuse).

Composé	$g_{lum}$ au maximum d'émission
<b>C1</b>	$ 4,11 \cdot 10^{-6} $ (494 nm)
<b>C2</b>	$ 1,07 \cdot 10^{-4} $ (511 nm)
<b>C3</b>	$ 6,63 \cdot 10^{-4} $ (519nm)

Tableau 15 Tableau récapitulatif CPL pour les composés de la famille C dans le toluène

## Conclusion sur l'émission de lumière circulairement polarisée

L'étude de la CPL pour nos 10 couples d'énantiomères (et l'analogie avec le BINOL réduit) nous a permis de mettre en avant six composés présentant un signal CPL intense avec des  $g_{lum}$  compris entre  $|2.10^{-3}|$  et  $|0,6.10^{-3}|$  (à la longueur d'onde du maximum de luminescence). A ce jour, la valeur maximale obtenue avec le composé **B1** est la valeur la plus haute pour un composé en solution basé sur de la perturbation chirale. Nous avons aussi pu montrer que deux couples d'énantiomères, **B3** et **B4**, présentent des signaux dont le signe de la réponse CPL change en fonction de la longueur d'onde. Enfin, seulement deux composés, **C1** et **C2**, n'ont pas d'émission de lumière circulairement polarisée assez intense pour être considéré comme mesurable.

Le design moléculaire de la famille B montre que lorsque l'on augmente l'enrichissement électronique des carbazoles avec des groupements électrodonneurs comme le *tert*-butyle alors le signal CPL diminue. De plus, si les carbazoles se trouvent conjugués avec un groupement dérivé de phényle en positions 3 ou 6, alors la CPL perd également en intensité et devient bi-signée, le changement de signe s'effectuant au niveau du maximum de l'émission du composé. De ce fait, afin de maximiser à la fois les propriétés optiques et chiroptiques de composés se basant sur le design moléculaire, il faut : enrichir avec des groupements électrodonneurs les carbazoles afin d'obtenir de bons rendements quantiques (ce qui va également déplacer l'émission du composé vers le rouge), mais cet enrichissement aura pour conséquence de diminuer la proportion de lumière circulairement polarisée. Il faut donc faire des compromis pour conserver une bonne réponse CPL tout en obtenant des rendements quantiques corrects.

De la même manière, l'utilisation de groupements induisant la délocalisation des électrons sur d'autres cycles tend également à augmenter les rendements quantiques, mais l'intensité de la réponse CPL chute énormément. Néanmoins, on note la présence d'un signal CPL bi-signé qui peut avoir d'autres applications que celle des OLEDs comme celle relative aux dispositifs anti-contrefaçon.

Concernant la famille C', le design moléculaire semble efficace quelle que soit la substitution du carbazole : on obtient de bons rendements quantiques en solution et une réponse CPL du même ordre de grandeur (environ  $|1.10^{-3}|$ ). Il s'agit du design moléculaire le plus robuste de notre étude : en fonction de la couleur d'émission voulue, il suffit de modifier les substituants du carbazole, le signal CPL sera de la même intensité. Toutefois, notre étude n'a porté que sur des groupements alkyles ou aryles, il serait intéressant de voir l'influence d'autres groupements sur les propriétés optiques et chiroptiques.

Enfin, le design moléculaire de la famille C semble efficace pour l'obtention de bonnes propriétés optiques. Cependant, si les positions 3 et 6 des carbazoles ne sont pas substituées par un aryle, alors il n'y aura aucune réponse chiroptique (pour les transitions impliquant le système donneur-accepteur). De plus, dans le cas de **C3**, la réponse chiroptique est relativement faible comparée aux autres composés de l'étude. L'isomérisation de position ne permet donc pas d'améliorer les propriétés chiroptiques (si on compare les composés **B1-C1**, **B2-C2** et **B3-C3**), et la di substitution n'est pas intéressante pour les propriétés de CPL.

A partir des résultats de cette relation structure-propriétés, nous avons souhaité terminer l'étude en appliquant certains de nos composés dans des dispositifs OLEDs en mesurant l'émission circulairement polarisée de ces dernières. Pour ce faire, nous avons dû choisir un nombre limité de composés car, pour ce type d'application, il faut une quantité importante de produit (environ 1 g de chaque énantiomère) et les moyens techniques et humains ne nous permettaient pas d'appliquer toutes nos molécules dans des OLEDs.

Nous avons donc choisi de prendre les composés **B1** et **C'3** pour les applications en OLEDs car : **B1** présente la meilleure réponse CPL de toutes les molécules synthétisées et **C'3** est le composé maximisant à la fois les rendements quantiques (en solution et en film pour la famille C') et le signal CPL.

## Intégration en tant que dopants dans des couches émettrices d'OLEDs

### Bottom et Top-emission

De façon générale une OLED est constituée d'un empilement de plusieurs couches organiques comprises entre deux électrodes. Chaque couche de cet empilement organique a sa propre fonction, elle assure soit la fonction de transporteur de charges (électron ou trou), soit c'est une couche où se recombinent les charges pour émettre de la lumière. C'est dans cette couche émissive que nous avons intégré nos molécules TADF chirales. Jusqu'à maintenant, toutes les OLEDs émettrices de lumière circulairement polarisée sont basées sur une architecture dite « bottom-emission ». Dans cette configuration le substrat utilisé doit être transparent car la lumière émise par l'OLED est extraite du côté de ce dernier. Le matériau essentiellement utilisé est du verre sur lequel on dépose une électrode transparente de type TCO (Transparent Conductive Oxide). Le matériau le plus souvent utilisé pour fabriquer cette première électrode est l'ITO (pour Indium Tin Oxide). En outre, pour la seconde électrode qui se trouve au sommet de l'empilement OLED, le matériau utilisé ne doit pas être transparent mais réflecteur pour empêcher d'une part, que les rayons lumineux ne sortent par le côté opposé au substrat et d'autre part, que ces mêmes rayons soient redirigés vers le substrat de verre. Communément, cette électrode est métallique, on retrouve de l'aluminium ou de l'argent par exemple, d'une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètre pour améliorer la réflexion et surtout éviter qu'elle ne soit transparente ou semi-transparente. Une fois l'OLED assemblée, la lumière est émise à travers le substrat d'où l'appellation « bottom-emission » (voir Schéma 31).

Ce type d'OLED est très répandu, notamment pour sa simplicité de mise en œuvre, mais elle pose des soucis techniques pour une utilisation dans le domaine de l'affichage. En effet, la « bottom-emission » ne permet pas la fabrication de dispositifs avec des pas de pixels petits (moins de 10  $\mu\text{m}$ ) et ne peut donc pas être utilisée pour des applications telles que les micro-écrans ou les écrans à très haute définition. Pour atteindre des pixels de faibles dimensions (de l'ordre de 4 à 6  $\mu\text{m}$ ) nous devons avoir recours à la technologie CMOS (pour Complementary Metal Oxide Semiconductor en anglais) qui utilise des substrats de silicium non transparents. C'est pourquoi, bien que les performances et le taux de lumière polarisée émise par certaines CP-OLED soient importants, leur application à tous les systèmes d'affichage ne sont pas envisageables.

Seule une configuration dite « top-emission » permet un empilement compatible avec les systèmes de contrôle intégrés de type CMOS utilisés aujourd'hui. A la différence des OLEDs « bottom-emission », comme le substrat est opaque, l'émission de la lumière dans une architecture « top-emission » ne se fait plus par le substrat mais par le côté opposé à celui-ci. L'empilement OLED décrit précédemment reste inchangé, seule la dernière couche déposée sera celle qui laissera passer la lumière, il faut donc qu'elle soit transparente ou semi transparente (voir Schéma 31). Toutefois, il est possible d'avoir deux types de structures différentes pour les OLEDs « top-emission ». Dans la première structure dite « directe » l'anode se trouve sur le substrat et la lumière est extraite par la cathode, dans la seconde structure dite « inverse » le sens de polarisation de l'OLED est inversé et la cathode se trouve maintenant sur le substrat. La seconde structure peut avoir des avantages dans le cas où nous souhaitons modifier les matériaux de l'électrode du côté substrat.

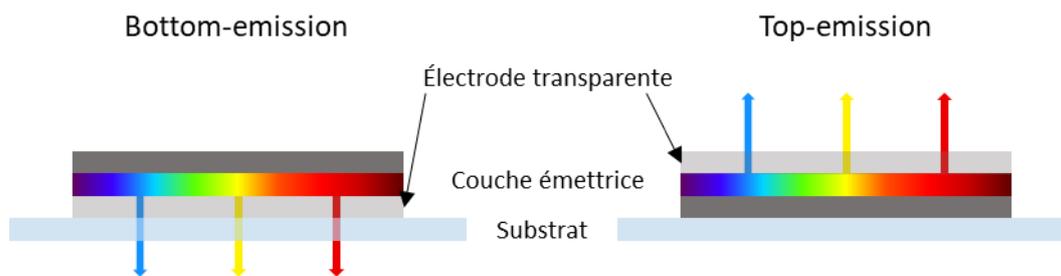


Schéma 31 Représentation d'OLEDs « bottom-emission » et « top-emission »

Dans la conception des CP-OLEDs, l'utilisation d'électrodes métalliques conduit à des réflexions internes suite à l'émission de la couche émettrice (problème souvent peu discuté dans la littérature). En effet, l'émission de la lumière circulairement polarisée va se faire dans toutes les directions, à travers l'électrode transparente, mais également vers l'autre électrode. Si cette dernière est réfléchissante, ce qui est toujours le cas indépendamment des configurations, alors le sens de polarisation de la lumière circulairement polarisée sera inversé lors de la réflexion. De ce fait, en sortie d'OLED, jusqu'à la moitié de la lumière polarisée émise peut avoir vu son sens de polarisation inversé, le signal mesuré peut donc ne présenter aucun excès de lumière circulairement polarisée. C'est pourquoi il est intéressant de voir que certains groupes de recherches obtiennent des exaltations de facteur de dissymétrie dans des dispositifs OLED. L'optimisation des couches, le sens de l'empilement, et l'utilisation de matériaux fortement absorbants peut aider à diminuer cette réflexion, d'où l'intérêt d'une structure inversée.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons collaboré avec le Laboratoire des Composants Emissifs (LCEM) du CEA Tech de Grenoble pour intégrer nos molécules dans des dispositifs OLEDs. L'objectif était d'une part de mettre en avant le potentiel applicatif des molécules synthétisées par notre groupe, mais également de montrer que les CP-OLEDs pouvaient être utilisées dans des applications d'affichage, c'est pourquoi nous avons cherché à réaliser les premiers dispositifs CP-OLEDs top-emission en configuration inverse.

## Empilement OLED réalisé : propriétés optiques et chiroptiques

L'expertise de nos collaborateurs de Grenoble a permis d'optimiser un enchainement de couches menant à l'obtention des premières CP-OLEDs top-emission. Suite à des études menées au LCEM, l'utilisation d'un empilement inverse a permis d'avoir de meilleures propriétés chiroptiques. La Figure 71 présente l'ordre et la composition de chacune de couches utilisées.

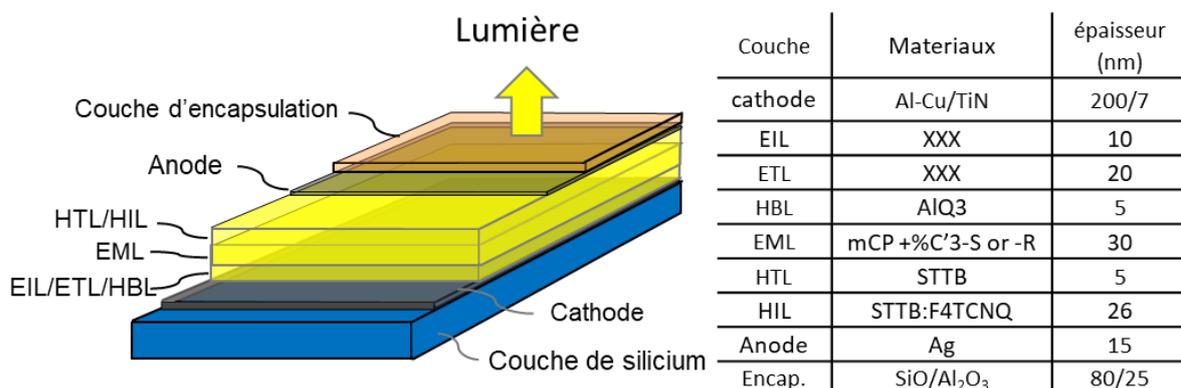


Figure 71 : A gauche, schéma d'empilement des différentes couches, à droite tableau des composés utilisés pour chacune des couches.

Sur la figure ci-dessus, la composition des couches injectrices et transporteuses d'électrons (respectivement EIL et ETL) n'est pas affichée pour respecter des critères de confidentialité. Par ailleurs, l'utilisation d'une couche d'encapsulation est primordiale pour éviter l'oxydation de l'anode à l'air libre (et donc de préserver les propriétés de l'OLED).

Comme expliqué précédemment, nous avons utilisé les molécules **B1** et **C'3** en tant que dopants dans une matrice de mCP pour créer la couche émettrice (EML pour Emissive Layer) pour fabriquer des CP-OLEDs. L'objectif était de démontrer la faisabilité de création de CP-OLED top-emission.

Dans un premier temps, l'utilisation de la molécule **B1** a permis d'avoir des OLEDs fonctionnelles émettant dans le vert :

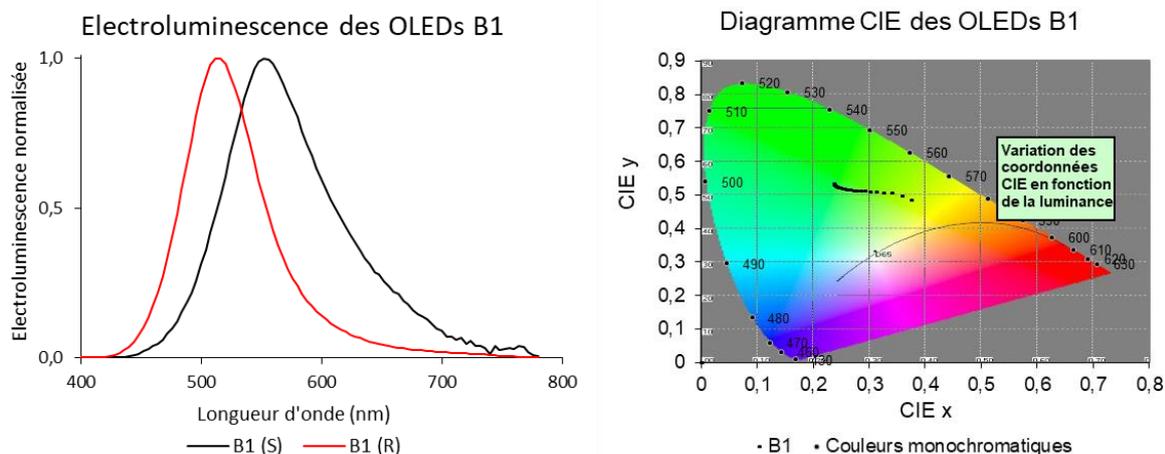


Figure 72 A gauche, spectres d'électroluminescence des OLEDs réalisées à partir des énantiomères de **B1**, à droite diagramme CIE correspondant aux OLEDs **B1**

Comme le montre la Figure 72 de petites différences sont observables sur les spectres d'électroluminescence des deux énantiomères. Elles sont dues d'une part aux faibles rendements de luminescence de la molécule **B1** mais également à de petites différences intrinsèques à la fabrication des OLEDs (position différente des diodes sur le support, effets de bords, dopage légèrement différent entre les deux énantiomères, fabrication sur deux wafers différents...). On peut également remarquer que l'électroluminescence subit un fort déplacement bathochrome par rapport à la fluorescence observée en solution (40 nm pour l'énantiomère *R* et 90 nm pour le *S*). Cela est, entre autre, provoqué par l'environnement différent de la molécule au sein de la matrice de mCP mais également à cause de la restriction des mouvements moléculaires au sein de cette dernière. Par ailleurs, il est également à noter qu'avec les dispositifs top-emission créés, un effet

de cavité optique est observé : l'anode étant semi transparente, une partie de la lumière peut rester confinée grâce à un jeu de réflexion entre les électrodes au sein de la LED. De ce fait, une partie de la lumière émise par cette dernière n'est pas retransmise, la cavité optique agit comme un filtre passe-bande, sélectionnant seulement une partie de la lumière émise par l'OLED. Toutefois, ce phénomène est dépendant de l'épaisseur totale de l'OLED, du matériau de l'électrode et de son épaisseur.

Comme nos molécules émettent de la lumière circulairement polarisée, nous avons évalué le taux de polarisation de ces dispositifs. Lorsque ces derniers ont été fabriqués, nous ne disposions pas encore de notre spectromètre CPL, les mesures ont donc été effectuées à Rennes par le Dr. Ludovic Favereau :

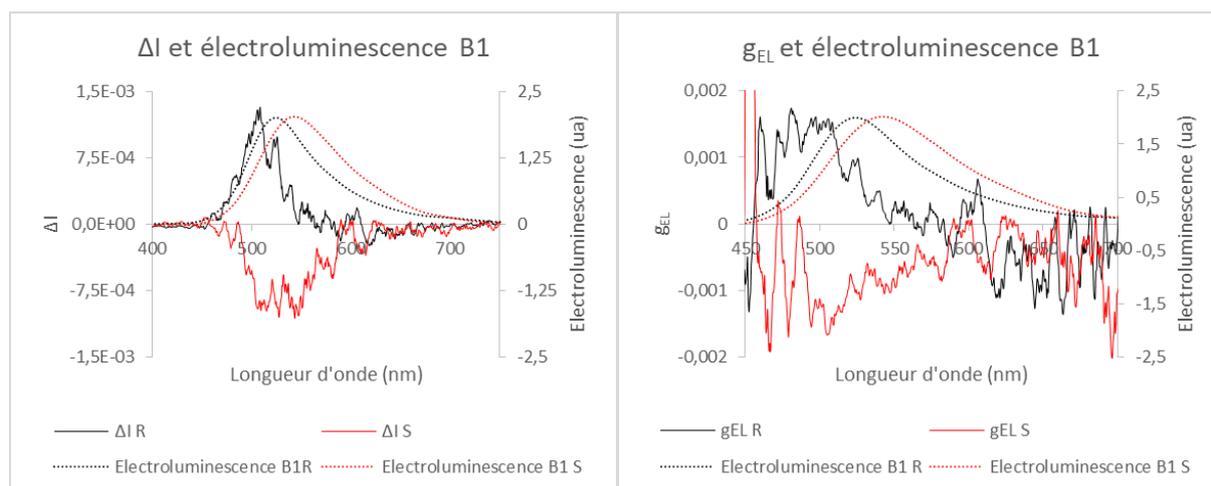


Figure 73 Spectres CPL,  $g_{EL}$  et électroluminescence des OLEDs avec la molécule **B1**

Les mesures présentées en Figure 73 montrent que les OLEDs émettent un excès de lumière circulairement polarisée. On peut remarquer que les valeurs absolues de  $\Delta I$  suivent globalement l'évolution de l'électroluminescence. De plus, le léger décalage entre l'émission totale et l'émission de lumière circulairement polarisée est retrouvée et se traduit par un  $g_{EL}$  se rapprochant de zéro avec l'augmentation de la longueur d'onde. Toutefois, les mesures de proportion d'émission de lumière circulairement polarisée sont moins importantes qu'en solution. En effet, la valeur maximum de  $g_{EL}$  atteint un maximum à environ  $|1,5 \cdot 10^{-3}|$  (contre  $|3 \cdot 10^{-3}|$  en solution).

Ces premiers résultats encourageants nous ont poussé à utiliser un autre composé présentant de meilleures propriétés photophysiques (pour avoir une meilleure luminescence) tout en conservant un  $g_{lum}$  correct. Le choix s'est rapidement porté sur les molécules issus de la famille **C'**, le composé **C'3** a été sélectionné car il possède un bon rendement quantique sous forme solide (film PMMA) et un  $\Delta E_{ST}$  très faible.

Contrairement aux OLEDs précédentes, la fabrication avec les deux énantiomères a pu se faire en simultané (sur le même substrat), réduisant ainsi les différences entre les OLEDs comme le montre la Figure 74 :

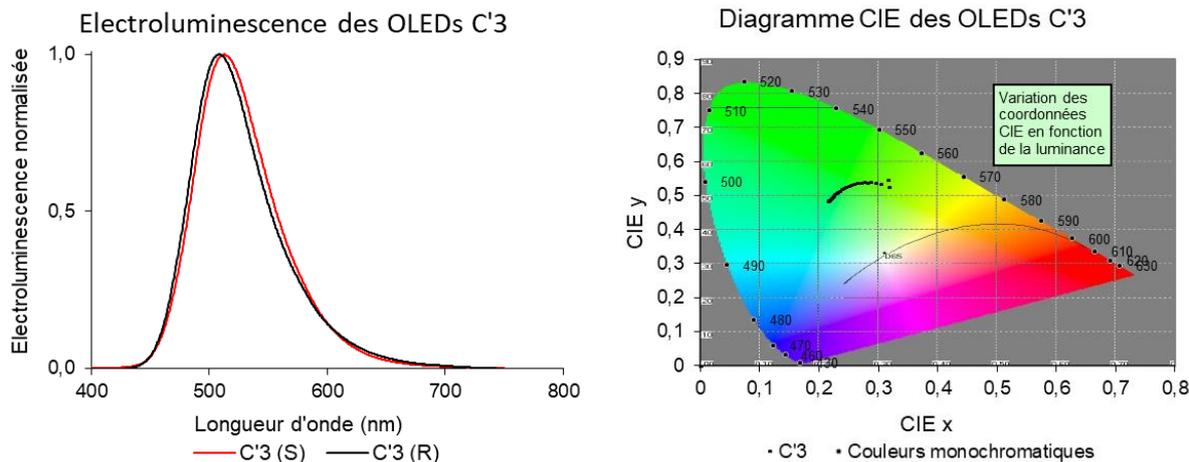


Figure 74 A gauche, spectres d'électroluminescence des OLEDs réalisées à partir des énantiomères de **C'3**, à droite diagramme CIE correspondant aux OLEDs **C'3**

Ici, la différence entre le maximum de l'émission en solution et celui de l'électroluminescence des OLEDs est beaucoup plus faible. En effet, un déplacement bathochrome de moins de 10 nm par rapport à la solution a été mesuré. De plus, on remarque que les différences entre l'énantiomère *R* et le *S* sont beaucoup moins importantes par rapport au composé **B1**. Les OLEDs fabriquées émettent dans le jaune-vert et se décalent vers le bleu lorsque l'on augmente la tension aux bornes de la diode. Avec ces nouvelles OLEDs, nos collaborateurs de Rennes ont pu mesurer l'émission de lumière circulairement polarisée produite :

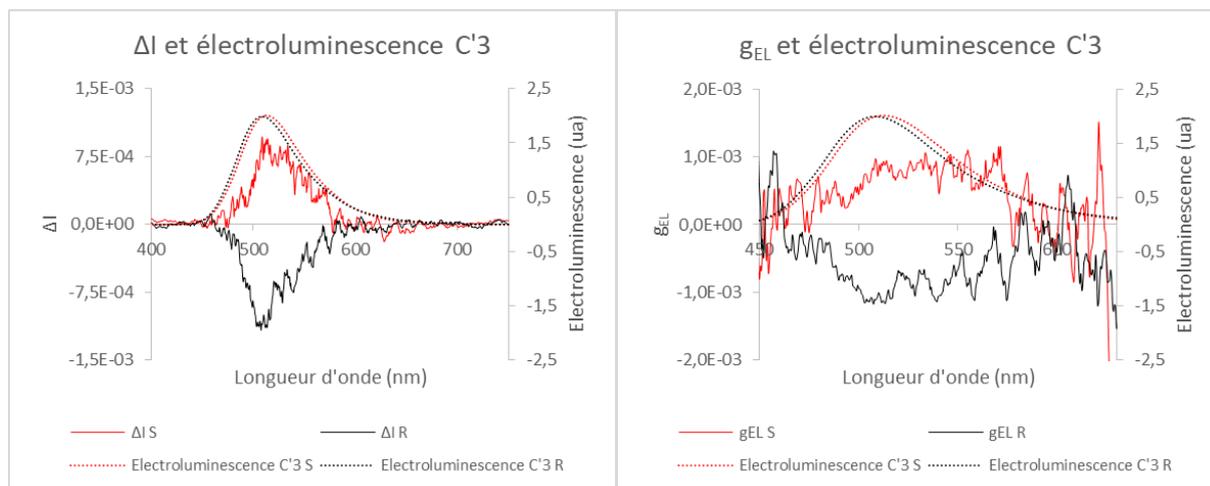


Figure 75 Spectres CPL ( $\Delta I$  et  $g_{EL}$ ) et électroluminescence des OLEDs avec la molécule **C'3**

La Figure 75 montre les  $\Delta I$  et les  $g_{EL}$  correspondant aux OLEDs préparées à partir des deux énantiomères de **C'3**. Dans un premier temps, on remarque que les émissions de lumière circulairement polarisée sont presque image miroir l'une de l'autre et suivent globalement les variations de la luminescence. Les signaux sont en phase, comme les résultats trouvés en solution, de ce fait, les valeurs calculées de  $g_{EL}$  sont quasiment constantes le long de l'émission (notamment après 500nm). Contrairement aux résultats précédents obtenus sur la molécule **B1**, les valeurs de  $g_{EL}$  sont très proches de celles mesurées en solution ( $|1,02 \cdot 10^{-3}|$ ) atteignant  $0,93 \cdot 10^{-3}$  et  $-1,11 \cdot 10^{-3}$  pour les énantiomères *S* et *R* respectivement. Par ailleurs, des dépôts en film mince de la molécule **C'3** seule ont pu être obtenus par CVD (voir partie expérimentale), les valeurs de  $g_{lum}$  sont comparables avec celles des OLEDs et des solutions atteignant  $-0,98 \cdot 10^{-3}$  pour l'énantiomère *R* et  $1,4 \cdot 10^{-3}$  pour le *S*.

## Conclusion OLEDs

Nous avons pu démontrer l'intérêt de l'utilisation de nos molécules au sein de dispositifs OLEDs permettant la fabrication de CP-OLEDs. De plus, grâce à l'expertise de nos collaborateurs du LCEM, les premières CP-OLEDs top-emission ont pu être fabriquées et caractérisées, ce qui ouvre de nombreuses perspectives dans le domaine de l'affichage. Malgré un degré de polarisation en-deçà de celui obtenu en solution pour la molécule **B1**, probablement dû phénomène de cavité optique intrinsèque aux OLEDs top-emission créées, celui obtenu avec la molécule **C3** est équivalent aux résultats en solution. En outre, aucune amplification des propriétés chiroptiques n'est observable après mise en forme au sein des OLEDs, seule une légère diminution est observée.

## Motif benzothiadiazole

Avec nos résultats prometteurs en CPL du design moléculaire de la famille B, nous avons voulu synthétiser d'autres composés. Nous sommes partis du principe que l'utilisation du carbazole semblait pertinente pour avoir de bonnes valeurs de  $g_{lum}$ , mais nous voulions d'une part améliorer les rendements quantiques (qui sont faibles en solution pour **B1**) et d'autre part essayer d'avoir une émission plus proche de l'infrarouge. Dans les exemples présentés dans le chapitre introductif, les longueurs d'ondes du maximum d'émission sont principalement concentrées dans le bleu ou le vert. Ainsi, en plus de l'intérêt que représentent le rouge et le proche infrarouge pour les applications biologiques,<sup>62</sup> la synthèse de molécules CP-TADF émettant dans le rouge reste, pour l'instant, peu développée.

Pour augmenter les longueurs d'onde d'absorption et d'émission, une des solutions consiste à diminuer la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO. Pour ce faire, deux options s'offraient à nous : soit augmenter l'énergie de la HOMO, en utilisant des substituants électro donneurs ; soit diminuer l'énergie de la LUMO, en rendant encore plus électro-accepteur le cœur de la molécule.

Avec les résultats précédents montrant que si on augmentait le caractère électro-donneur des carbazoles, la réponse CPL s'en voyait réduite, nous avons donc choisi de modifier le cœur accepteur du design moléculaire de la famille B. En cherchant des hétérocycles électro-attracteurs, nous avons rapidement remarqué de nombreux exemples pour des applications OLEDs ou en photovoltaïque utilisant un motif 2,1,3-benzothiadiazole.<sup>63,64,65,66</sup> Particulièrement inspirés par les travaux de Yang et Ma,<sup>64</sup> mettant en avant des propriétés de fluorescence retardée et une application en OLEDs, nous avons voulu combiner le design moléculaire de la famille B avec des carbazoles et un benzothiadiazole. L'objectif était d'obtenir la molécule **I-4** présentée en Figure 76.

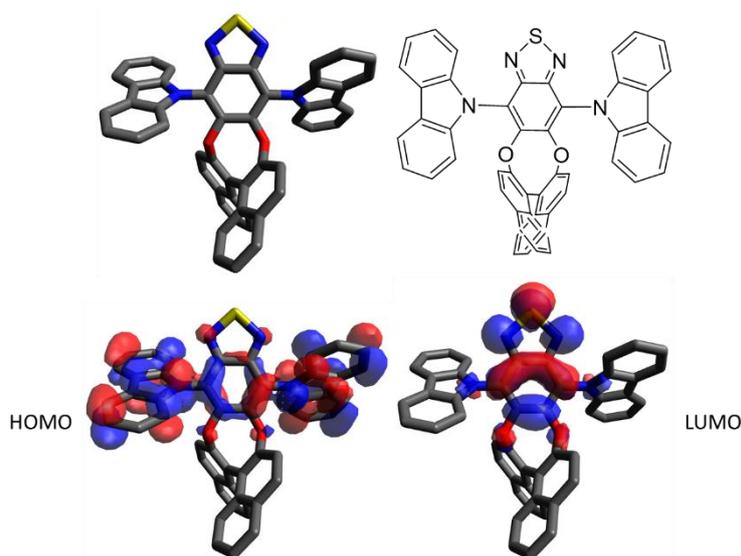


Figure 76 Modèle moléculaire optimisé par DFT pour le composé **I-4**

<sup>62</sup> Hong, G.; Antaris, A. L.; Dai, H. *Nat. Biomed Eng.* **2017**, *1*, 0010.

<sup>63</sup> Fan, B.; Sun, C.; Jiang, X.-F.; Zhang, G.; Chen, Z.; Ying, L.; Huang, F.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6479-6488.

<sup>64</sup> Ni, F.; Wu, Z.; Zhu, Z.; Chen, T.; Wu, K.; Zhong, C.; An, K.; Wei, D.; Ma, D.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1363-1368.

<sup>65</sup> Kato, S.-i.; Matsumoto, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Yamashita, Y.; Mataka, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2342-2343.

<sup>66</sup> Qi, J.; Sun, C.; Li, D.; Zhang, H.; Yu, W.; Zebibula, A.; Lam, J. W. Y.; Xi, W.; Zhu, L.; Cai, F.; Wei, P.; Zhu, C.; Kwok, R. T. K.; Streich, L. L.; Prevedel, R.; Qian, J.; Tang, B. Z. *ACS Nano* **2018**, *12*, 7936-7945.

Les calculs théoriques montrent une différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO à l'état fondamental dans le vide correspondant à 437 nm (soit 2,834 eV) ce qui est bien au-dessus de la valeur de **B1** (voir Tableau 2). Toutefois, même si la répartition HOMO-LUMO de la Figure 76 semble montrer un recouvrement orbitalaire assez important, les résultats sur des molécules similaires présentées en référence 64 montrent bien un caractère TADF.

A partir de ces résultats prometteurs, nous avons envisagé la synthèse du composé **I-4**

## Synthèse molécule **I-4**

Contrairement aux phthalonitriles, le 2,1,3-benzothiadiazole tétrafluoré n'est pas commercial. Sa synthèse implique l'utilisation d'ammoniac gazeux en tant que nucléophile sur pentafluoronitrobenzène, puis après réduction, la cyclisation se fait en présence de chlorure de thionyle<sup>67</sup>. Les produits facilement accessibles auprès des différents fournisseurs sont : le 2,1,3-benzothiadiazole, le 5,6-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole et le 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole **I-5**. Nous avons donc choisi d'utiliser le 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole **I-5** afin de conserver des atomes de fluor facilitant les substitutions nucléophiles aromatiques en positions 5 et 6. Une étape supplémentaire de bromation des positions 4 et 7 a été réalisée en conditions acides comme le montre le Schéma 32. Ensuite, la SNAr se fait dans des conditions classiques en présence de BINOL énantiopur.

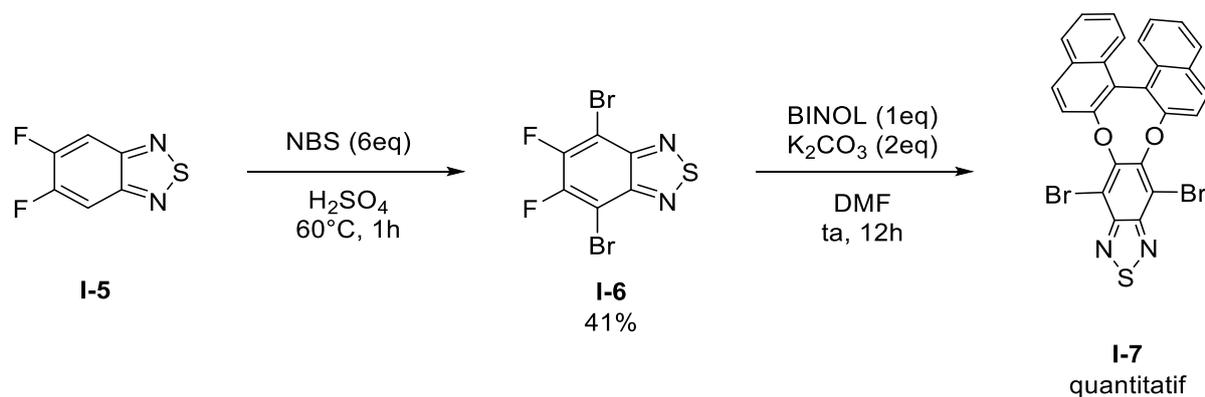


Schéma 32 Synthèse du composé **I-7**

Nous avons pu confirmer la structure de **I-7** grâce à l'analyse des cristaux par rayons X comme le montre la Figure 77 :

<sup>67</sup> Yu, C.-Y.; Hsu, C.-C.; Weng, H.-C. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 12619-12627.

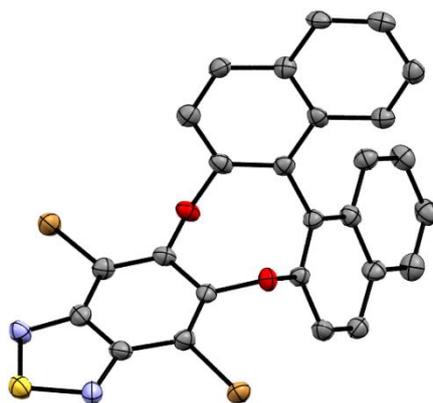


Figure 77 Structure RX de **I-7**, les molécules de solvant et la seconde molécule de **I-7** composant la maille ainsi que les atomes d'hydrogène sont omis pour la lisibilité.

Un des avantages du composé **I-7** est la présence d'atomes de brome ouvrant d'autres possibilités de fonctionnalisation que la  $S_NAr$ . En effet, bien que l'atome de brome soit moins intéressant que le chlore ou le fluor pour la substitution nucléophile aromatique, il permet d'avoir accès à de nombreuses réactions catalysées basées sur les métaux de transitions. Par ailleurs, il donne aussi accès aux échanges halogène-métal, rendant le carbone qui le porte nucléophile.

Dans notre cas, nous avons souhaité l'utiliser dans des réactions pallado-catalysées de type Buchwald-Hartwig et cupro-catalysées comme la réaction de Ullman. De nombreuses conditions ont été testées, mais aucune n'a permis d'obtenir le produit attendu comme le montre le Tableau 16 :

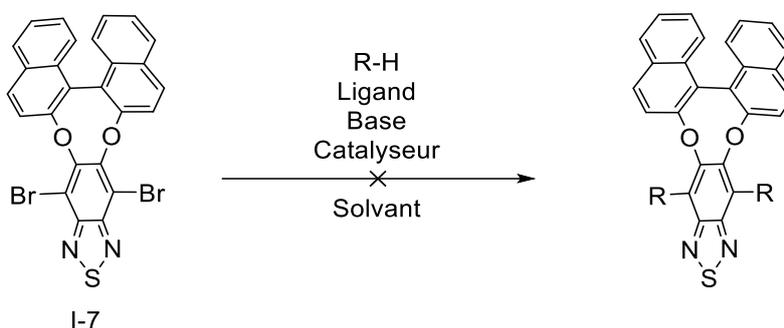


Schéma 33 Essais de fonctionnalisation du composé **I-7**

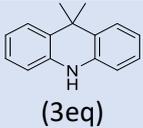
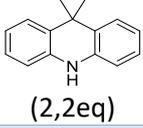
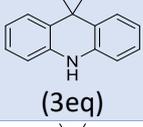
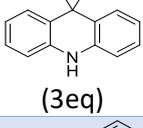
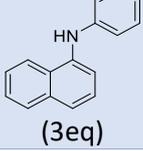
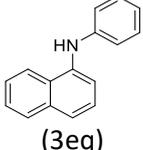
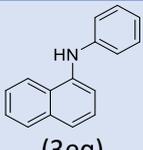
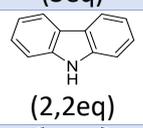
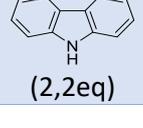
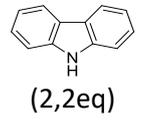
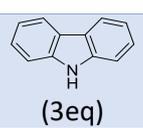
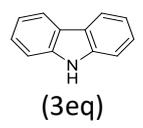
Entrée	R-H(eq)	Ligand	Base	Catalyseur	Solvant	Produits observés
1	 (3eq)	RuPhos (0.2eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6eq)	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> (0.1eq)	Toluène	Réactifs
2	 (2,2eq)	H(PtBu) <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> (0.15eq)	tBuONa (2,2eq)	Pd(OAc) <sub>2</sub> (0.05eq)	Toluène	Réactifs
3	 (3eq)	RuPhos (0,2eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6eq)	[Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ] CHCl <sub>3</sub> (0.1eq)	Toluène	Réactifs +Débromation
4	 (3eq)	/	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6eq)	PEPPSI- <sup>i</sup> Pr (0.08eq)	DME	Réactifs
5	 (3eq)	RuPhos (0,2eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6eq)	[Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ] CHCl <sub>3</sub> (0.1eq)	Toluène	Réactifs +Débromation
6	 (3eq)	RuPhos (0,3eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7.5eq)	[Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ] CHCl <sub>3</sub> (0.15eq)	Toluène	Réactifs
7	 (3eq)	H(PtBu) <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> (0.3eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7.8eq)	[Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> ] CHCl <sub>3</sub> (0.15eq)	Toluène	Réactifs +Débromation
8	 (2,2eq)	P(tBu) <sub>3</sub> (0.2eq)	tBuONa (2.5eq)	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> (0.1eq)	Toluène	Réactifs
9	 (2,2eq)	dppf (0.075eq)	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2eq)	Pd(OAc) <sub>2</sub> (0.05eq)	Toluène	Réactifs
10	 (2,2eq)	Phénanthroline (0.3eq)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (4.5eq)	CuI (0.6eq)	<i>o</i> -xylène	Réactifs +Débromation + Sous-produits non identifiés
11	 (3eq)	18-C-6 (0,5eq)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,3eq)	Cu (3eq)	<i>o</i> -dichlorobenzene	Réactifs
12	 (3eq)	Ascorbate de sodium (0.1eq)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2.3eq)	Cu (0.5eq) CuSO <sub>4</sub> (0.1eq)	<i>o</i> -dichlorobenzene	Produit fluorescent non identifié

Tableau 16 Liste des essais de fonctionnalisation du composé I-7

L'utilisation de diverses amines, de bases variées et de catalyseurs à base de palladium ou de cuivre n'a donné aucun résultat. Cependant, dans certains cas, on peut observer une débromation de la molécule indiquant que la première partie du cycle catalytique, c'est-à-dire l'addition oxydante, a bien lieu. Toutefois, comme on peut observer le produit débromé, alors on peut en conclure que l'hydrogénéo-débromation est favorisée par rapport à l'élimination réductrice et ce quel que soit le système utilisé.

Des essais complémentaires ont été réalisés à partir du composé **I-6**, mais une compétition entre la débromation et la SNAr a été observée.

Malgré ces résultats décevants, nous avons voulu valoriser le fait d'avoir des atomes de brome en effectuant d'autres fonctionnalisations. Nous avons voulu vérifier que le composé **I-7** était bien réactif vis-à-vis du palladium (0) et que le problème venait de l'amine pour le couplage, c'est pourquoi nous avons voulu réaliser une réaction de Suzuki en remplaçant l'amine par un acide boronique : l'acide 4-(9-carbazolyl)benzène boronique **I-8** :

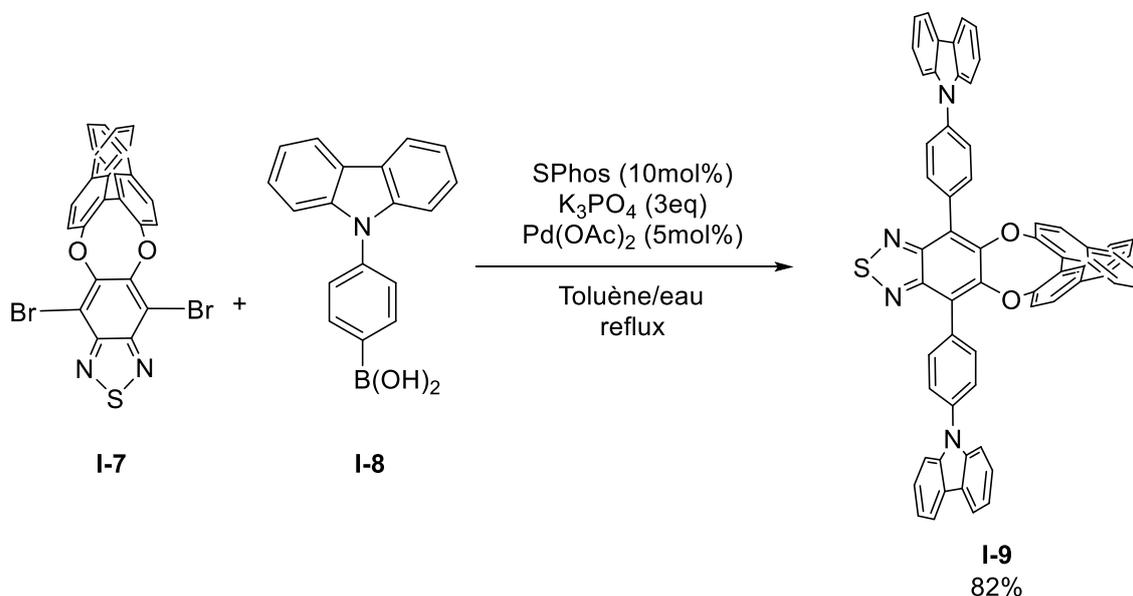


Schéma 34 Synthèse du composé **I-9**

Contrairement aux réactions de Buchwald-Hartwig et d'Ullman, la réaction présentée en Schéma 34 fonctionne très bien et permet d'obtenir le produit attendu avec de très bons rendements. Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'addition oxydante du palladium a bien lieu sur le composé **I-7**, on peut alors penser que, lors des essais de couplage de Buchwald-Hartwig, le problème vient bien de la coordination entre l'azote et le palladium ou lors de l'étape d'élimination réductrice.

Après purification, nous avons obtenu des cristaux du composé **I-9**, l'analyse RX a permis de mettre en avant deux conformations différentes au sein de la même maille : une première où les groupements phényles sont éclipsés l'un par rapport à l'autre et une où ces derniers sont décalés comme le montre la Figure 78 :

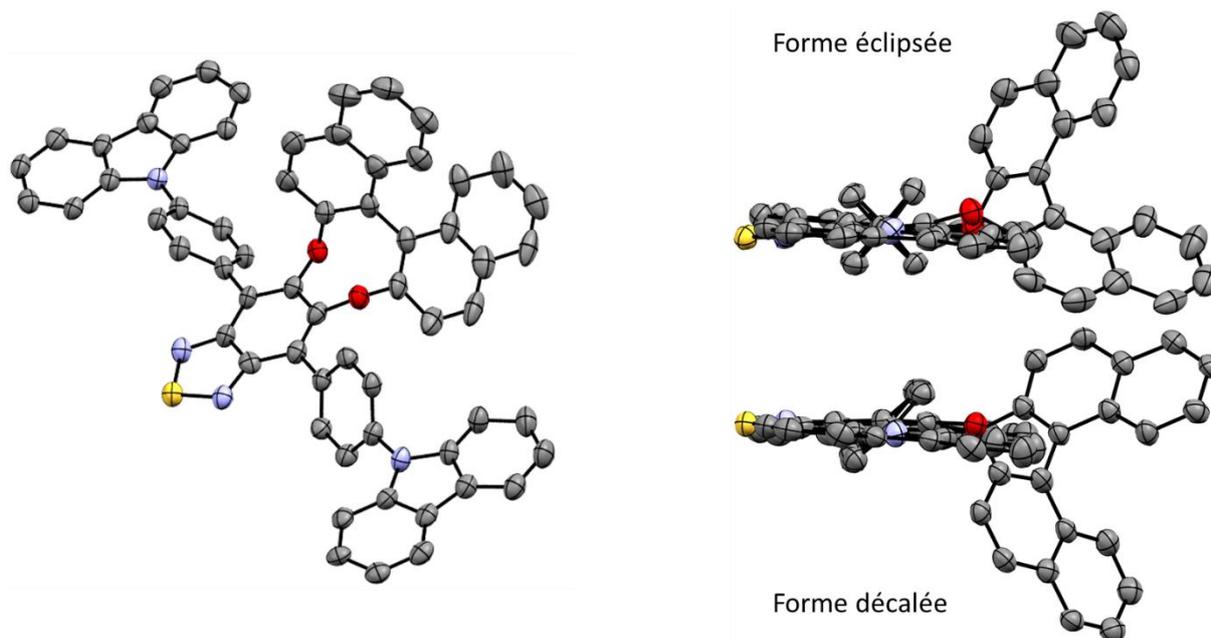


Figure 78 Structures RX du composé **I-9** montrant les formes éclipée et décalée co-existantes au sein de la même maille cristalline ; les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de lisibilité

Contrairement au cristal de **B1**, ici la rotation autour de la liaison entre le benzothiadiazole et l'espaceur phényle semble beaucoup plus aisée. En effet, comme le montrent les configurations éclipée et décalée, la distance entre le phényle et le BINOL est bien trop grande pour induire une gêne stérique qui empêcherait la libre rotation. Ainsi, nous supposons une valeur assez faible de  $g_{lum}$  pour ce composé puisque l'unité chirale est plus éloignée des donneurs comparée à la molécule **B1**. Par ailleurs, la modélisation des orbitales moléculaires sur une structure optimisée à l'état fondamental, présentée en Figure 79, montre que les unités carbazoles sont perpendiculaires au cœur accepteur, mais la répartition des orbitales frontières semble trop étendue pour obtenir des propriétés de TADF. De plus, la libre rotation autour de la liaison entre phényles / cœur accepteur / carbazoles ne permet pas d'avoir une géométrie proche de  $90^\circ$ , ce qui autorise une conjugaison totale du système donneur-accepteur (notamment à l'état excité).

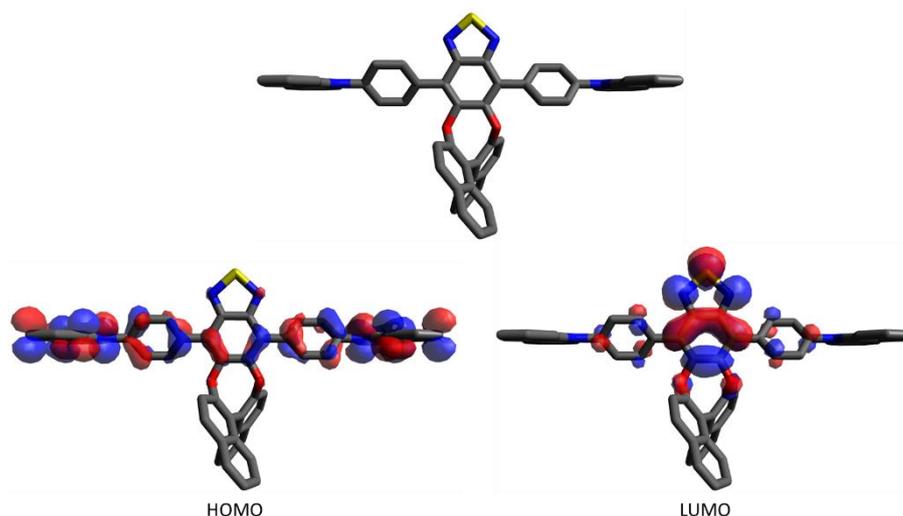


Figure 79 Modèle moléculaire optimisé par DFT et orbitales frontières pour le composé **I-9**

Bien que ce composé ne puisse pas avoir des propriétés de fluorescence retardée, nous avons tout de même étudié ses caractéristiques photophysiques et chiroptiques.

# Propriétés photophysiques

## Absorbance

La mesure de l'absorbance de ce composé a permis de tracer la courbe suivante :

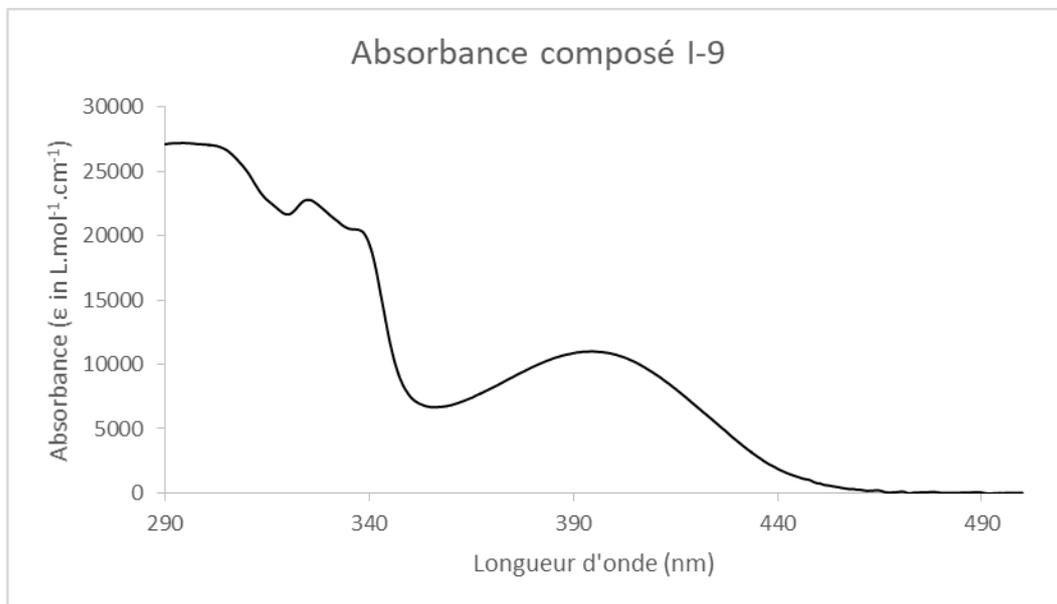


Figure 80 Absorbance du composé **I-9** dans le toluène ( $C = 1mM$ )

La Figure 80 montre que le produit **I-9** possède une bande de transfert de charge centrée sur 395 nm. Bien que le composé absorbe dès 450 nm, on remarque que la valeur annoncée précédemment grâce aux calculs théorique (437 nm) n'est pas très éloignée de celle mesurée expérimentalement (en prenant en compte les effets de solvatation). Par ailleurs, on voit également d'autres bandes à de plus petites longueurs d'onde. Il est important de remarquer ici que la forme de la bande transfert de charge fait penser à celles obtenues pour les molécules de la famille C' plutôt qu'à celles de la famille B. Cependant les valeurs du coefficient d'absorption molaire sont plus fortes au maximum de la bande de transfert de charge que pour n'importe quel composé de la famille C'.

## Fluorescence

Après avoir étudié les propriétés d'absorption, nous avons étudié la luminescence du composé en solution dans le toluène. Comme nous avions des cristaux, nous avons pu également regarder les différences d'émission entre la forme cristalline, la forme broyée dans une matrice de sel et en solution.

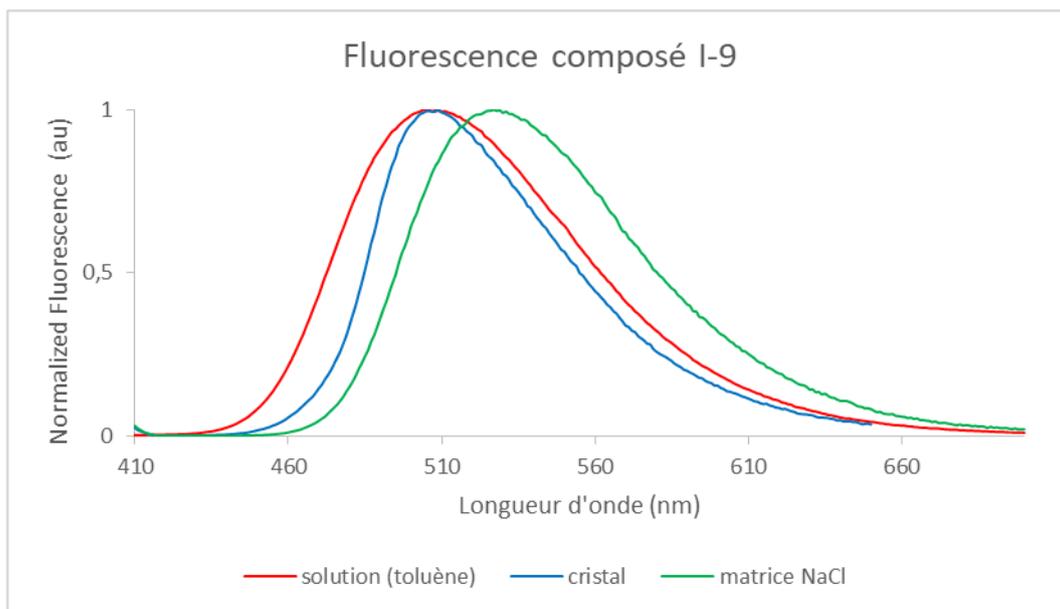


Figure 81 Spectres de fluorescence du composé **I-9** dans différents états (dans le toluène à 10  $\mu\text{M}$  pour la mesure en solution)

Toutes les émissions présentées en Figure 81, présentent une unique bande de désexcitation radiative. Cependant, on observe de petites variations. Pour la mesure de luminescence en solution, on peut observer un maximum atteint à 504 nm et une largeur à mi-hauteur de 90 nm (ce qui est proche des propriétés de fluorescence du composé **C2**). Toutefois, lorsque l'on mesure la fluorescence du composé cristallin, on peut observer que le maximum d'émission ne varie quasiment pas (509 nm), mais que sa largeur à mi-hauteur diminue à 70 nm. Enfin après avoir pris un morceau de cristal et l'avoir broyé avec du sel, la fluorescence subit un déplacement bathochrome atteignant un maximum à 527 nm avec une largeur à mi-hauteur de 85 nm.

La différence de largeur à mi-hauteur entre la solution et le cristal vient probablement de la restriction des mouvements moléculaires au sein du cristal. En effet, en solution la molécule est isolée et des libres rotations sont possibles autour des liaisons reliant l'espaceur phényle et les groupements donneurs et accepteurs d'électrons alors que sous forme cristalline, les conformations des molécules sont globalement figées et ne permettent pas de réorientation des géométries des composés. De plus, au sein du cristal, les molécules se sont organisées pour minimiser l'énergie du système, ainsi les conformations observées sont bien moins nombreuses que celles en solutions. De ce fait, le nombre d'états vibrationnels des molécules se trouve grandement réduit d'où une diminution de la largeur à mi-hauteur.

Les différences entre le produit sous forme de cristal et broyé dans la matrice de sel relèvent d'un autre phénomène : le mécanochromisme. Il consiste en un changement des propriétés de luminescence par l'action d'une contrainte mécanique. Dans notre cas la contrainte mécanique a été apportée par la compression du mélange entre la matrice de sel et du composé **I-9** dans le mortier avec le pilon (voir Figure 82). Cette contrainte mécanique apporte de l'énergie au système brisant certaines liaisons de faible énergie et permettant aux molécules de se réorganiser. Cependant la force appliquée ne laisse pas une totale liberté aux composés pour se réarranger, c'est pourquoi on peut parfois observer des changements de mode d'émission, passant de plusieurs bandes de relaxation très fines à un transfert de charge large<sup>68</sup> (ce dernier peut être intramoléculaire ou intermoléculaire si on a la formation d'exciplexes). Dans notre cas on observe un déplacement bathochrome d'une vingtaine de nanomètre et un élargissement de la largeur à mi-hauteur, pouvant être expliqués par le changement d'environnement (on passe du cristal au

<sup>68</sup> Alessandro Aliprandi. Platinum complexes and their luminescent assemblies. Other. Université de Strasbourg, 2015. English. ffNNT : 2015STRAF041ff. fftel-01291440f

sel, composé polaire) qui indiquerait une sorte de « solvatochromisme » lié à la matrice, mais aussi par l'énergie apportée au système qui casserait les liaisons impliquées dans le cristal, puis permettrait au système de se relaxer vers des états énergétiques moins contraints mais plus nombreux. La photographie ci-dessous permet de voir la faible différence de couleur d'émission entre le composé broyé et le cristal.

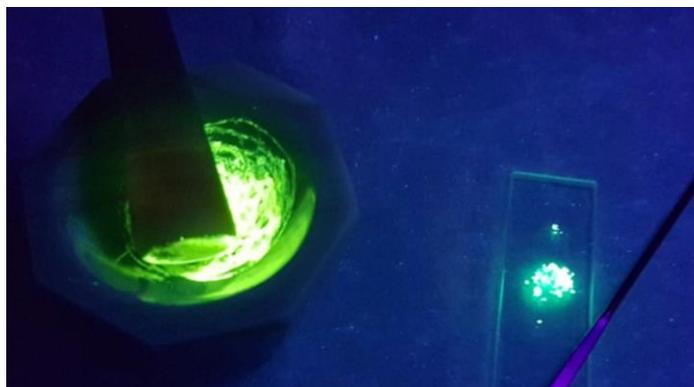


Figure 82 Photographie du composé **I-9** sous irradiation UV ; à gauche broyé dans la matrice de sel, à droite sous forme cristalline

Pour nous assurer qu'un équilibre thermodynamique était atteint après avoir broyé le cristal dans la matrice de sel, nous avons réitéré les mesures après plusieurs heures, aucune différence n'a pu être observée.

Pour terminer sur l'émission, nous avons mesuré l'émission et les rendements quantiques du composé **I-9** sous air et après avoir dégazé la solution sous argon, toutefois, aucune différence spectrale n'a pu être observée. Les valeurs de rendements quantiques mesurées atteignent 80% en solution ce qui montre que la désexcitation radiative est très favorisée.

Composé	I-9
Max absorbance	395nm
Début absorbance	450nm
Gap HOMO-LUMO	2,834eV
Gap HOMO-LUMO	437nm
Max émission solution toluène	504nm
Max émission forme cristalline	509nm
Max émission NaCl	527nm
Largeur à mi-hauteur solution toluène	90nm
Largeur à mi-hauteur forme cristalline	70nm
Largeur à mi-hauteur NaCl	85nm
Rendement quantique (solution, toluène)	80%

Tableau 17 Tableau récapitulatif des propriétés photophysique du composé I-9

# Propriétés chiroptiques

## Etude du dichroïsme circulaire

Les mesures de CD de la molécule **I-9** nous ont permis de tracer les courbes suivantes :

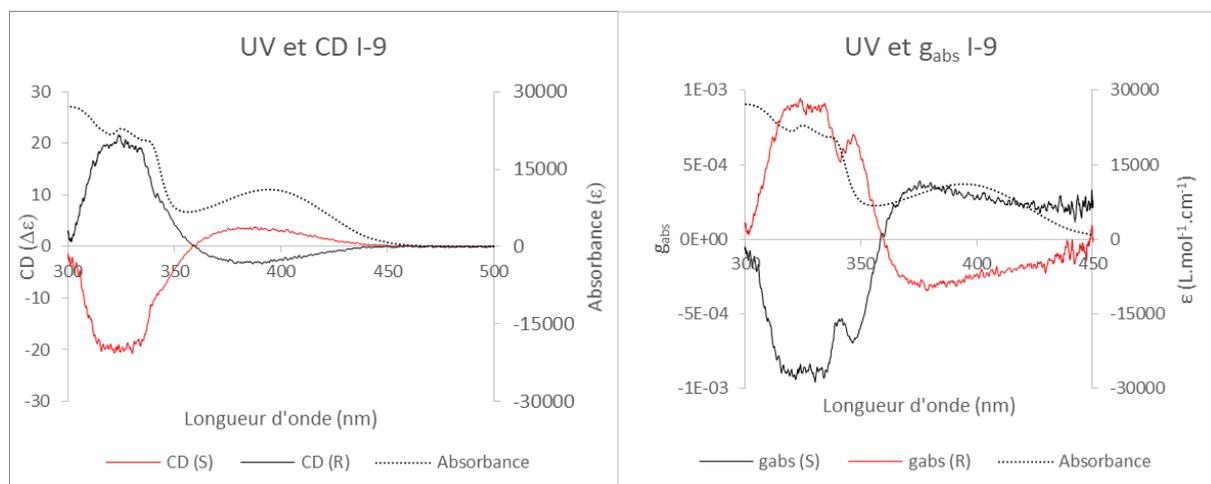


Figure 83 Spectres UV, CD et  $g_{abs}$  du composé **I-9** dans le toluène ( $C = 1\text{mM}$ )

La Figure 83 montre des images miroirs pour les signaux CD et  $g_{abs}$  et des signaux non-nuls pour les deux énantiomères. Ainsi, on peut dire que la perturbation chirale à l'état fondamental est effective sur le système donneur-accepteur pour ce composé malgré la présence de l'espaceur phényle éloignant le système donneur. Un effet Cotton est observable pour ce composé ; contrairement aux composés de la famille B ou C', ici l'inversion de signe a lieu à 360 nm (contre 340 nm pour la famille B et 350 nm pour C'), mais le signe de chaque énantiomère reste le même en comparaison avec la famille C' (et la famille B, si on considère les composés après le premier effet Cotton).

On peut également constater que le  $g_{abs}$  n'est pas constant le long de la bande de transfert de charge. Même si la différence est faible, on peut observer une petite décroissance le long de la bande de transfert de charge indiquant un déphasage entre le signal CD et l'UV. On peut donc en supposer qu'il y a plusieurs transitions qui composent la bande de transfert de charge.

Enfin, on peut remarquer que les valeurs de  $g_{abs}$  au niveau de la bande de transfert de charge sont très faibles comparées aux composés des familles étudiées précédemment. Au maximum d'intensité de la bande de transfert de charge, la valeur de  $g_{abs}$  atteint  $|2,82 \cdot 10^{-4}|$ . Cette dernière augmente légèrement jusqu'à  $|3,38 \cdot 10^{-4}|$  à 390 nm. Cela montre que, bien que la perturbation chirale soit effective sur le système donneur-accepteur, elle demeure très peu intense à l'état fondamental. Ces résultats étaient prévisibles au vu de la distance entre l'unité chirale et des unités donneuses d'électrons.

Composé	Longueur d'onde de l'effet Cotton	$g_{abs}(\lambda)$ Max UV	$g_{abs}(\lambda)$ Max CD
<b>I-9</b>	360nm	$ 2,82 \cdot 10^{-4} $ (395 nm)	$ 3,38 \cdot 10^{-4} $ (390 nm)

Tableau 18 Tableau récapitulatif CD pour le composé **I-9** dans le toluène

Pour conclure sur l'étude du CD du composé **I-9**, on peut voir que bien qu'une perturbation chirale soit observable, elle demeure de très faible intensité.

## Etude de l'émission de lumière circulairement polarisée

Les mesures des propriétés CPL du composé **I-9** sont présentées dans les graphiques suivants :

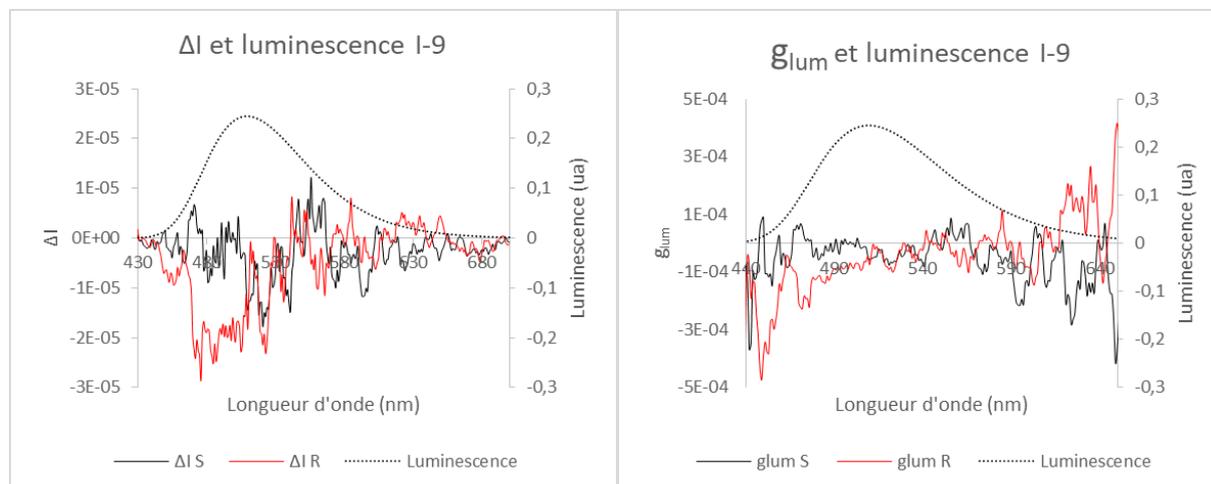


Figure 84 Spectres de fluorescence, de CPL et  $g_{lum}$  pour la molécule **I-9** dans le toluène

Comme le montre la Figure 84, le signal CPL du composé **I-9** est très mauvais : les deux énantiomères ne sont pas images miroirs, les valeurs mesurées pour le  $\Delta I$  et les  $g_{lum}$  sont extrêmement faibles et ne sont pas différenciables du signal du bruit de fond de la mesure. Les mesures réalisées sur l'appareil de Rennes montrent également des résultats non-cohérents (énantiomères présentant le même signe et mesures non reproductibles). C'est pourquoi nous pensons que ce composé ne présente pas d'émission de lumière circulairement polarisée car la perturbation chirale est trop éloignée du motif donneur.

## Conclusion motif benzothiadiazole

L'application et modification du design moléculaire de la famille B n'a pas été concluante. En effet, la synthèse du composé **I-4** cible n'a pas abouti pour des raisons chimiques. Nous nous sommes donc tournés vers une alternative, le composé **I-9**, avec un espaceur phényle qui montre de bonnes propriétés optiques avec une émission dans le vert et un rendement quantique de 80% en solution sans toutefois présenter de fluorescence retardée. En effet, les espaceurs phényles entre les donneurs et l'accepteur de la molécule **I-9** permettent une libre rotation de tout le système donneur-espaceur, ce qui peut induire une conjugaison totale du système. De plus, des propriétés de mécanochromisme sont observables sur le produit solide montrant des variations du spectre de luminescence du composé. Toutefois les propriétés chiroptiques sont, à l'état fondamental, très faibles, et, à l'état excité inexistantes montrant que la perturbation chirale n'a que très peu d'influence sur le système donneur-accepteur très étendu à cause des espaceurs. Ces résultats semblent confirmer que si l'on éloigne le donneur du centre chiral, alors on perd toute activité chiroptique.

Afin de confirmer cette théorie, il faudrait synthétiser le composé **I-4** et étudier les différences d'activité chiroptique. Des voies de synthèses basées sur une fonctionnalisation différente des atomes de brome du composé **I-7** pour réaliser des couplages de Chan-Lam, ou la synthèse du tétrafluorobenzothiadiazole sont envisagées.

## Conclusion générale

Dans ce chapitre, 11 nouveaux couples d'énantiomères ont été synthétisés. Parmi eux, 8 montrent des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée. Cette étude a permis de montrer l'importance d'avoir une unité chirale proche des donneurs d'électrons, puisque les molécules issues des familles B, C' présentent des propriétés chiroptiques bien supérieures à leur analogue **1**. Par ailleurs, les résultats obtenus pour la famille B montre que plus on augmente le caractère électro-donneur du carbazole (et la conjugaison), plus l'intensité de l'émission de lumière circulairement polarisée diminue. De plus, on observe une réponse variant en fonction de la longueur d'onde amenant jusqu'à un signal bi-signée dans certains cas. Cependant l'augmentation de l'enrichissement électronique du carbazole n'implique pas forcément une diminution du  $g_{lum}$ . En effet le design moléculaire de la famille C' présente de faibles variations de l'activité chiroptique à l'état fondamental et à l'état excité indiquant d'une part la robustesse de ce design moléculaire, et d'autre part l'importance d'avoir l'unité donneuse d'électrons le plus proche possible de l'unité chirale. Cette caractéristique s'est confirmée par l'analyse des propriétés de la famille C. Elle montre que, en utilisant deux unités donneuses d'électrons, on répartit l'orbitale moléculaire Haute Occupée sur les deux entités. Néanmoins une majorité de la HOMO est présente sur le carbazole le plus éloigné de l'unité chirale, impliquant une perte des propriétés chiroptiques (voir Schéma 35). Une exception est toutefois observable pour la molécule **C3**, dont les valeurs de  $g_{abs}$  et de  $g_{lum}$  sont supérieures aux molécules de la même famille. Une explication de ce phénomène peut venir de l'orientation relative des moments de transition dipolaire électrique et magnétique, dont l'angle change beaucoup comparé à **C1** et **C2**.

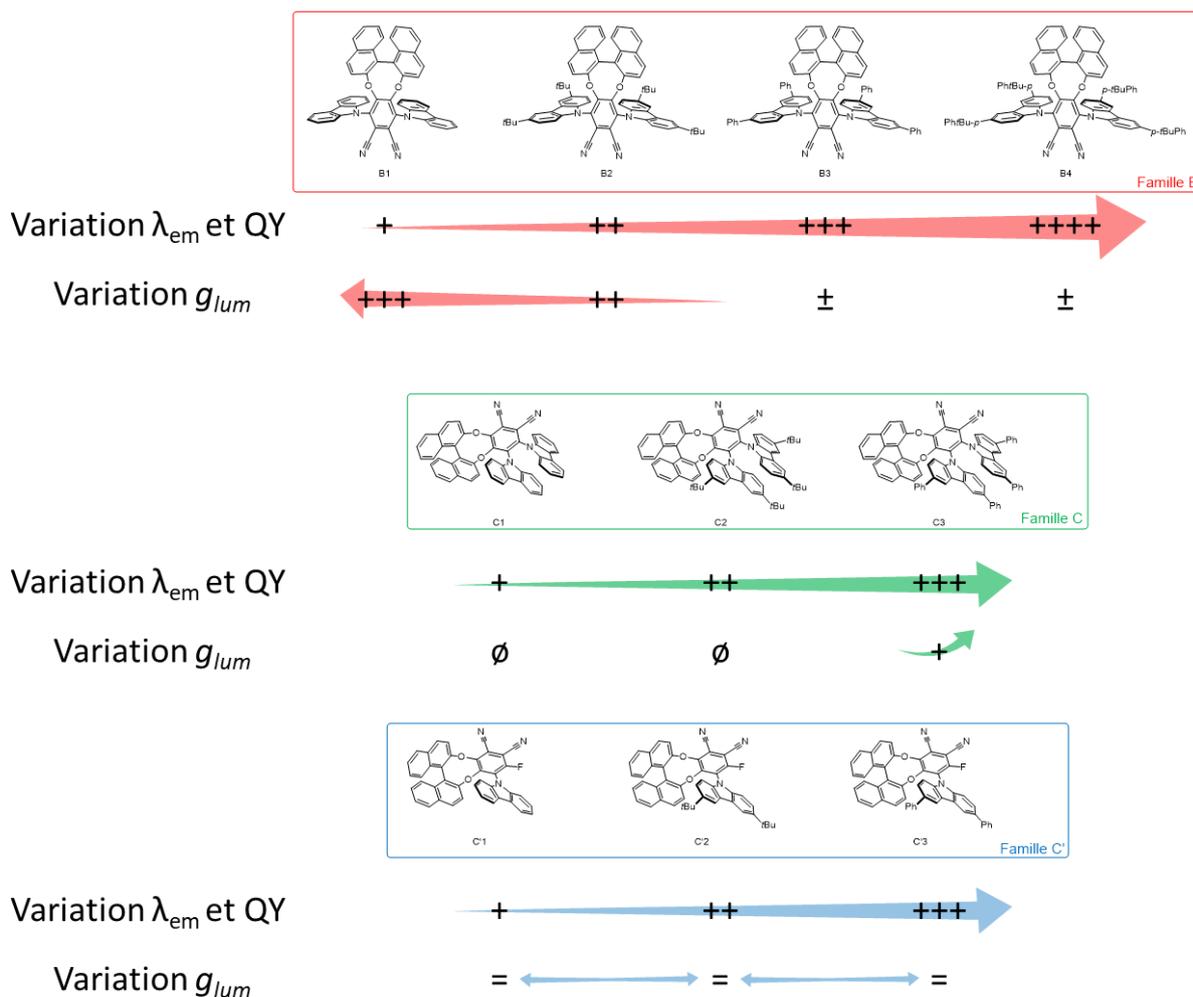


Schéma 35 Représentation de l'évolution des propriétés d'émission en fonction des familles B, C et C'

Malgré de nombreuses tentatives, le design moléculaire souhaité n'a pas pu être appliquée directement au motif benzothiadiazole à cause de problèmes liés à la réactivité chimique. Cependant une alternative présentant des espaceurs phényles entre l'unité donneuse et l'unité acceptrice d'électrons a été synthétisée. Elle a permis de confirmer le fait que l'éloignement des groupements donneurs était préjudiciable à l'émission de luminescence circulairement polarisée. De plus, dans notre cas, elle permet une potentielle conjugaison du système empêchant une bonne séparation des orbitales frontières bloquant alors les possibilités de désexcitation radiative par fluorescence retardée.

Chapitre II : Etude de l'influence de la  
diastéréoisométrie sur les propriétés  
de fluorescence retardée et  
d'émission de lumière circulairement  
polarisée



# Introduction

L'émission de lumière circulairement polarisée est dépendante de la stéréochimie d'un composé. En effet, lorsque l'on regarde un couple d'énantiomères, on peut remarquer qu'en valeur absolue, leurs propriétés chiroptiques (ECD, CPL ou pouvoir rotatoire) ont la même intensité ; néanmoins elles sont de signes opposés. De plus, nous avons vu dans le premier chapitre que lorsque l'on s'intéresse à d'autres relations d'isoméries telles que l'isomérie de position, celle-ci est responsable d'une grande variation dans la réponse chiroptique. Par exemple, si l'on prend la molécule publiée par notre groupe en 2016 (la molécule (*R*)/(*S*)-**1**), la molécule **B1** et la molécule **C1** (voir chapitre précédent), on remarque que ces dernières sont des isomères de position. Toutefois leurs propriétés à la fois optiques, mais aussi chiroptiques diffèrent en bien des points : longueur d'onde d'émission, temps de vie de fluorescence prompte et retardée, présence ou non d'un effet Cotton sur les spectres de dichroïsme circulaire et présence ou non d'émission de lumière circulairement polarisée entre autres.

La plupart des études CPL sont effectuées sur des couples d'énantiomères, peu d'entre elles portent sur d'autres relations d'isoméries (diastéréoisoméries, isomérie de position, de conformation, de constitution ...). Malgré cela, il faut tenir compte du fait que ces isomères sont très différents les uns des autres : ils ne présentent pas les mêmes géométries, les moments de transitions dipolaires magnétiques et électriques sont orientés différemment et leurs amplitudes sont parfois bien différentes.

Fort de ces résultats, nous avons souhaité investiguer l'influence d'une autre forme de stéréoisomérie que l'énantiométrie et l'isomérie de constitution sur les propriétés optiques et chiroptiques de molécules CP-TADF. Nous avons en effet choisi de nous focaliser sur la stéréoisomérie de configuration et plus particulièrement la diastéréoisomérie.

Contrairement aux énantiomères, deux diastéréoisomères ne sont pas superposables à leur image dans un miroir, mais ils possèdent le même enchaînement d'atomes. Par définition, leurs propriétés physiques, et donc optiques et chiroptiques, sont différentes. Néanmoins, malgré la présence de plusieurs centres chiraux, les propriétés chiroptiques de tous les diastéréoisomères ne sont pas systématiquement étudiées.<sup>69</sup> Dans certains cas, lorsque les mesures ont été effectuées, ces dernières ne présentent pas de changement majeur pour l'intensité des  $g_{lum}$  mesurés, même si des modifications des spectres de luminescence sont observables.<sup>70,71</sup> Il est toutefois important de noter que ces études ont été faites sur des composés présentant des atomes lourds (cérium et iridium) portant les centres chiraux. A notre connaissance, seule une publication présentant l'étude de diastéréoisomères SOM avec des propriétés de CPL a été réalisée à ce jour, montrant une légère différence en termes de  $g_{lum}$ .<sup>72</sup>

C'est dans cette optique que nous avons voulu synthétiser des diastéréoisomères entièrement organiques présentant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée afin de comparer leurs propriétés optiques et chiroptiques. L'objectif ici était de voir si certains diastéréoisomères possédaient des propriétés plus intéressantes que d'autres d'un point de vue optique et chiroptique. Nous voulions voir si, comme en catalyse asymétrique, un effet « match/mismatch » pouvait être observé sur les activités chiroptiques (notamment le  $g_{lum}$ ) et, si tel était le cas, s'il était possible de tirer parti de ces phénomènes pour améliorer les propriétés chiroptiques des molécules CP-TADF.

<sup>69</sup> Field, J. E.; Muller, G.; Riehl, J. P.; Venkataraman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11808-11809.

<sup>70</sup> Saleh, N.; Srebro, M.; Reynaldo, T.; Vanthuyne, N.; Toupet, L.; Chang, V. Y.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Roussel, C.; Autschbach, J.; Crassous, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3754-3757.

<sup>71</sup> Mazzeo, G.; Fusè, M.; Longhi, G.; Rimoldi, I.; Cesarotti, E.; Crispini, A.; Abbate, S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 992-999.

<sup>72</sup> Maeda, C.; Nagahata, K.; Shirakawa, T.; Ema, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7813-7817.

# Choix de la molécule

## Accepteur

Pour l'étude, nous avons imaginé de nouvelles voies de synthèses qui permettent l'obtention de diastéréoisomères. L'idée principale était de conserver une unité BINOL, qui permet d'avoir un premier axe de symétrie contrôlé et de créer d'autres axes de chiralité par synthèse. Nous avons donc choisi d'utiliser les designs moléculaires qui ont été développés par le laboratoire ; en d'autres termes, nous voulions nous baser sur les travaux publiés en 2016 et sur les designs moléculaires présentés dans le chapitre précédent. Dès lors, nous avons le choix entre 4 designs moléculaires différents :

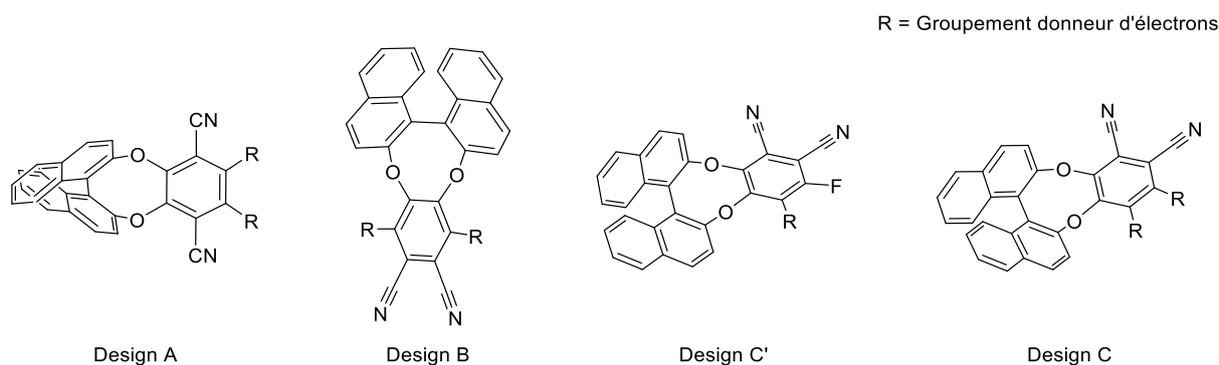


Figure 85 Présentation des différents designs envisagés pour l'étude des diastéréoisomères

Parmi les quatre designs présentés en Figure 85, le Design C a été exclu très rapidement. En effet, comme présenté dans le chapitre précédent, ce design moléculaire ne présente pas de réponse CPL pour tous les donneurs d'électrons. Le design B donne accès à de fortes valeurs de  $g_{lum}$ , cependant ces dernières ne sont valables que si on utilise des carbazoles non substitués (en position 3 et 6 par des groupements phényles). De plus, le signal CPL variant avec la longueur d'onde, nous avons préféré mettre ce design de côté pour l'étude de diastéréoisomères.

Nous devons choisir entre le design C' et le design A. Le premier présentait comme avantage d'avoir une réponse CPL assez bonne, cependant le second possède deux positions fonctionnalisables (soit la possibilité d'avoir 3 axes de symétrie sur la molécule). Malgré une réponse CPL plutôt faible, les propriétés optiques du design A présentent des fluorescences retardées mesurables en solution et de bons rendements quantiques quels que soient les composés.<sup>44,46</sup>

Enfin un dernier atout du design A réside dans sa synthèse. En effet, le design C' implique dans un premier temps la fonctionnalisation du donneur suivie de l'introduction de l'unité chirale. Cependant les rendements de cette étape sont faibles en raison de la compétition entre la mono-substitution et la di-substitution du donneur qui a pu être observée dans le chapitre précédent. De plus, il est possible que l'encombrement stérique du donneur empêche l'ajout de l'unité chirale. La synthèse du design A présente dans un premier temps la synthèse d'un intermédiaire avec l'unité chirale, puis l'ajout de donneurs. Ces derniers étant relativement éloignés de toute gêne stérique, leur ajout ne dépendra que des limitations dues à la chimie (les conditions de SNAr dans notre cas) et de l'encombrement induit par le premier donneur lors de l'ajout du second.

## Donneur

Pour les unités donneuses, nous devons choisir une molécule dissymétrique. En effet, cette caractéristique est impérative afin de créer de nouveaux axes chiraux au niveau de la liaison entre les donneurs et l'accepteur d'électrons. Nous avons donc décidé d'utiliser un dérivé de carbazole non symétrique en tant que donneur car, d'après la littérature et notre expérience, cela nous permettait d'avoir des propriétés de fluorescence retardée.

Nos recherches dans la littérature nous ont permis de trouver des dérivés de carbazoles non symétriques potentiellement applicables à notre étude.<sup>73</sup> Il est important de remarquer que l'étude présentée en référence 73 ne s'intéresse pas à la potentielle influence de la diastéréoisométrie sur les propriétés des molécules ; ici seules les différences entre les atomes de soufre et d'oxygène pour les propriétés de fluorescence retardée et les applications en OLEDs sont étudiées.

Pour réaliser notre étude, nous avons donc synthétisé le donneur d'électrons suivant, déjà décrit dans des brevets :<sup>74</sup>

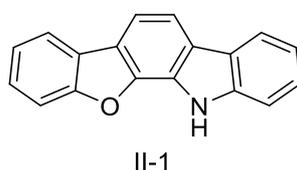


Figure 86 Structure du donneur d'électrons choisi

Nous avons fait le choix d'utiliser la molécule **II-1** plutôt que celle décrite par Lee *et al.* pour nous démarquer et apporter de la nouveauté par rapport à leurs travaux.

Une fois toutes les molécules choisies, nous avons procédé à la synthèse des différents diastéréoisomères.

## Synthèse

### Synthèse de l'accepteur d'électrons chiral

La synthèse de l'accepteur chiral s'est avérée plutôt simple car largement décrite dans la littérature, dans un premier temps par notre groupe,<sup>44</sup> puis par d'autres.<sup>46,48,51,52</sup>

Elle consiste en une double SNAr de l'unité BINOL énantio pure sur le dérivé de tétrafluorotéréphtalonitrile **21** en présence de carbonate de potassium dans le diméthylformamide. Cette réaction est quasiment quantitative et peut être effectuée à grande échelle, dans notre cas nous avons obtenu plus de 2 g de produit **Interm-1** (voir Schéma 36).

<sup>73</sup> Lee, D. R.; Hwang, S.-H.; Jeon, S. K.; Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8105-8107.

<sup>74</sup> Hibino, K.; Ito, M.; Nishimura, K.; Sakaeda, N. Organic electroluminescence material and organic electroluminescence element using the same. JP2013026529A·2013-02-04

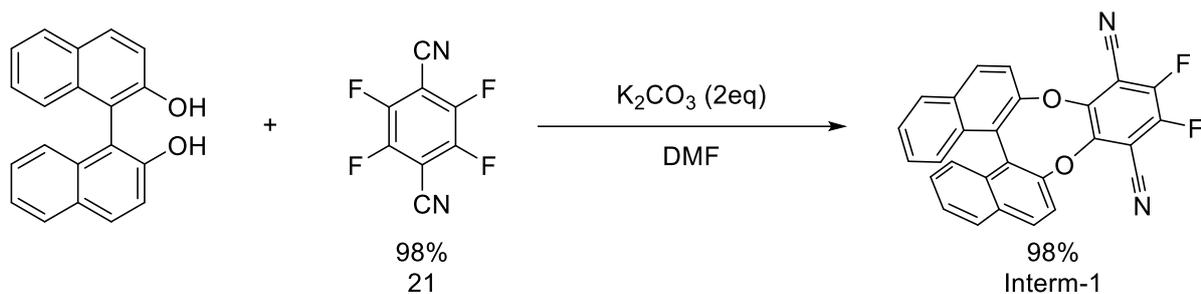


Schéma 36 Synthèse du synthon accepteur **Interm-1**

## Synthèse du donneur d'électrons

Pour accéder au composé **II-1**, la première rétrosynthèse envisagée était la suivante :

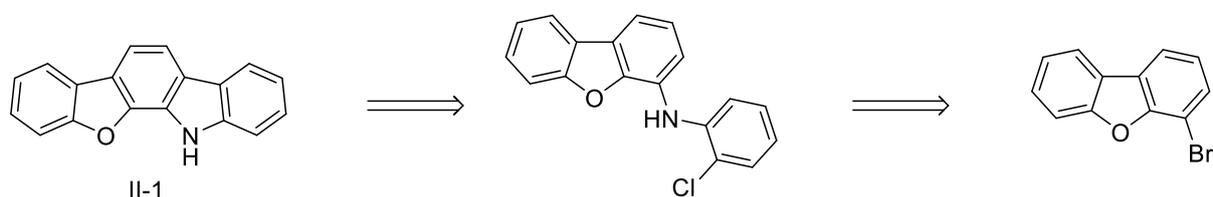


Schéma 37 Première rétro synthèse envisagée pour le donneur **II-1**

La première étape de cette rétrosynthèse consisterait en une cyclisation mettant en jeu une activation de liaison C-H précédée par un couplage de Buchwald-Hartwig. Toutefois, lorsque nous avons commencé cette synthèse, nous nous sommes heurtés à un problème de réactivité lors de la seconde étape. En effet, comme le montre le Schéma 38, l'activation C-H ne s'effectue pas comme escompté : l'addition oxydante du palladium ne se fait pas au niveau de l'atome de chlore mais au niveau de l'atome d'hydrogène en ortho de l'aniline donnant le composé **II-5**.

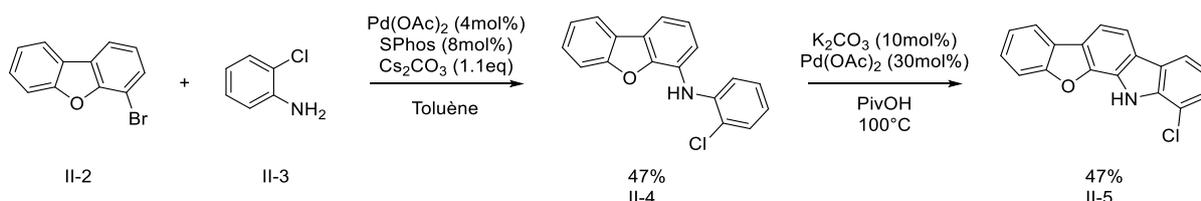


Schéma 38 Premier essai de synthèse du donneur

A partir de ces résultats, nous avons choisi de partir d'aniline plutôt que d'aniline ortho-substituée et de conserver la même voie de synthèse. Après avoir trouvé les meilleures conditions expérimentales, la double activation C-H a permis d'obtenir la molécule **II-1** avec de meilleurs rendements comme le montre le Schéma 39 :

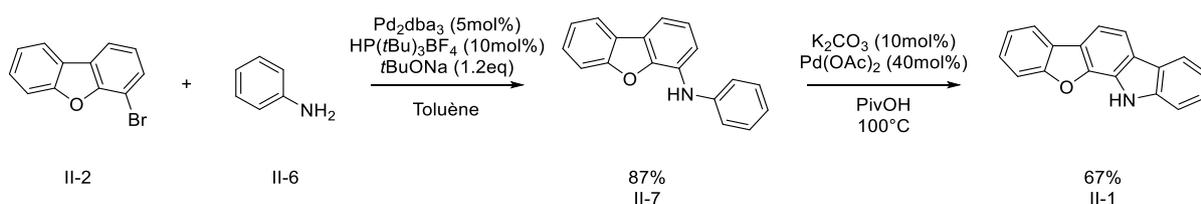


Schéma 39 Synthèse du donneur **II-1**

## Synthèse des diastéréoisomères

A partir de nos synthons, nous espérons pouvoir ajouter deux unités donneuses pour avoir 3 axes chiraux. Avec les formes moléculaires attendues, nous supposons avoir une haute barrière de racémisation conduisant à des composés stables. Cependant, à cause de l'encombrement stérique induit par l'ajout du premier donneur, nous pouvions nous attendre à n'obtenir que le produit de mono substitution. En pratique, nous avons utilisé une base forte, l'hydruure de sodium, pour être certain de former l'amidure pour maximiser les chances d'avoir la molécule disubstituée.

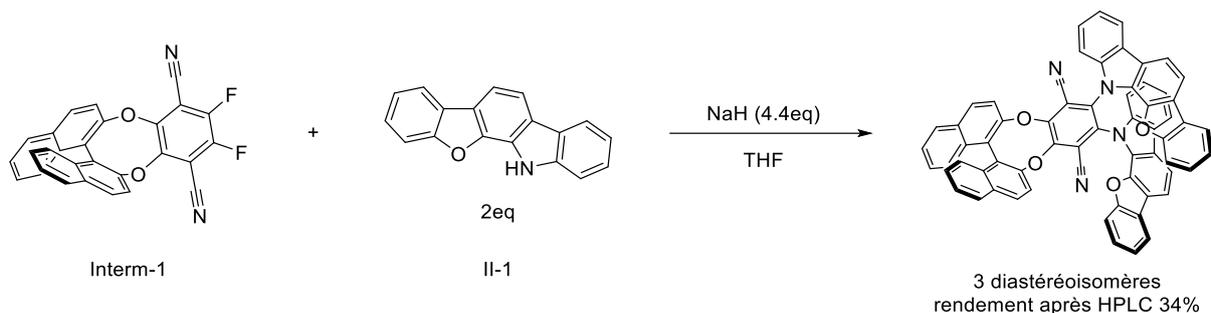


Schéma 40 Synthèse des triades de diastéréoisomères, un seul produit est présenté pour plus de lisibilité

Comme le montre la Schéma 40, les produits obtenus sont bien les produits de di-substitution. Après purification par chromatographie flash, une triade de diastéréoisomères est obtenue, ces derniers sont séparés par HPLC préparative permettant d'obtenir les trois composés purs avec un rendement global de 34%.

Malgré les 3 axes de chiralité, seuls 6 diastéréoisomères sont obtenus : deux formes appelées « Syn » car les atomes d'oxygène des donneurs sont orientés du même côté du plan défini par le motif dicyanobenzène dans le même sens et quatre formes dites « Anti » avec les atomes d'oxygène des donneurs dans des directions opposées (par rapport au même plan). Les formes « Syn » présentées dans la Figure 87 ont une stéréochimie particulière : si l'on omet l'axe de chiralité apportée par le BINOL, alors on retrouve un composé méso achiral. Ici la différenciation est faite par la stéréochimie du BINOL d'où la présence de seulement 6 composés.

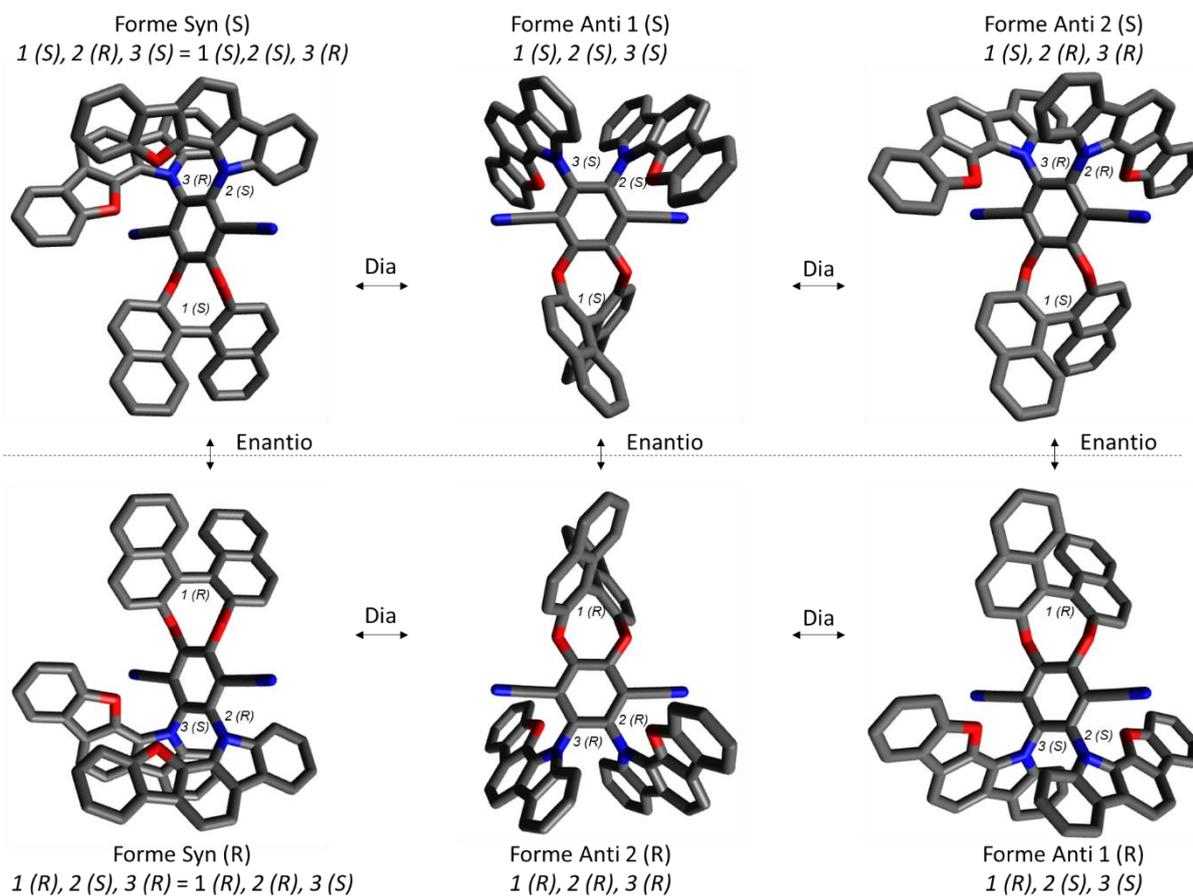


Figure 87 Représentation des différents diastéréoisomères obtenus

Bien que les composés aient été séparés, l'attribution de la structure de chaque diastéréoisomère n'a pas pu se faire immédiatement. En effet, les tentatives de cristallisation entreprises n'ont pas abouties, nous avons donc dû avoir recours à d'autres méthodes.

Dans un premier temps, nous avons pu remarquer que la dernière fraction collectée après purification HPLC était présente en plus grande quantité alors que les deux premières affichaient à peu près la même masse : le ratio des masses donne 23% pour la première fraction, 27% pour la seconde et 50% pour la dernière.

En supposant que les deux SNAr soient réalisées de manière séquentielle, que le BINOL n'influe pas sur la stéréochimie de l'addition (ce qui est probable au vu de la distance entre ce dernier et les atomes de fluor), et qu'aucune gêne stérique ne contraint l'ajout des donneurs alors, après la première addition, on aurait un mélange racémique des diastéréoisomères (*S*), (*S*) ou (*S*), (*R*) si l'on part du synthon donneur (*S*). De la même manière que précédemment, si aucune contrainte stérique n'entre en jeu dans l'addition du second donneur, on aurait statistiquement une chance sur deux que le nouvel axe chiral ait une stéréochimie (*S*) ou (*R*). Ainsi les probabilités d'obtenir chacun des 4 diastéréoisomères serait de 0,25. Cependant comme le produit « Syn » représente deux configurations de ces diastéréoisomères, alors ce composé aurait deux fois plus de chance d'être formé. Si on applique cette hypothèse à la quantité de matière obtenue et séparée, alors on peut supposer que le composé « Syn » correspond à la troisième fraction collectée et les composés **Anti 1** et **Anti 2** sont les deux autres fractions, mais ces dernières ne sont pas différenciables par cette méthode.

Pour les discriminer, nous avons collaboré avec le Dr Philippe Lesot spécialiste en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La symétrie de type  $C_2$  présentée par les molécules **Anti 1** et **Anti 2** permettent de simplifier les réponses en RMN du proton et du carbone. En effet, le nombre de

signaux uniques est divisé par deux pour ces molécules alors que pour la molécule **Syn**, aucune symétrie n'est présente (type  $C_1$ ), de ce fait tous les signaux résultants des protons et des carbones sont uniques pour ces composés. Ainsi la discrimination entre les « Anti » et la molécule **Syn** a été réalisée sans analyse supplémentaire. Pour différencier les deux formes **Anti 1** et **Anti 2**, des expériences NOESY complémentaires ont été réalisées. Comme le montre la Figure 88, pour la forme **Anti 1**, les protons numérotés 10 et 10' sont proches dans l'espace des protons numérotés 12 et 13 (environ 3,3 Å de distance) ; de la même manière pour la forme **Anti 2**, les protons 1 et 1' sont proches des protons 18 et 19 (environ 3,3 Å) De ce fait, les expériences NOESY permettent de visualiser les interactions entre ces protons et d'attribuer chaque structure à chaque diastéréoisomère isolé.

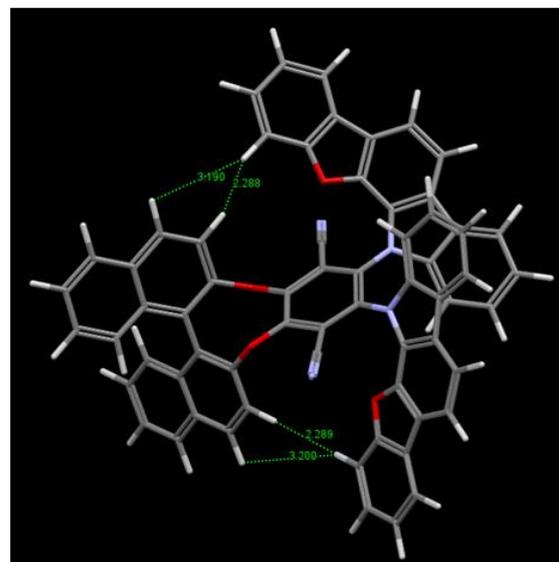
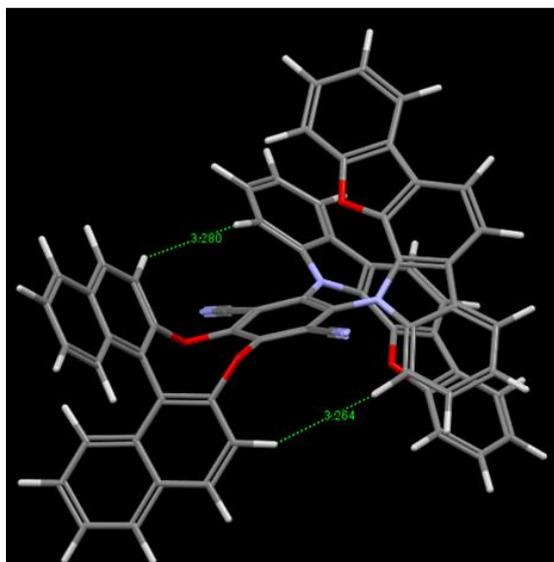
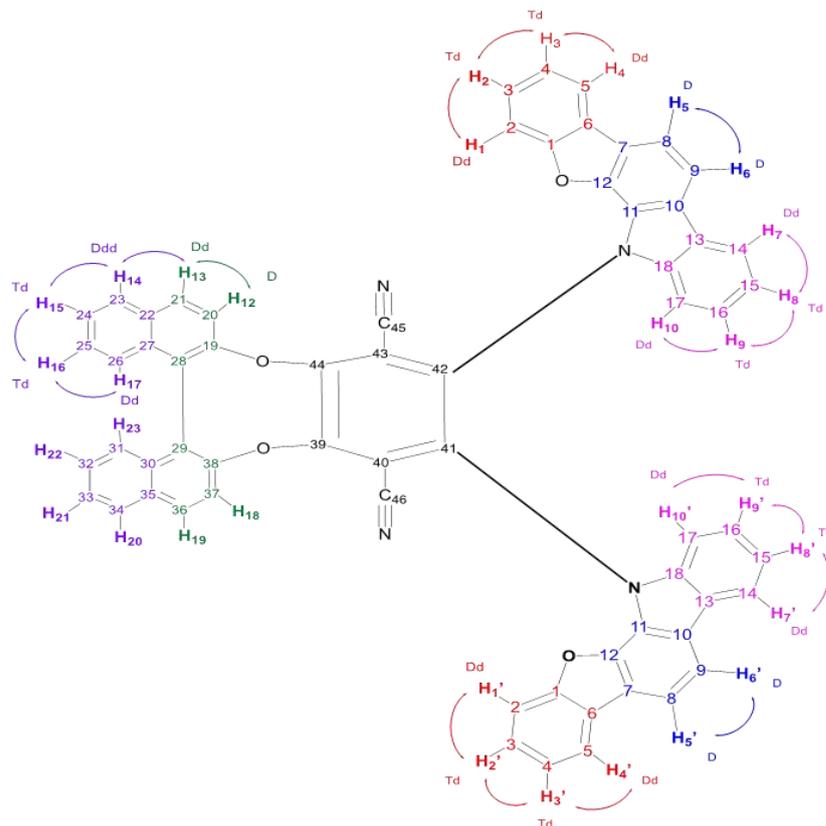


Figure 88 Numérotation des protons et des carbones et distances entre les protons proches pour la forme **Anti 1** (à gauche) et **Anti 2** (à droite)

Après étude des spectres RMN (voir partie expérimentale), les résultats ont permis cette attribution : le premier pic élué en HPLC correspond à la molécule **Anti 1**, le second à la molécule **Anti 2** et le dernier à la molécule **Syn**.

Ces résultats ont été confirmés par la détermination des spectres d'absorbance et de dichroïsme circulaire de manière théorique en comparaison avec les spectres expérimentaux présentés plus tard dans ce chapitre (voir partie expérimentale pour les spectres simulés).

Après avoir synthétisé et attribué chacune des molécules, nous avons étudié leurs propriétés photophysiques et chiroptiques afin d'étudier l'influence potentielle de la diastéréoisométrie sur ces dernières.

## Propriétés photophysiques

### Absorbance

Dans un premier temps, nous avons souhaité mesurer les propriétés d'absorbance de chacun des énantiomères :

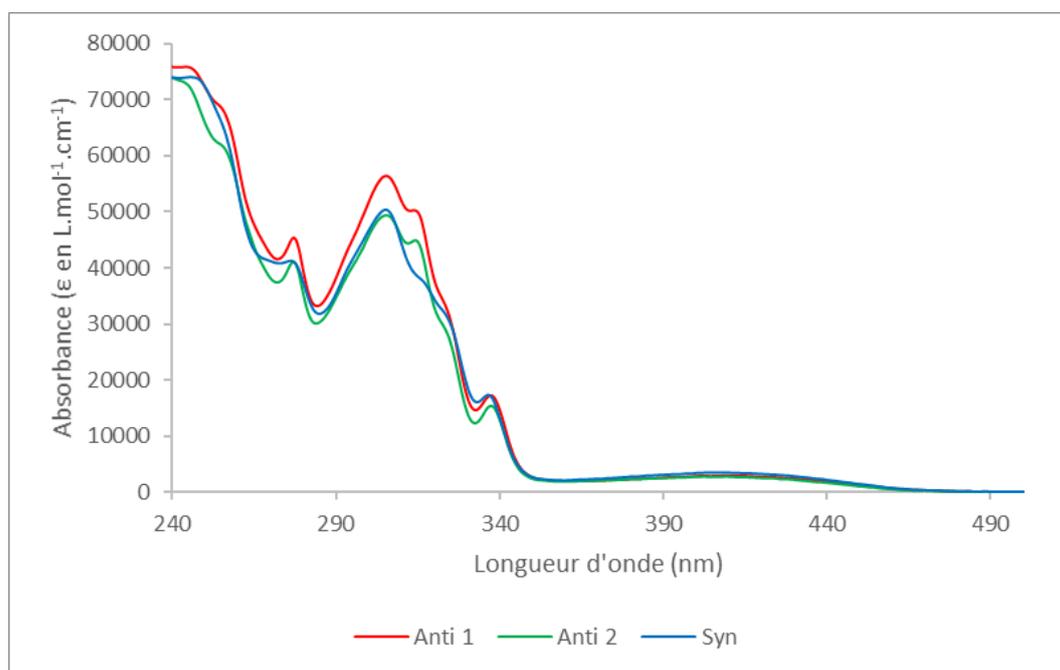


Figure 89 Spectres d'absorbance des composés Anti 1, Anti 2 et Syn, réalisés dans le dichlorométhane (C = 0.5 mM)

Comme le présente la Figure 89, les spectres sont très proches pour les grandes longueurs d'ondes. On remarque pour les trois diastéréoisomères une bande de transfert de charge centrée sur 409 nm avec un coefficient d'absorption molaire aux alentours de 3000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Des différences sont toutefois observables pour les longueurs d'ondes plus faibles. On remarque que les composés **Anti 1** et **Anti 2** ont les mêmes variations, mais présentent des intensités d'absorbance différentes ; ces dernières sont attribuées à de faibles différences de concentration lors de la préparation des échantillons. Cependant, on peut constater les mêmes bandes centrées sur 340 nm et 325 nm. La première différence apparaît entre les deux composés Anti et le composé **Syn** à 320 nm : pour les premiers on peut voir une bande qui n'est pas présente pour le dernier. D'autres différences sont remarquables à 274 nm et à 250 nm où le composé **Syn** présente des épaulements qui sont absents pour les composés Anti. A partir de ces informations, on peut déduire que les premières transitions requièrent la même énergie pour tous les diastéréoisomères.

Le fait que les bandes de transfert de charge atteignent leur maximum aux mêmes longueurs d'onde était attendu : les calculs théoriques montrent que la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO à l'état fondamental de chaque diastéréoisomère est quasiment la même comme le montre le Tableau 19 :

	Anti 1	Anti 2	Syn
abs max (nm)	409	409	409
HOMO (eV)	-5,626	-5,589	-5,651
LUMO (eV)	-2,308	-2,302	-2,271
Gap HOMO-LUMO (eV)	3,318	3,287	3,38
Gap HOMO-LUMO (nm)	374	377	369

Tableau 19 Données relatives à l'absorbance des diastéréoisomères

Il est intéressant de comparer ici les propriétés d'absorbance des trois diastéréoisomères avec le composé *(S)/(R)*-**1** qui est basé sur le même design moléculaire. La longueur d'onde du maximum de la bande de transfert de charge est de 419 nm dans le même solvant pour le composé *(S)/(R)*-**1**. Ce résultat est assez surprenant car on aurait pu supposer que les donneurs **II-1** utilisés dans la synthèse des diastéréoisomères, du fait de leur conjugaison et d'un motif benzofurane supplémentaire (par rapport au carbazole), apporteraient une plus grande richesse électronique et induirait un déplacement bathochrome. Cependant ce n'est pas le cas ici.

Après avoir étudié les propriétés d'absorbance, nous avons mesuré les données liées à la fluorescence de chaque composé.

## Fluorescence

### Spectres de fluorescence

L'étude portant sur des diastéréoisomères, les propriétés optiques peuvent être différentes. Cependant au vu des premiers résultats de l'absorbance, nous nous attendions à de faibles différences au niveau de l'émission. Ces suppositions se sont révélées vraies comme le montre la Figure 90 :

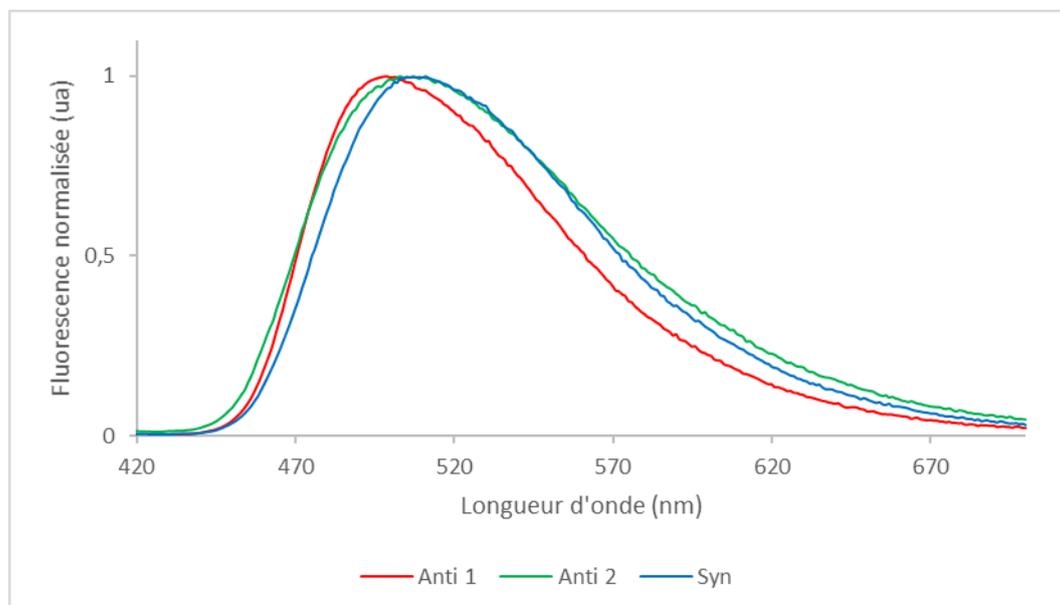


Figure 90 Spectres de fluorescence des diastéréoisomères, seul 1 énantiomère de chaque forme est représenté pour plus de lisibilité, spectres réalisés dans le toluène (C = 10  $\mu$ M)

Sur ce graphique, on observe une unique bande de désexcitation radiative assez large, typique d'une fluorescence mettant en jeu un transfert de charge pour tous les diastéréoisomères. On peut

également voir que les maxima d'émission pour chaque diastéréoisomère sont très proches. Cependant les largeurs à mi-hauteurs diffèrent légèrement : on peut observer que le composé **Anti 2** a la plus grande largeur à mi-hauteur, suivi par le composé **Syn** et le composé **Anti 1** présente la largeur à mi-hauteur la plus faible. Il convient de remarquer que ces différences restent faibles comme attendu :

	Anti 1	Anti 2	Syn
<b>Emission max (nm)</b>	499	503	511
<b>Largeur à mi-hauteur (nm)</b>	90	105	96

Tableau 20 Données relatives à la fluorescence des diastéréoisomères

Encore une fois si l'on compare ces résultats à notre référence *(S)/(R)*-1, on peut voir que les longueurs d'onde du maximum d'émission des diastéréoisomères sont plus faibles (pour *(S)/(R)*-1, le maximum est atteint à 517 nm). Cependant la largeur à mi-hauteur est du même ordre de grandeur (93 nm pour *(S)/(R)*-1).

## Rendement quantique

Après avoir mesuré les spectres de fluorescence, nous avons voulu mesurer les rendements quantiques associés à ces désexcitations radiatives. En prévision des études de temps de vie de fluorescence, nous avons mesuré les rendements quantiques en solution sous air et dégazé à l'argon. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de mesure relative grâce à une référence adaptée (dans ce cas, la coumarine 153).

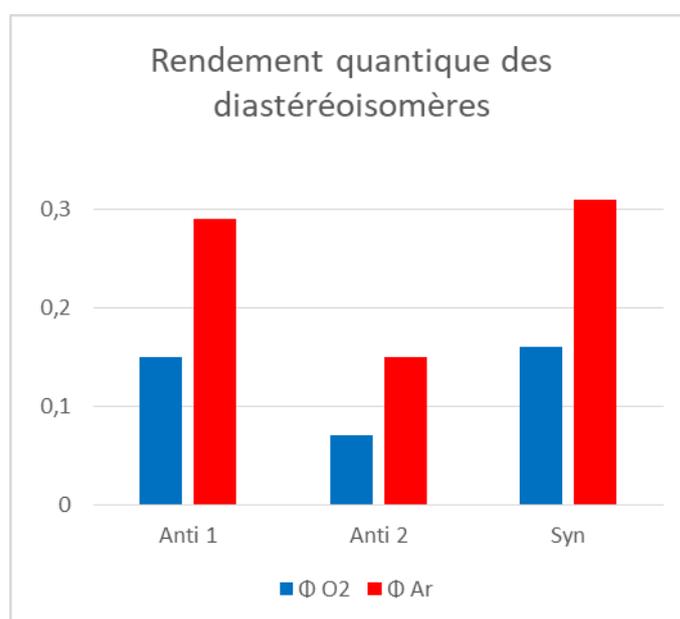


Figure 91 Diagramme en barre des rendements quantiques des diastéréoisomères

	$\Phi$ O <sub>2</sub> (toluène)	$\Phi$ Ar (toluène)
<b>Anti 1</b>	15%	29%
<b>Anti 2</b>	7%	15%
<b>Syn</b>	16%	31%

Tableau 21 Valeurs des rendements quantiques

Les informations tirées de la Figure 91 et du Tableau 21 permettent de mettre en avant plusieurs phénomènes. D'une part, on observe une différence assez prononcée entre les rendements quantiques mesurés en solution sous air et en solution dégazée, indiquant potentiellement des propriétés de fluorescence retardée. D'autre part, les rendements quantiques sont assez différents pour chacune des molécules : on remarque que l'**Anti 1** et le **Syn** ont des propriétés assez proches mais que **Anti 2** possède des valeurs de rendements quantiques plus faibles. On peut donc en conclure que les relations de diastéréoisomérisation peuvent influencer de manière assez significative sur les rendements quantiques.

Avec ces résultats préliminaires montrant des différences de rendements quantiques sous air et sous argon, nous avons cherché à mesurer le temps de vie de fluorescence de chaque diastéréoisomère.

## Déclins de fluorescence

Avant d'envisager des mesures de temps de vie de fluorescence, nous avons réalisé des calculs préliminaires à l'état fondamental pour observer la répartition de la HOMO et de la LUMO pour chaque diastéréoisomère :

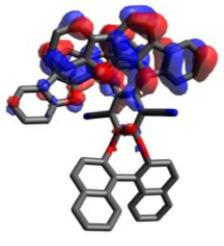
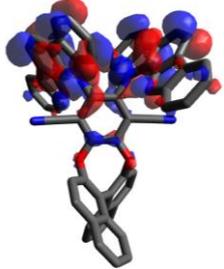
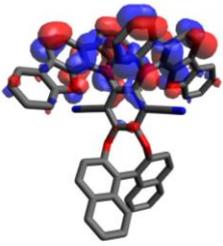
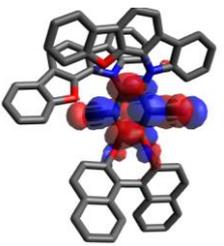
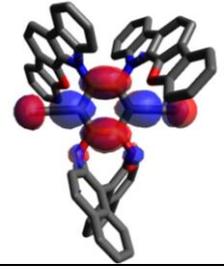
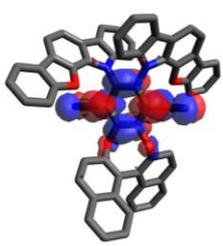
Composé	Syn	Anti 1	Anti 2
HOMO			
LUMO			

Tableau 22 Répartition orbitale pour les différents diastéréoisomères

Comme le montre le tableau ci-dessus, on peut remarquer que les LUMO sont toujours positionnées aux mêmes endroits sur toutes les molécules : elles sont situées principalement sur la partie téréphtalonitrile, alors que les HOMO sont localisées sur les motifs donneurs. Il est intéressant de remarquer que la répartition des HOMO n'est pas uniforme sur tout le donneur : la partie « carbazole » du donneur concentre la majeure partie de la HOMO alors que les coefficients orbitaux sur la partie « benzofurane » sont moins importants et ce pour tous les composés.

Il convient aussi de remarquer que les orbitales frontières sont relativement bien séparées ce qui pourrait conduire à des propriétés de fluorescence retardée.

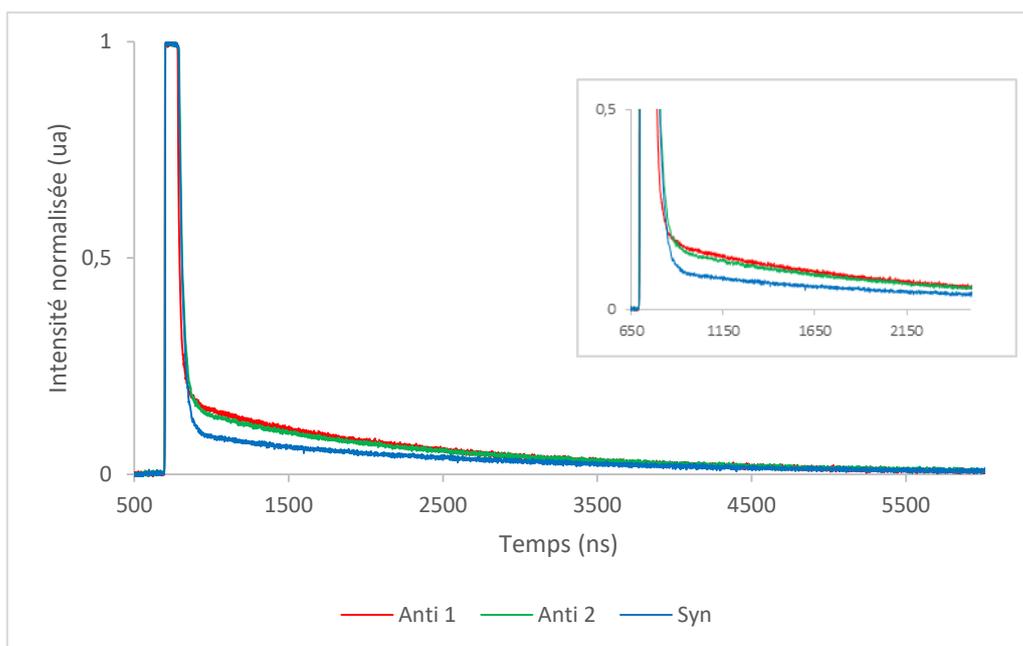


Figure 92 Temps de vie de luminescence des composés **Anti 1**, **Anti 2** et **Syn** avec zoom sur la partie « rupture de pente »

La Figure 92 montre les différents déclin expérimentaux mesurés pour les solutions dégazées. On peut voir très distinctement un changement abrupt : on a d'abord une décroissance exponentielle très rapide correspondant à la fluorescence prompte, puis une autre, beaucoup plus lente, correspondant à la fluorescence retardée. Il convient de remarquer que les composés **Anti 1** et **Anti 2** présente quasiment les mêmes variations, alors que le composé **Syn** se différencie par un temps de vie de fluorescence retardée plus long (pente plus plate).

A partir de ces données, nous avons appliqué un modèle mathématique permettant de déterminer les constantes de temps associées à la fluorescence prompte et la fluorescence retardée des émissions des trois composés. Ces résultats sont compilés dans le Tableau 23 :

Composé	$\tau_{FP}$ (ns)	$\tau_{DF}$ ( $\mu$ s)
<b>Anti 1</b>	12	1,5
<b>Anti 2</b>	8	1,7
<b>Syn</b>	11	1,9

Tableau 23 Constantes de temps de fluorescence prompte et de fluorescence retardée pour les trois diastéréoisomères

Les valeurs des constantes de temps montrent que malgré les faibles différences observées au niveau de l'absorption, de l'émission et des rendements quantiques, les temps de vie de fluorescence prompte et de fluorescence retardée restent très similaires, les variations entre les trois composés ne sont pas assez importantes pour être significatives. Ainsi, on peut en conclure, que quel que soit le diastéréoisomère choisi, les temps de vie de fluorescence prompte et retardée reste globalement le même.

Il est également intéressant de comparer ces résultats par rapport à la molécule (*S*)/(*R*)-**1**, cette dernière présentant un temps de vie de fluorescence prompte et retardée près de deux fois plus long que ceux mesurés pour les diastéréoisomères ( $\tau_{FP} = 20$  ns et  $\tau_{DF} = 2.9$   $\mu$ s).

## Conclusion propriétés photophysiques

L'étude des propriétés photophysiques des composés synthétisés nous permet d'affirmer qu'il existe des différences entre chacun des trois diastéréoisomères. Toutefois, ces différences restent faibles : l'absorbance et particulièrement la bande de transfert de charge sont quasiment identiques pour les trois composés et de petites différences apparaissent entre les composés **Anti** et **Syn** pour les transitions de plus forte énergie. Les spectres de luminescence sont similaires, seuls de faibles écarts de quelques nanomètres sont observables pour la largeur à mi-hauteur et les maxima d'émission de chaque spectre. La principale différence est observable sur les valeurs de rendements quantiques où le composé **Anti 2** présente une valeur quasiment deux fois inférieure aux deux autres diastéréoisomères. Enfin, les temps de vie de fluorescence prompt et retardée ne diffèrent que de quelques unités entre les différents composés, et ces nuances ne sont pas assez importantes pour être significatives. Pour conclure, on peut donc avancer le fait que la diastéréoisométrie n'influe que très peu sur les propriétés photophysiques, pour ce type de composés à transfert de charge avec des axes de chiralité.

Néanmoins, le principal objectif de cette étude était d'examiner l'influence sur les propriétés chiroptiques et déceler de potentiels effets « match-mismatch » évoquées dans la partie suivante.

## Propriétés chiroptiques

### Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire est un puissant outil d'analyse pour les molécules chirales. L'objectif de cette mesure était d'une part, de confirmer que nous disposions bien de trois couples d'énantiomères, mais également de voir l'influence de tous les axes de chiralité sur l'environnement de la molécule à l'état fondamental.

Dans un premier temps, les graphiques présentés seront séparés en deux : d'un côté les trois composés comportant une unité BINOL de configuration (*S*) et de l'autre ceux comportant une unité BINOL de configuration (*R*). Dans un second temps, chaque couple d'énantiomère sera étudié.

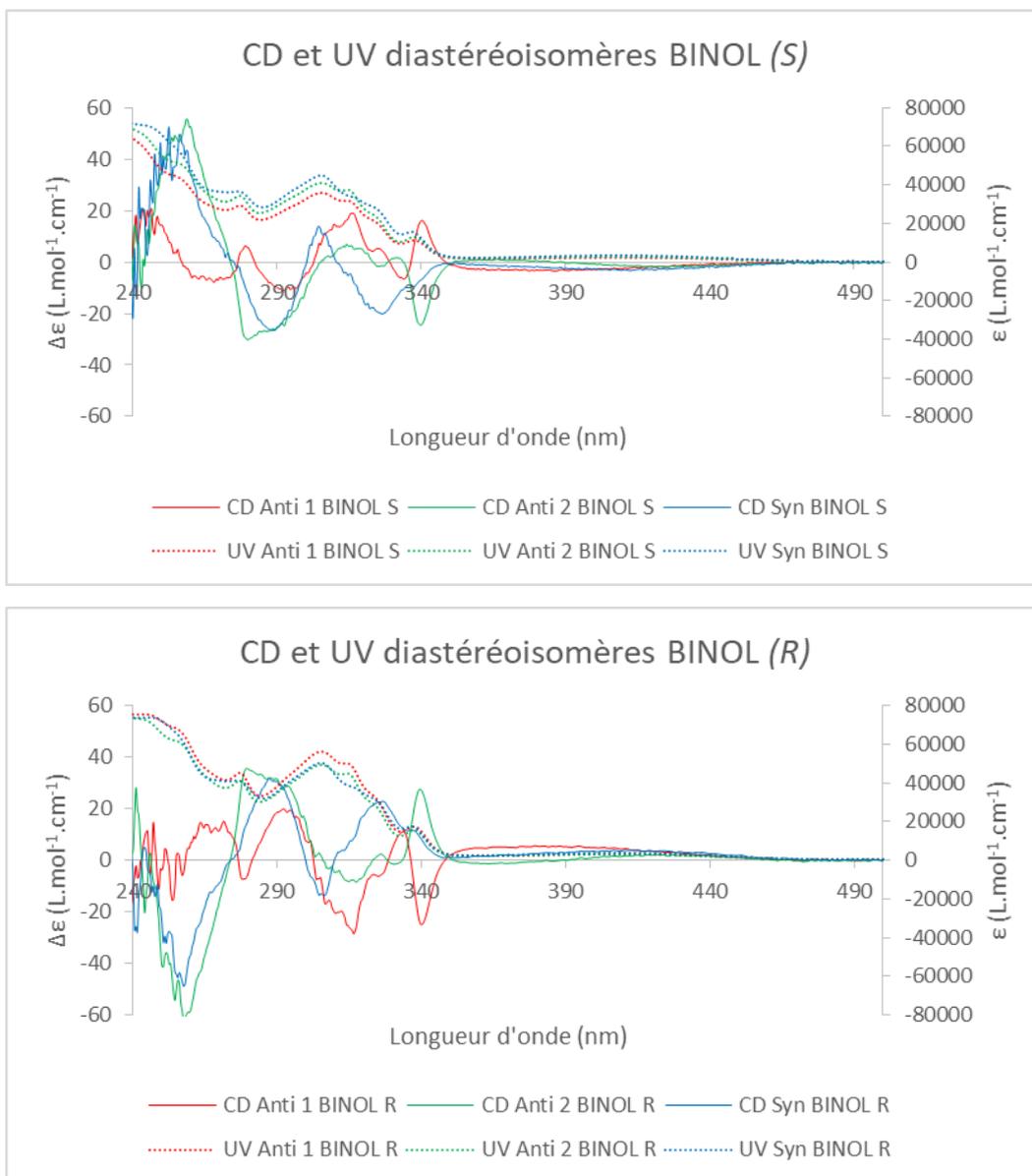


Figure 93 Spectres CD et UV des diastéréoisomères en fonction de la configuration du BINOL

Les spectres de la Figure 93 montrent que les diastéréoisomères ont des propriétés chiroptiques tout à fait différentes. En effet, on remarque dans un premier temps que les réponses CD au niveau de la bande de transfert de charge sont semblables autour de 440 nm, cependant cette tendance ne se poursuit pas au-delà. Ainsi, on peut donc affirmer que la bande de transfert de charge est composée de plusieurs transitions (au moins deux). Par ailleurs, le signe de la première transition à 440 nm est le même quel que soit le diastéréoisomère pour une même configuration absolue du BINOL. On peut donc en déduire que l'environnement chiral de cette transition à l'état fondamental implique directement le motif BINOL. De la même manière, la transition aux alentours de 290 nm présente le même signe pour tous les diastéréoisomères avec le même BINOL, on peut donc supposer que cette autre transition est également influencée par le BINOL mais pas seulement car il existe des différences d'intensité entre les trois composés.

La plupart des autres transitions ne présentent pas de similarité entre les différents diastéréoisomères.

Les mesures de CD ont permis de confirmer les relations d'énantiométrie entre les composés issus du synthon donneur chiral **Interm-1** *S* et son énantiomère *R* comme le montre les figures suivantes :

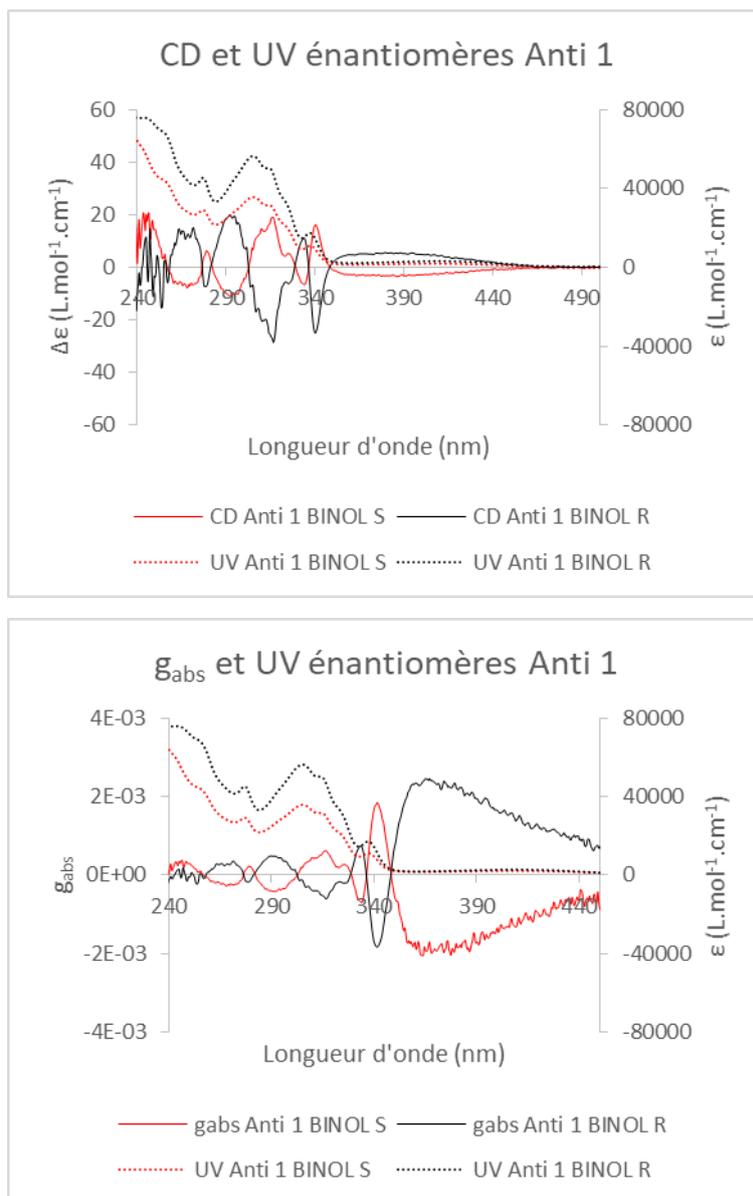


Figure 94 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour les énantiomères **Anti 1**

Pour les composés **Anti 1**, on remarque que le signal change de signe 7 fois sur toute la plage de longueur d'onde de l'analyse. Ces variations indiquent que la structure, à l'état fondamental est très influencée par les différents axes de chiralité de la molécule. Par ailleurs, on voit que le  $g_{abs}$  n'est pas constant le long de la bande de transfert de charge, atteignant son extremum vers 370 nm laissant ainsi penser que cette dernière est composée d'au moins deux transitions.

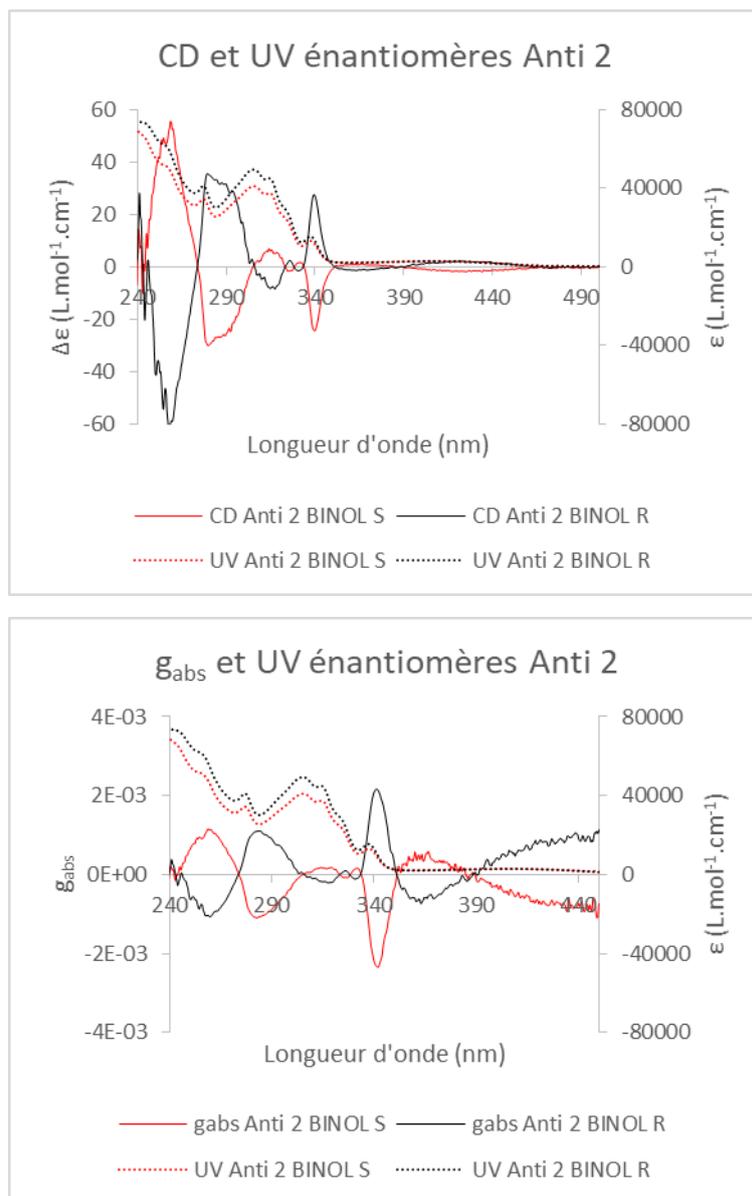


Figure 95 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour les énantiomères **Anti 2**

Pour les composés **Anti 2**, on voit également de nombreux effets Cotton, impliquant 7 fois un changement de signe de la réponse CD. Il est aussi important de remarquer que le signal CD de la bande de transfert de charge pour les composés **Anti 2** change de signe vers le centre de cette dernière (environ à 390 nm). C'est cette information qui permet de confirmer qu'il y a au moins deux transitions qui composent la bande de transfert de charge. Enfin, on repère également que la valeur maximale de  $g_{abs}$  n'est pas atteinte sur la bande de transfert de charge mais au niveau de la bande à 340 nm.

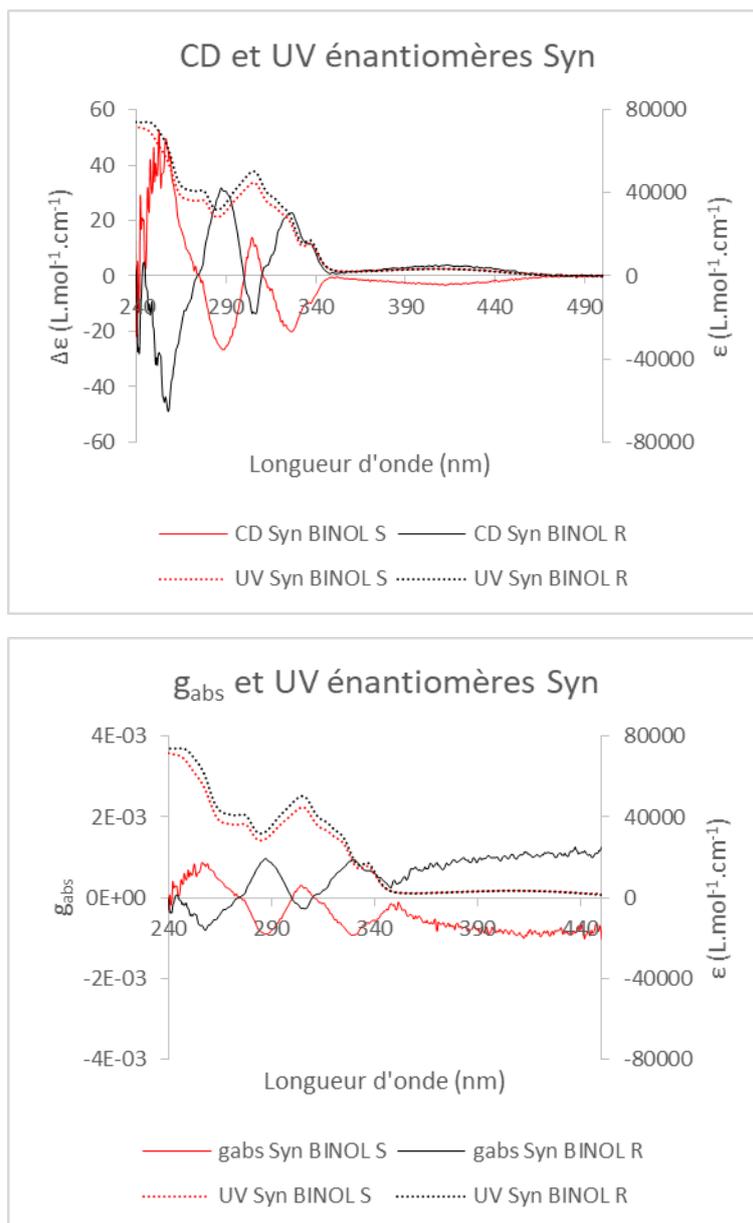


Figure 96 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour les énantiomères **Syn**

La Figure 96 permet de voir les variations de CD et de  $g_{abs}$  pour le dernier couple d'énantiomères. On peut voir pour ces composés un nombre moins important d'effets Cotton (seulement 3). Contrairement aux autres couples d'énantiomères, les composés Syn montrent un  $g_{abs}$  maximum au niveau de la bande de transfert de charge et relativement constant.

Dans le but de comparer les différents couples d'énantiomères, les données relatives au CD sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Composé	Nombre de changement de signe	Longueur d'onde d'annulation (nm)	$g_{abs}$ max	$g_{abs}$ à 400 nm
<b>Anti 1</b>	7	348; 336; 328; 303, 282; 276; 257	$ 2,3 \cdot 10^{-3} $ (366 nm)	$ 1,5 \cdot 10^{-3} $
<b>Anti 2</b>	7	389; 351; 334; 328; 323; 305; 274	$ 2,3 \cdot 10^{-3} $ (342 nm)	$ 0,3 \cdot 10^{-3} $
<b>Syn</b>	3	310; 300; 275	$ 1,1 \cdot 10^{-3} $ (440 nm)	$ 0,9 \cdot 10^{-3} $

Tableau 24 Tableau récapitulatif des données CD pour les diastéréoisomères

On peut d'abord prêter attention aux longueurs d'onde auxquelles s'annulent les signaux CD, à savoir des longueurs d'ondes de 300 nm et de 275 nm pour les trois couples. Comme ces inversions sont communes à tous les composés, on peut en déduire qu'elles résultent des transitions au sein de parties communes à chaque molécules (BINOL ou liaisons donneur-accepteur). Il faut aussi noter que pour les deux composés **Anti**, la valeur de  $g_{abs}$  maximum est identique mais est atteinte à des transitions différentes, alors que pour le composé **Syn**, elle est beaucoup plus faible (2 fois moins importante) et se trouve au début de la bande de transfert de charge.

## Conclusion CD

Contrairement aux résultats obtenus en absorbance, les différences observées en dichroïsme circulaire sont bien plus notables. En effet, pour les trois diastéréoisomères, les bandes observables en CD sont toutes différentes. Cela indique un fort degré de chiralité aux alentours des transitions observables à l'état fondamental et ce pour les trois diastéréoisomères. Si l'on compare ces résultats par rapport aux énantiomères (*S*)/(*R*)-**1**, on remarque que la réponse chiroptique est bien supérieure pour les diastéréoisomères synthétisés. Cela se remarque d'une part avec les valeurs de  $g_{abs}$  qui sont au moins deux fois supérieures pour les composés **Anti 1** et **Syn** (pour **Anti 2**, cela est difficilement comparable puisqu'il y a un effet Cotton au niveau de la bande de transfert de charge, conduisant à un effet « mismatch ») ; et d'autre part par les multiples transitions observables et les nombreux effets Cotton qui en découlent. On peut donc en conclure que l'ajout de deux autres axes de chiralité permet d'obtenir une structure où l'influence de la chiralité est bien plus importante à l'état fondamental. Pour terminer, il est intéressant de voir que, quel que soit le diastéréoisomère étudié, le signe de la première transition observée est régi par la stéréochimie du BINOL.

## Emission de lumière circulairement polarisée

Après avoir analysé les données issues des mesures de dichroïsme circulaire, on a pu voir que les propriétés chiroptiques se trouvent grandement modifiées par la présence de plusieurs centres chiraux à l'état fondamental. L'étude de l'émission de lumière circulairement polarisée va nous permettre d'avoir des informations sur l'environnement chiral à l'état excité pour chacun des diastéréoisomères.

De la même manière que précédemment, les spectres seront présentés dans un premier temps en fonction de la chiralité du BINOL puis, dans un second temps, par couple d'énantiomères.

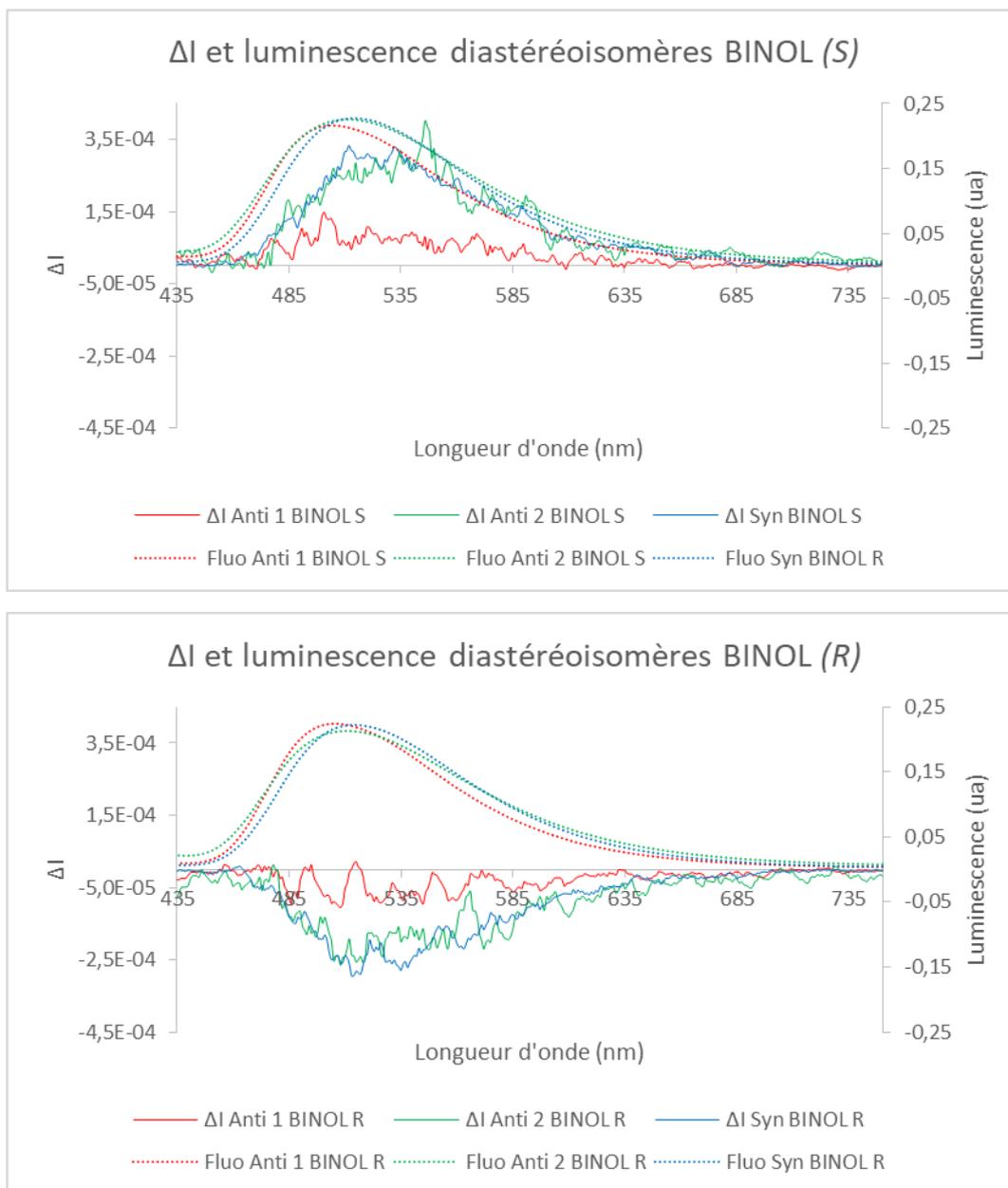


Figure 97 Spectres CPL et de fluorescence des diastéréoisomères par chiralité de BINOL

La Figure 97 montre que tous les diastéréoisomères possèdent une réponse CPL, ce qui en fait donc des molécules CP-TADF. Cependant on remarque que le signal CPL est dépendant de chaque composé ce qui indique que la diastéréoisométrie a une influence sur la CPL. En effet pour les composés **Anti 1**, on voit que les réponses CPL sont plutôt faibles alors que celles pour l'**Anti 2** et le **Syn** sont bien plus élevées (voir Tableau 21). Par ailleurs il est important de remarquer que toutes les réponses CPL des diastéréoisomères possédant la même stéréochimie au niveau du BINOL sont du même signe.

L'étude de chaque couple d'énantiomères permet d'avoir plus de détails comme le montre les figures suivantes :

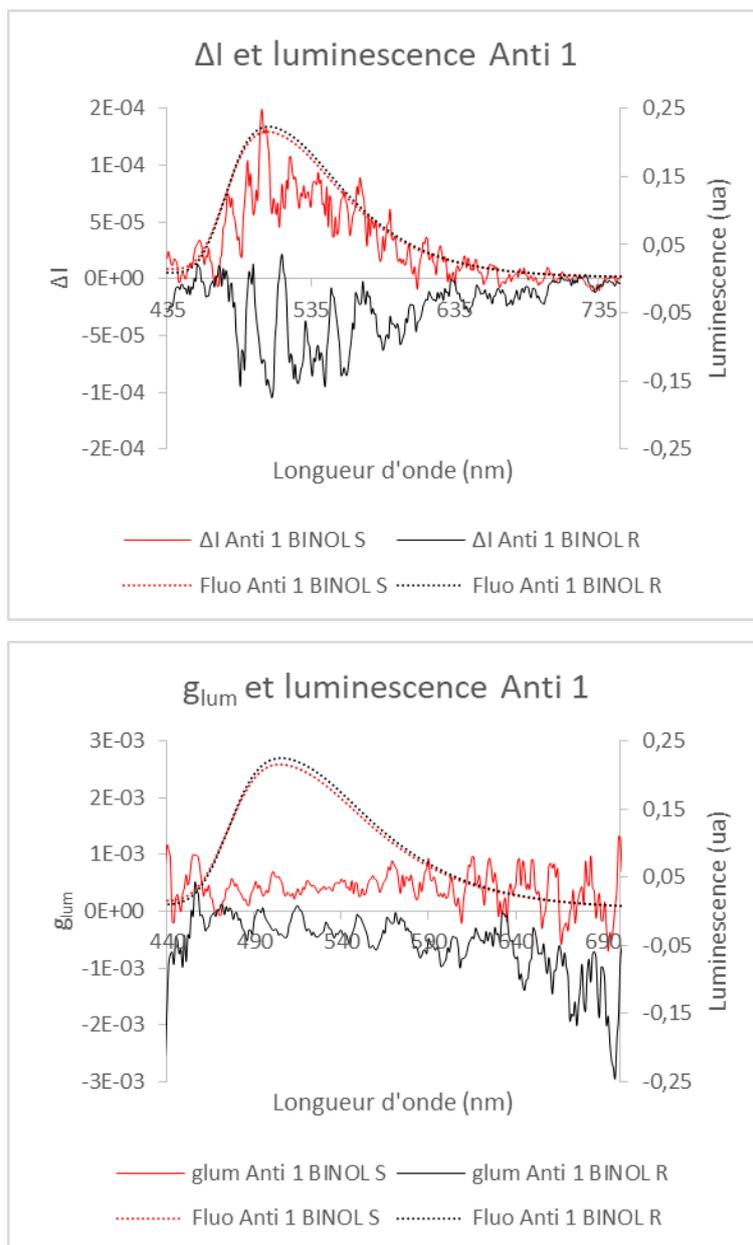


Figure 98 Spectres CPL, de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les énantiomères **Anti 1**

La Figure 98 permet de voir que le signal CPL mesuré est très faible, et donc assez bruité. On observe toutefois que le  $\Delta I$  suit les variations de luminescence montrant ainsi la présence d'un signal faible mais existant. Par ailleurs, on peut voir que les valeurs de  $g_{lum}$  sont relativement constantes aux longueurs d'onde d'émission des composés **Anti 1**, mais restent faibles.

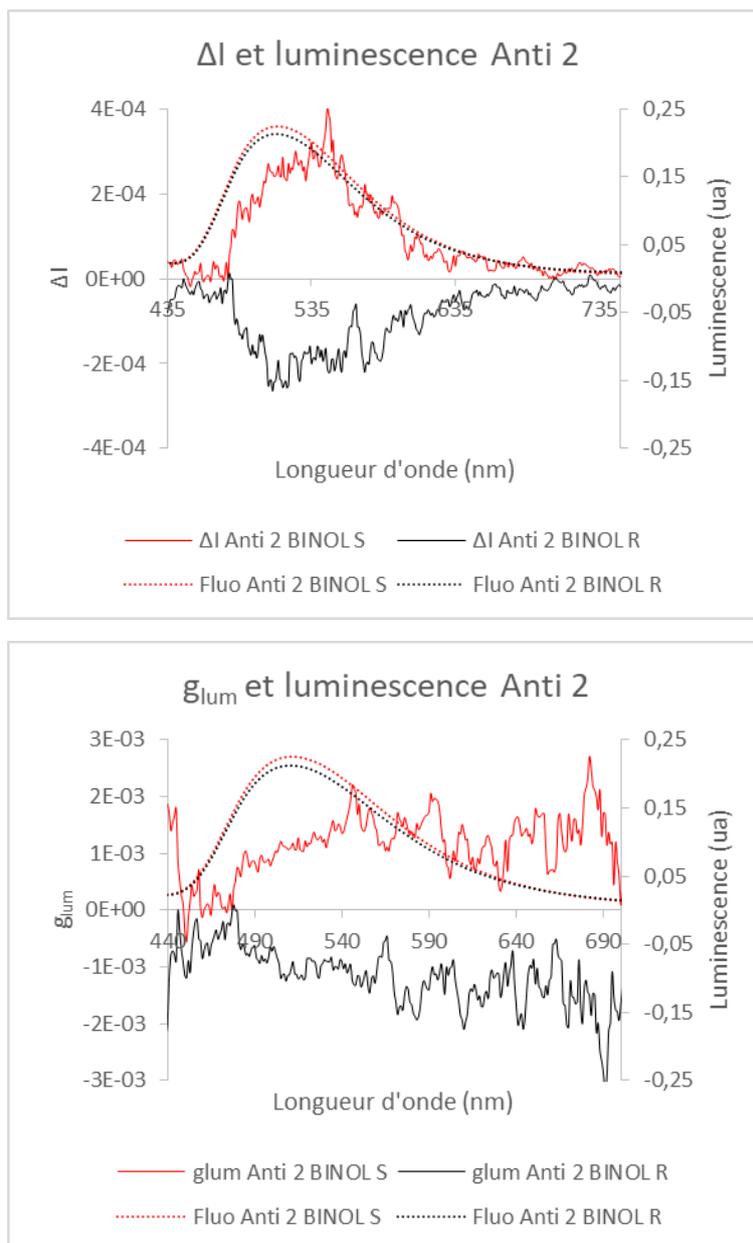


Figure 99 Spectres CPL, de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les énantiomères **Anti 2**

Contrairement à l'isomère **Anti 1**, les réponses CPL des énantiomères **Anti 2** sont bien plus intenses (voir Figure 99). On remarque toutefois un léger déplacement bathochrome du  $\Delta I$  par rapport à la luminescence du composé. De ce fait, les valeurs de  $g_{lum}$  semblent augmenter (ou diminuer en fonction de l'énantiomère) avec la longueur d'onde.

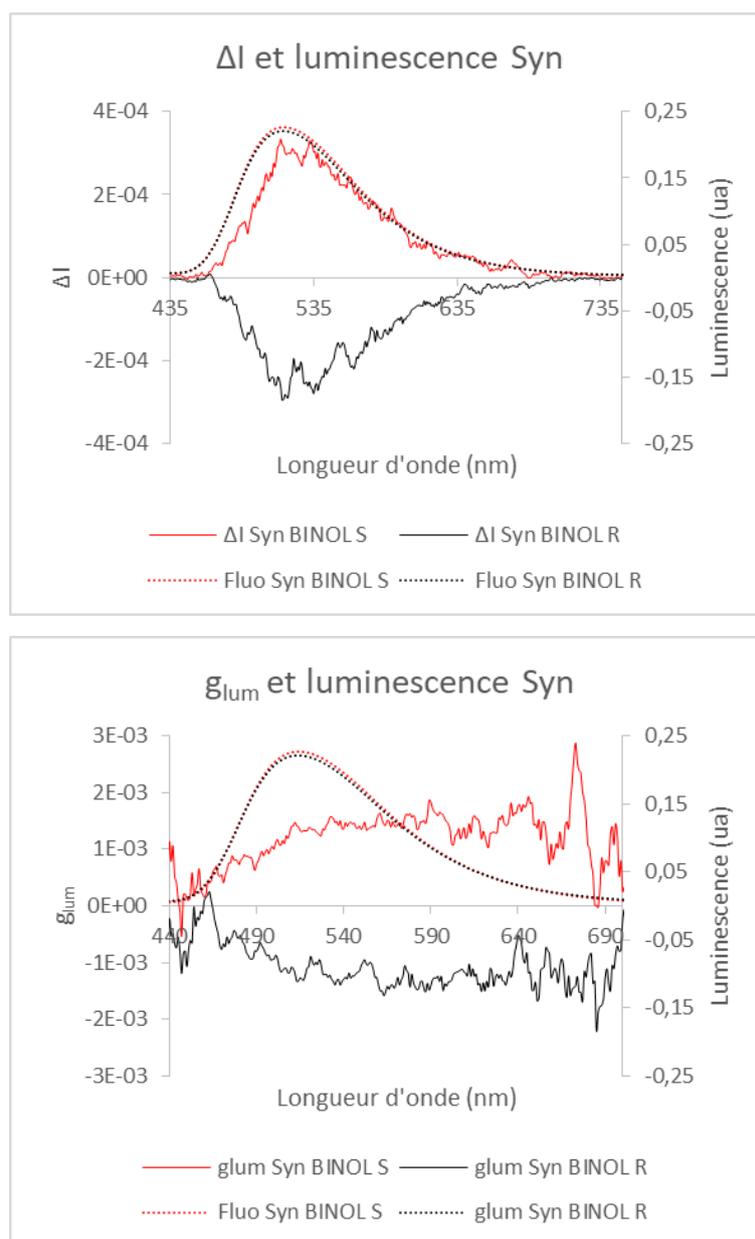


Figure 100 Spectres CPL, de fluorescence et  $g_{lum}$  pour les énantiomères **Syn**

Pour terminer, la Figure 100 présente les mesures pour les énantiomères **Syn**. Ici aussi, on remarque que les mesures de CPL sont bien plus intenses que pour les composés **Anti 1**. Comme pour le couple d'énantiomères **Anti 2**, on remarque un léger déplacement bathochrome du  $\Delta I$  par rapport à la luminescence totale des composés induisant un  $g_{lum}$  croissant (en valeur absolue) le long de l'émission.

Pour pouvoir comparer les CPL des différents diastéréoisomères, il convient de regarder les  $g_{lum}$ . Le Tableau 25 répertorie les valeurs de  $g_{lum}$  au maximum d'émission de chaque composé. On a pu voir précédemment que les maxima étaient relativement proches, de ce fait, les  $g_{lum}$  sont d'autant plus comparables entre eux. Toutefois les valeurs des maxima affichées sont légèrement différentes de celles présentées auparavant. Ces écarts sont dus aux divers appareils sur lesquels nous avons réalisé les mesures.

Composé	$g_{lum}$
<b>Anti 1</b>	$ 4,75 \cdot 10^{-4} $ (505 nm)
<b>Anti 2</b>	$ 1,10 \cdot 10^{-3} $ (511 nm)
<b>Syn</b>	$ 1,36 \cdot 10^{-3} $ (514 nm)

Tableau 25 Tableau récapitulatif des valeurs de  $g_{lum}$  pour les diastéréoisomères

Sur ce tableau, on peut voir que la valeur de  $g_{lum}$  du composé **Anti 1** est très proche de celle du composé (*S*)/(*R*)-**1** (environ  $|3 \cdot 10^{-4}|$ ) alors que pour les deux autres diastéréoisomères, cette valeur est beaucoup plus importante (au-dessus de  $10^{-3}$ ). Il est important de noter que ce sont les composés **Syn** qui présentent la valeur la plus importante de  $g_{lum}$  même si l'ordre de grandeur par rapport au composé **Anti 2** reste le même.

## Conclusion CPL

L'étude des spectres CPL de tous les diastéréoisomères montre des différences de valeurs de  $g_{lum}$  entre chaque composé. On peut cependant noter que pour chaque énantiomère possédant un BINOL dont la configuration absolue est *S*, le signe de la réponse CPL, et donc du  $g_{lum}$ , est positif ; comme pour le composé (*S*)-**1** (et inversement pour la configuration *R*). Toutefois si l'on compare ce dernier avec les trois diastéréoisomères, on remarque que leurs valeurs de  $g_{lum}$  sont supérieures pour les 3 diastéréoisomères. On peut donc en conclure que l'induction du signe de la CPL est induite par la stéréochimie du BINOL, mais on peut observer un effet « match » avec les autres axes de chiralité pour tous les diastéréoisomères. En effet, comme les  $g_{lum}$  sont plus importants pour les trois couples d'énantiomères, on peut affirmer que l'ajout d'axes de chiralité supplémentaires améliore les propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée. Cependant cette augmentation est dépendante de la stéréochimie comme le montre les différences de valeur de  $g_{lum}$  des trois diastéréoisomères. Certaines configurations semblent plus favorables à l'émission de lumière circulairement polarisée que d'autres. Il est étonnant de voir que la valeur de  $g_{lum}$  la plus élevée pour cette triade de diastéréoisomères est issue du composé ayant une configuration « meso » si l'on omet le BINOL. Nonobstant on peut conclure en affirmant que l'effet « match » peut donc être amplifié en contrôlant la stéréochimie.

Cependant, il faut garder à l'esprit que ces résultats sont valables pour ce type de molécules, il paraît illusoire de pouvoir l'appliquer comme une généralité. Ici seules des axes d'atropoisomérisation ont été étudiés. Il conviendrait d'imaginer et de tester d'autres molécules portant des carbones asymétriques pour mener une étude similaire ; ou encore de combiner différents motifs hélicéniques et d'en étudier les propriétés optiques et chiroptiques pour voir l'influence des diastéréoisomères ; ou encore d'effectuer le même type d'étude avec des molécules possédant au moins deux atomes métalliques à géométrie octaédrique.

## Conclusion chapitre II

Les travaux entrepris dans ce chapitre ont mené à la synthèse de 3 nouveaux couples d'énantiomères montrant des relations de diastéréoisomérisation entre eux. Après la séparation de ces derniers par HPLC chirale, nous avons pu entreprendre une série de caractérisations pour mettre en avant leurs propriétés optiques et chiroptiques. Les premières analyses ont permis de montrer

que toutes les molécules présentent des propriétés de fluorescence retardée, prouvant la robustesse du design moléculaire utilisé dans ce cas, qui avait été mis au point par notre équipe en 2016. Toutefois, l'étude de tous les diastéréoisomères a permis de mettre en avant que, hormis les rendements quantiques, les propriétés photophysiques sont similaires pour tous nos diastéréoisomères portant trois axes de chiralité que ce soit d'un point de vue de l'absorption, de la luminescence et du temps de vie de fluorescence prompte et retardée. Néanmoins, l'étude des propriétés chiroptiques présente elle de nombreuses différences. D'une part les spectres de dichroïsme circulaire sont tous différents pour chacun des diastéréoisomères. De plus ils présentent des signaux intenses et de nombreux effets Cotton indiquant que les environnements de nombreuses transitions depuis l'état fondamental sont fortement influencés par les différents axes de chiralités. D'autre part les spectres de CPL présentent tous des signaux non-nuls quel que soit le composé. Ainsi, nous avons synthétisé trois nouveaux couples d'énantiomères présentant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée. En outre, nous avons pu observer un effet « match » pour tous les diastéréoisomères étudiés. En effet, si l'on compare ces derniers avec le composé (*S*)/(*R*)-**1** qui nous sert de référence, on observe que tous les  $g_{lum}$  mesurés sont supérieurs allant de  $|4,75 \cdot 10^{-4}|$  jusqu'à  $|1,36 \cdot 10^{-3}|$  (voir Schéma 41). Ces valeurs plutôt fortes montrent qu'il y a un réel intérêt dans la synthèse et l'utilisation de diastéréoisomères en tant que CP-TADF SOM pour diverses applications. En effet, en nous basant sur un design moléculaire déjà existant, nous avons été capable de multiplier par un facteur compris entre 1,6 et 4,5 le  $g_{lum}$  (comparé à la molécule **1**) et donc de maximiser l'émission de lumière circulairement polarisée en introduisant deux axes chiraux supplémentaires.

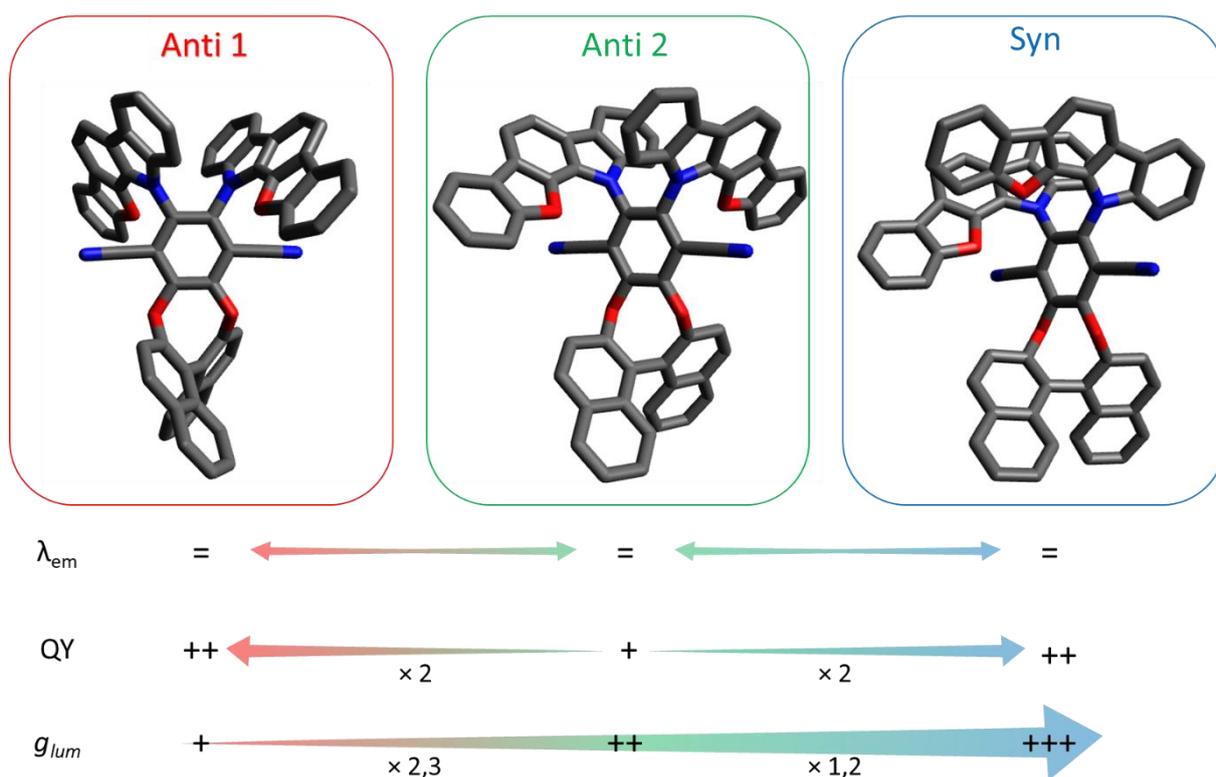


Schéma 41 Représentation des modifications des propriétés d'émission des diastéréoisomères

Afin de compléter cette étude, il conviendrait de réaliser le même type de travaux avec d'autres sources de chiralité (carbone asymétrique, isomères Z et E, atome métallique octaédrique, chiralité planaire), pour voir si l'effet match est observable dans tous les cas. A terme, on pourrait envisager la synthèse de plusieurs diastéréoisomères pour tester leurs propriétés puis réaliser des synthèses diastéréosélectives pour ne sélectionner que le composé présentant les meilleures propriétés pour des applications dans le domaine des OLEDs par exemple.



# Chapitre III : Synthèse et étude des propriétés de switchs chiroptiques



# Introduction

Comme présenté dans la partie introductive, les molécules possédant une activité chiroptique ont des applications nombreuses et variées. Bien que celle dans le domaine de l'optoélectronique soit la plus connue et la plus développée, de nombreuses recherches s'orientent vers les secteurs relatifs à la biologie et au médical ; mais aussi pour les appareils de détection et les technologies de sécurité.<sup>34,35</sup> En effet, en plus d'apporter des informations intrinsèques à la lumière (longueur d'onde, temps de vie), les molécules ayant une activité chiroptique (ECD, CPL ou pouvoir rotatoire) engendrent un degré de précision supplémentaire: signe et intensité du signal du dichroïsme circulaire et de l'émission de lumière circulairement polarisée ou modification de l'angle de polarisation pour le pouvoir rotatoire.

Toutefois pour de nombreuses applications, il est souvent nécessaire que la réponse chiroptique soit dépendante d'un stimulus externe, notamment pour la détection d'entités chimiques ou pour les utilisations dans des portes logiques (outils de base en électronique qui permettent de réaliser des calculs booléens). Il convient alors d'utiliser des molécules appelées « switch chiroptiques » : le composé va présenter une première forme avec une réponse chiroptique donnée et une seconde qui sera dépendante d'un stimulus extérieur. Toutefois il faut que les formes mises en jeu soient stables chimiquement, qu'elles aient un faible temps de réponse, que la mesure de l'activité chiroptique ne soit pas destructrice, que le passage d'une forme à l'autre soit reproductible et une bonne résistance à la fatigue du switch (passage d'une forme à l'autre sans perdre d'intensité de l'activité chiroptique).

La nature du stimulus extérieur diffère en fonction des molécules étudiées, on trouve le plus souvent le solvant, l'irradiation lumineuse, le mécano-chromisme, la chélation d'un cation métallique ou encore la modification du pH. Ces stimuli peuvent induire d'importantes modifications structurales ou des modifications orbitales. Il s'en suit alors des changements au niveau de l'activité chiroptique qui en découle (voir Schéma 42). On peut ainsi observer des modifications au niveau des spectres d'absorbances et des spectres de dichroïsme circulaires correspondants ou encore des changements au niveau de la luminescence et de la CPL associée (pertes de luminescence, variations de longueurs d'onde d'émission, des changements de signe de la CPL ou perte des propriétés CPL).

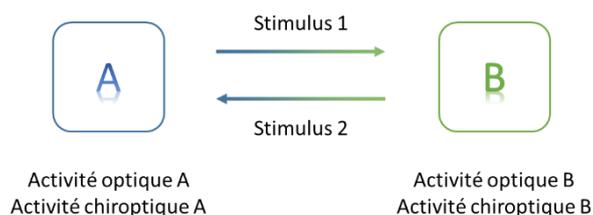


Schéma 42 Principe d'un switch chiroptique

De nombreuses molécules présentent des caractéristiques de switches chiroptiques, les plus répandues sont celles dont les propriétés de dichroïsme circulaire et/ou d'émission de lumière circulairement polarisées varient (voir Schéma 43).

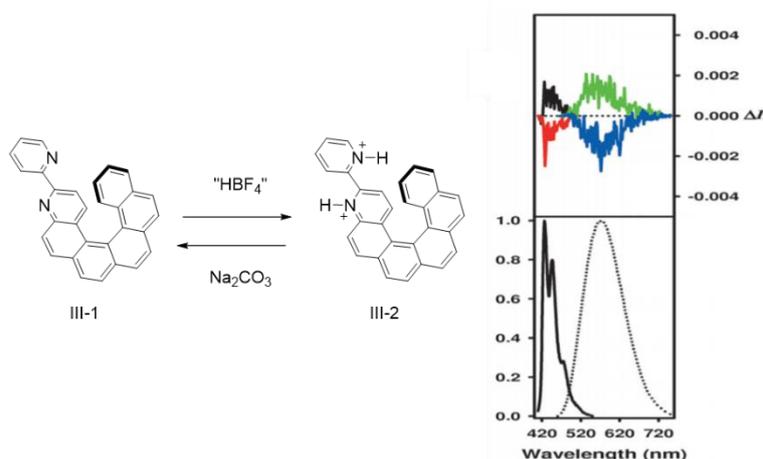


Schéma 43 Exemple de switch chiroptique avec la réponse luminescence et la fluorescence qui varie. En haut à droite réponse CPL, en noir *P*-III-1, en rouge *M*-III-1, en vert *P*-III-2 en bleu *M*-III-2, en bas à droite, spectres de fluorescence de III-1 en traits plein et III-2 en pointillé<sup>75</sup>

Comme évoqué précédemment, les switches chiroptiques peuvent être utilisés comme systèmes anti-contrefaçon. Les caractéristiques inhérentes à l'ECD et la CPL permettent d'avoir accès à des systèmes complexes avec une réponse très précise. Ainsi, on sait que les billets de banque sont en partie protégés par des molécules présentant des propriétés de fluorescence sous irradiation UV (donc par des molécules « switch optique »), on peut alors penser à l'utilisation de molécules présentant des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée dans les mêmes conditions pour accentuer cette protection (voir Figure 101)

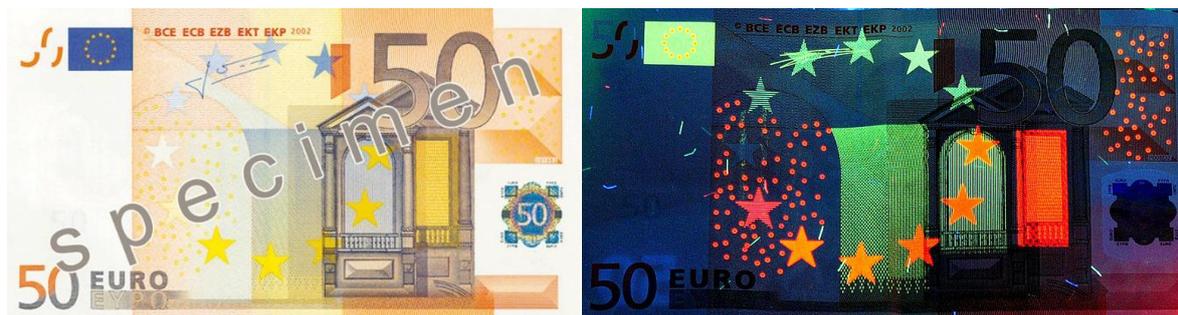


Figure 101 A gauche, billet de 50€ (version 2002), à droite billet de 50€ sous irradiation UV<sup>76</sup>

Cependant, la synthèse et la purification de switches chiroptiques sont souvent complexes et font notamment appel à des séparations par HPLC chirale.<sup>77</sup>

C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse et à partir des travaux précédemment publiés par notre groupe, nous avons souhaité développer un switch chiroptique basé sur un système de perturbation chirale. En effet, à notre connaissance, de tels systèmes n'ont jamais été développés, mais ils permettraient d'avoir une synthèse énantio pure (si l'unité chirale est ajoutée en cours de synthèse) et d'avoir des propriétés modulables (modification aisée des différentes composantes de la molécule) et donc des possibilités de réponse à des stimuli variés.

En modifiant des parties de la molécule publiée par notre groupe en 2016, nous pensons pouvoir synthétiser un switch chiroptique possédant des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée et de TADF. L'objectif était donc d'obtenir plusieurs signaux de sortie : un correspondant à la CPL et un autre au le temps de vie de fluorescence. Avec ces derniers, on peut imaginer des

<sup>75</sup> Saleh, N.; Moore II, B.; Srebro, M.; Vanthuyne, N.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Roussel, C.; Deol, K. K.; Muller, G.; Autschbach, J.; Crassous, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1673-1681.

<sup>76</sup> [https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Billet\\_de\\_50\\_euros](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Billet_de_50_euros)

<sup>77</sup> Isla, H.; Crassous, J. *C.R. Chim.* **2016**, *19*, 39-49.

détecteurs ou des portes logiques ne répondant qu'à la présence de ces deux propriétés, augmentant ainsi leur complexité et leur robustesse.

## Choix du donneur et du design moléculaire

### Donneur

Pour créer de nouvelles molécules CP-TADF avec des propriétés de switches chiroptiques, nous avons envisagé la synthèse de composés à partir des designs moléculaires présentés dans les chapitres précédents, c'est-à-dire en se basant sur un système donneur-accepteur avec une unité de perturbation chirale. Pour ajouter des propriétés de switch chiroptique, nous avons envisagé de modifier soit le donneur d'électrons, soit l'accepteur de nos chromophores actifs. Au vu des résultats précédents, nous pensons que si l'on pouvait modifier le donneur par un stimulus, alors on pourrait avoir d'importants changements en termes de propriétés optiques et chiroptiques.

Concernant le stimulus extérieur, nous avons choisi de nous focaliser sur la variation de pH. En effet, il est relativement aisé de faire varier le pH quel que soit le solvant et de nombreux acides (et bases) sont utilisables en milieux organiques. Nous avons donc choisi d'utiliser un donneur portant une fonction protonable. Afin de ne pas trop s'éloigner des designs de molécules existants, le plus simple a été d'utiliser un dérivé de carbazole avec une fonction protonable. En étudiant la bibliographie, nous avons trouvé des exemples de molécules présentant des propriétés de TADF en se basant sur des dérivés de carboline en tant qu'accepteur, de plus ces derniers permettent de réduire la différence d'énergie entre les états singulets et triplets de plus basse énergie ( $\Delta E_{ST}$ ).<sup>78</sup> Les carbolines sont des molécules comprenant un cycle pyridine fusionné avec un motif indole. Ce sont des composés naturels que l'on retrouve dans certains dérivés comme l'harmine dans des plantes médicinales.<sup>79</sup> Il existe plusieurs régioisomères pour la carboline qui diffèrent par la position de l'azote de la pyridine comme le montre la Figure 102 :

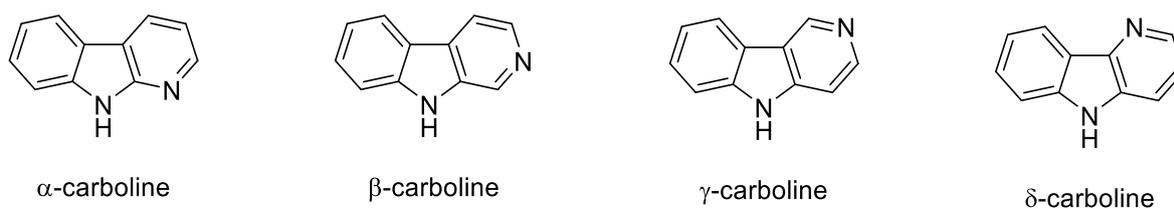


Figure 102 Les différentes carbolines en fonction de la position de l'azote pyridinique

Les plus abondantes dans la nature sont les dérivés de β-carboline car directement dérivés du tryptophane. En outre, les seuls produits accessibles commercialement sont la β-carboline et la δ-carboline. L'idée était d'utiliser le dérivé de carboline de la même manière qu'un carbazole et de se servir de l'azote pyridinique comme sonde acido-basique. De ce fait, nous avons supposé que, dans le cas de la β-carboline, la protonation pouvait poser des problèmes car la position de l'azote pourrait être trop proche de l'indole (induisant une protonation difficile). C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser la δ-carboline.

<sup>78</sup> Kim, G. H.; Lampande, R.; Im, J. B.; Lee, J. M.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 619-624.

<sup>79</sup> Tsuchiya, H.; Hayashi, H.; Sato, M.; Shimizu, H.; Iinuma, M. *Phytochem. Anal.* **1999**, *10*, 247-253.

# Design moléculaire

Pour le choix des designs moléculaires, deux possibilités s'offraient à nous :

R =  $\delta$ -carboline

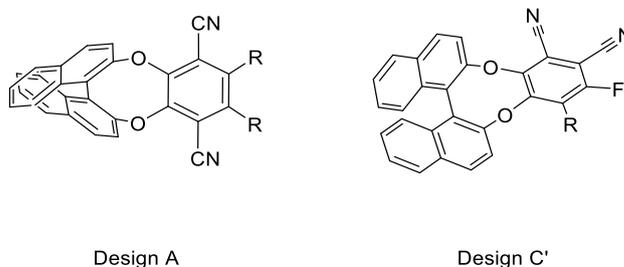


Figure 103 Différents designs moléculaires envisagés pour la synthèse de switches moléculaires

Le design se basant sur les molécules de la famille B (présentée dans le chapitre 1) a été écarté directement : bien qu'il donne de fortes valeurs de  $g_{lum}$ , l'importante variation de ce dernier en fonction de la longueur d'onde en faisait un motif difficile à étudier. De plus, lors de la synthèse des composés de la famille B, nous avons fait des essais de mono-fonctionnalisation pour ce design, mais seul le produit de disubstitution avait été observé. Ainsi, il nous aurait été très compliqué de pouvoir synthétiser le composé mono-substitué, et de ce fait on aurait pu avoir deux sauts de pH différents mais proches correspondant aux deux protonations, rendant la détection entre la première protonation et la seconde complexe.

Pour le design A, le même problème peut être évoqué, même si le groupe de Tang a montré qu'il était possible d'obtenir aisément le composé mono substitué en jouant sur le nombre d'équivalents de donneur<sup>46</sup> avec de très bons rendements (de l'ordre de 70%). Cependant la réponse CPL est assez faible pour ce type de design à cause de l'éloignement de l'unité chiral.

Le design C' est une alternative intéressante permettant d'obtenir des activités chiroptiques plus importantes, mais plus contraignante d'un point de vue synthétique : elle demande d'engager une certaine quantité du donneur car les rendements sont moyens (compris entre 20 et 50% sur les deux premières étapes).

Comme le prix de la  $\delta$ -carboline commerciale est élevé, nous avons donc choisi dans un premier temps le design A avec un seul donneur pour mettre au point notre preuve de concept. Nous avons donc entrepris la synthèse du composé suivant :

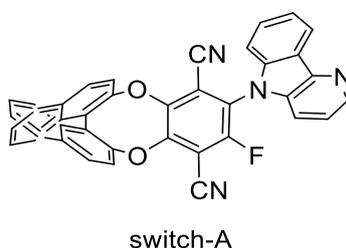


Figure 104 Composé cible

## Synthèse

La synthèse du switch-A a été réalisée dans les mêmes conditions que celle décrite par le groupe de Tang :<sup>46</sup> à partir du synthon accepteur **Interm-I**, une SNAr a été réalisée en conditions basiques avec la  $\delta$ -carboline dans le diméthylformamide comme le montre la Figure 105 :

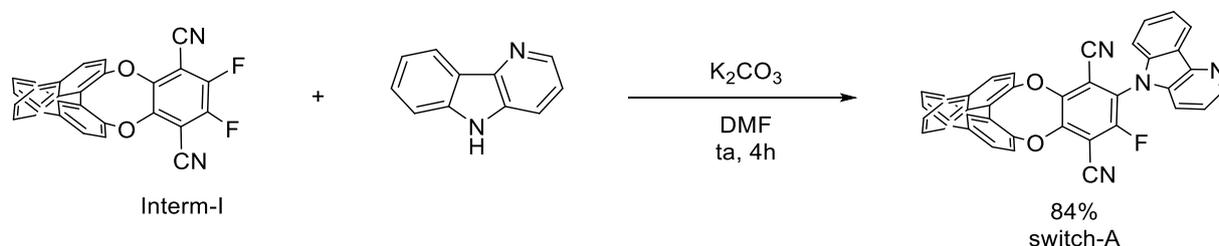


Figure 105 Synthèse du composé **switch-A**

Le **switch-A** est obtenu avec un très bon rendement en deux étapes. Toutefois, lors de la caractérisation du composé nous avons pu observer une paire de diastéréoisomères : la RMN du fluor montre distinctement deux pics et celle du proton présente des signaux attribuables à chaque diastéréoisomère. Des mesures à haute température ont permis de montrer que la barrière énergétique permettant la libre rotation de la carboline autour de l'axe la reliant à l'accepteur n'était pas atteinte en solution à 125 °C. Nous en avons donc conclu que la taille de l'atome de fluor était assez importante pour empêcher la libre rotation de la carboline autour de l'axe la reliant à l'accepteur.

Comme montré dans le chapitre précédent, la diastéréoisomérisation peut avoir une influence importante sur les valeurs de  $g_{lum}$ . Toutefois, ici nous avons un système très proche de celui de Tang (taille de la carboline très proche de celle du carbazole) ; nous avons donc supposé que les valeurs de  $g_{lum}$  allaient être du même ordre de grandeur que celle du composé publié par notre groupe en 2016, c'est-à-dire relativement faible (environ  $|0,3 \cdot 10^{-3}|$ ). A partir de ces suppositions, nous avons pris la décision de ne pas isoler les quatre diastéréoisomères et de réaliser la preuve de concept sur le mélange obtenu à la fin de la synthèse (soit avec la même stéréochimie au niveau du BINOL, mais avec l'axe donneur-accepteur *R* ou *S*).

## Modélisation théorique

Avant d'entreprendre les études photophysiques et chiroptiques, nous avons réalisé des modélisations de la molécule cible avant et après stimulus avec plusieurs objectifs : d'une part voir à quoi l'on pouvait s'attendre en termes de propriétés optiques, mais également vérifier que la séparation entre les orbitales frontières était cohérente avec l'émission de fluorescence retardée.

En outre, la présence d'un motif pyridine nous a également incités à étudier les propriétés de la molécule sous la forme oxydée (avec la formation d'une pyridine *N*-oxyde) bien que la réduction inverse, à savoir la réduction, soit plus difficile à mettre en œuvre qu'un switch par modification du pH.<sup>80</sup> Nous avons donc modélisé la molécule **switch-A** sous ses trois formes : forme basique/réduite, forme protonée, et forme oxydée.

<sup>80</sup> [https://www.scripps.edu/baran/images/grpmtgpdf/Weickgenannt\\_Jun\\_12.pdf](https://www.scripps.edu/baran/images/grpmtgpdf/Weickgenannt_Jun_12.pdf)

Dans un premier temps, nous avons pu déterminer la localisation des orbitales frontières via des calculs DFT B3LYP 3-21g comme le montre le tableau ci-dessous :

Forme	Basique/réduite	Protonée	Oxydée
Structure			
HOMO			
LUMO			
Gap HOMO-LUMO théorique	3,471 eV 357 nm	1,886 eV 657 nm	2,744 eV 452 nm

Tableau 26 Représentations des molécules et des orbitales frontières pour les différentes formes de la molécule **switch-A**

Ce tableau permet de voir que pour la forme basique, on retrouve une répartition orbitale proche de celles observée pour le composé (*S*)/(*R*)-**1**, où la HOMO possède un fort coefficient orbitaire sur la carboline et un faible proche du BINOL sur l'accepteur. Le recouvrement orbitaire entre la HOMO et la LUMO étant faible on peut espérer l'émission de TADF. Ce recouvrement est encore plus faible pour la forme oxydée où les coefficients orbitaires de la HOMO sont situés sur le donneur d'électrons de la molécule alors que la LUMO est sur l'accepteur. On peut donc supposer que cette forme aura également des propriétés de fluorescence retardée.

La protonation modifie totalement la répartition orbitale de la forme protonée. En effet, la HOMO ne se retrouve plus du tout au même endroit par rapport à son homologue non-protonée et est déplacée sur le motif BINOL. La LUMO quant à elle se trouve sur la carboline protonée. Les deux orbitales frontières sont donc entièrement séparées ce qui peut amener à supposer que le transfert de charge ne peut pas se faire car aucun recouvrement entre ces deux orbitales n'est observable.

Si nous arrivons à avoir une émission de lumière circulairement polarisée par fluorescence retardée avec le **switch-A**, alors la théorie nous amène à penser que la forme protonée de ce composé ne sera pas émissive ce qui ferait donc un switch chiroptique «on-off». D'autre part, comme la HOMO de la forme oxydée se trouve très éloignée de l'unité de perturbation chirale, alors on peut supposer que la forme oxydée n'aura pas de propriété d'émission de lumière circulairement polarisée.

Nous avons voulu vérifier ces résultats théoriques par des mesures photophysiques et chiroptiques expérimentales.

# Mesures photophysiques

## Absorbance

Nous avons débuté l'étude des propriétés photophysiques en mesurant l'absorbance du composé **switch-A** sous ses différentes formes en solution dans le dichlorométhane. Pour obtenir la forme protonée, un excès d'acide trifluoroacétique (TFA) a été ajouté à la solution. Quant à la forme oxydée, la molécule **switch-A** a été mise en réaction avec un excès d'acide métachloroperbenzoïque (voir partie expérimentale pour plus de détails).

Les mesures d'absorbance nous permettent de tracer le graphique suivant :

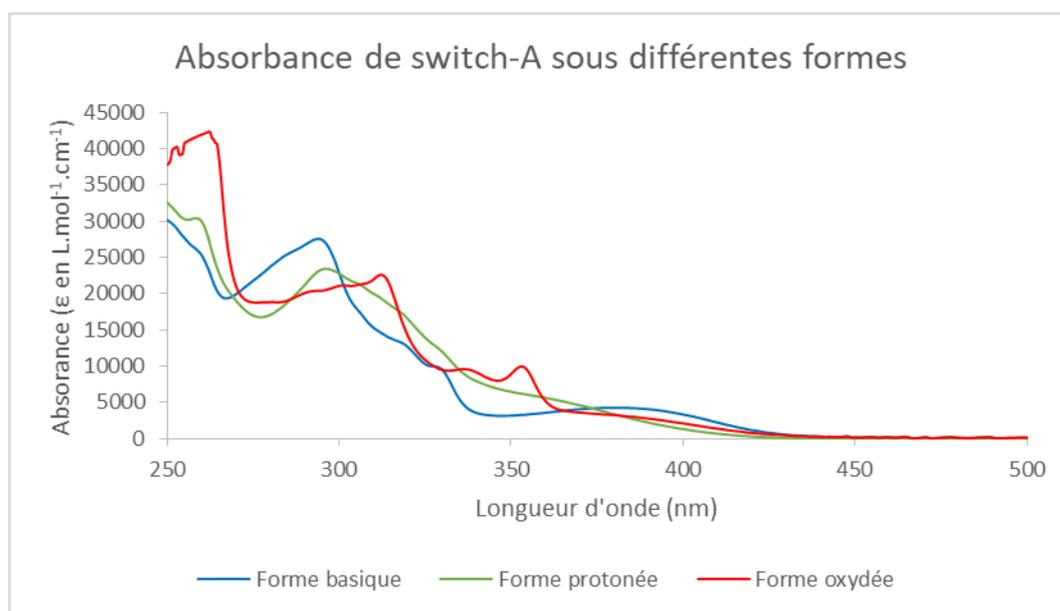


Figure 106 Absorbance mesurée du composé **switch-A** sous ses différentes formes

Sur la Figure 106 on remarque de nombreuses différences en termes de propriétés d'absorption UV entre les trois formes de la molécule. Pour la forme basique, on remarque une bande de transfert de charge centrée sur 390 nm qui n'est pas présente pour les formes protonée et oxydée. La forme obtenue en condition acide ne présente pas de première bande bien définie, on distingue simplement un épaulement vers 370 nm. La seule bande distinctement observable est plus haute en énergie et se trouve à 300 nm. Pour la forme oxydée, on distingue un épaulement de faible intensité qui pourrait être assimilé à une bande de transfert de charge dont le maximum serait atteint à 375 nm. On voit également d'autres bandes bien mieux structurées à 355 nm, 340 nm et 315 nm.

Il est intéressant de remarquer que les longueurs d'ondes obtenues expérimentalement pour la première bande d'absorption ne sont pas totalement en accord avec celles obtenues théoriquement (voir Tableau 26). Toutefois, pour la forme basique, la différence est plutôt faible, de l'ordre de 30 nm d'écart.

Avec ces résultats, on peut voir que les transitions des formes de **switch-A** sont extrêmement différentes. Aucun spectre ne présente de similarité avec un autre ce qui montre que le switch est efficace au niveau de l'absorbance.

## Détermination du pKa

L'oxydation du composé **switch-A** est réalisée en batch alors que pour la protonation, nous avons procédé par ajouts successifs d'acide au sein de la cellule de mesure. Avec cette méthode, en mesurant précisément la quantité d'acide ajoutée, nous pouvons déterminer le pH de la solution et donc déduire la constante de protonation du **switch-A**, c'est-à-dire le pKa.

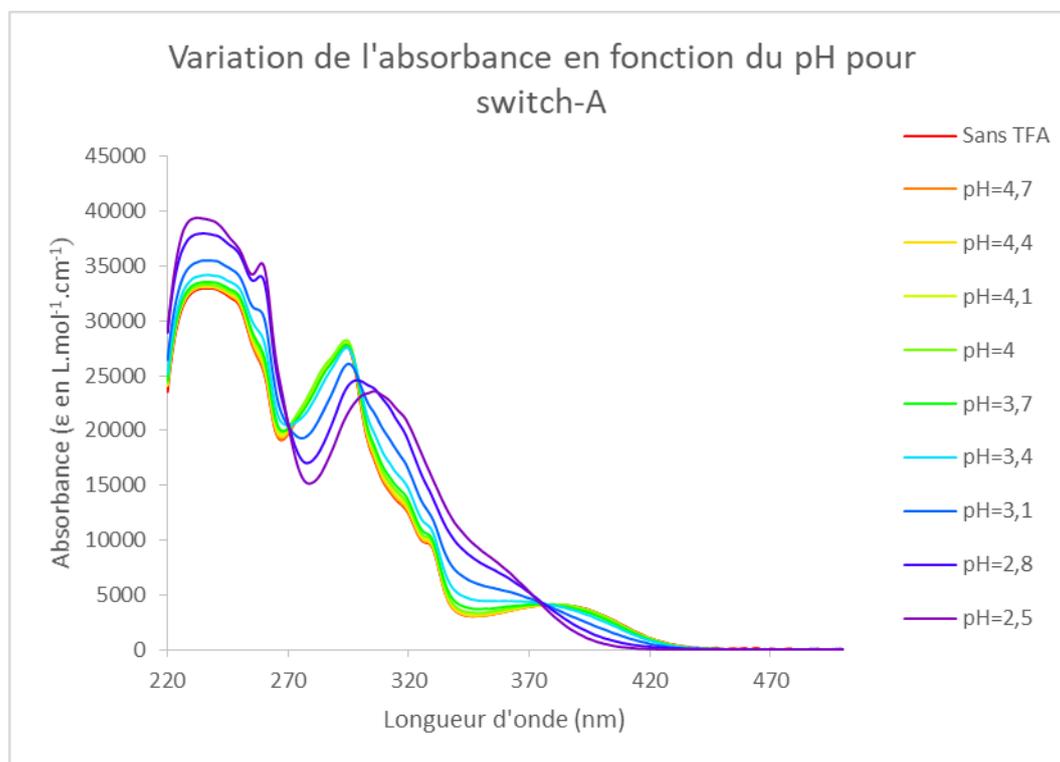


Figure 107 Evolution de l'absorbance en fonction du pH pour le **switch-A**

La Figure 107 montre les résultats obtenus sur l'absorbance en fonction de la variation du pH. On voit bien que l'absorbance ne varie presque pas sur la gamme de pH allant de 4,7 à 3,4 ; le changement significatif apparaît au niveau de pH=3,1. On remarque également que la courbe à pH=2,5 est celle obtenue en ajoutant un excès de TFA en solution (voir Figure 106). On peut donc en conclure que le pKa du composé **switch-A** est compris entre 3,4 et 2,8. Cette valeur est bien en dessous de celle donnée pour le couple «  $\delta$ -carboline –  $\delta$ -carbolinium » (pKa=5,26)<sup>81</sup>, mais cela peut être expliqué par l'utilisation d'un autre solvant (dans notre cas le dichlorométhane), et aussi par l'effet électro-attracteur du téréphthalonitrile sur la carboline.

Les effets du stimulus sur l'absorbance sont encourageants pour la suite. En effet, comme attendu grâce aux calculs théoriques, on observe des différences importantes entre les trois spectres d'absorbance, indiquant que pour l'instant nous avons un switch optique pour le composé **switch-A**.

Parallèlement à cette étude, nous avons mesuré les spectres de luminescence pour les trois formes.

<sup>81</sup> Angulo, G.; Carmona, C.; Pappalardo, R. R.; Muños, M.; Guardado, P.; Marcos, E. S.; Balón, M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5104-5109.

## Luminescence

Lors des mesures de fluorescence, nous nous sommes rendus compte que la forme protonée du composé **switch-A** n'était pas émissive, le seul signal que nous avons pu mesurer était un résidu de la luminescence de la forme basique de très faible intensité (voir Figure 109). C'est pourquoi, les graphiques et les rendements quantiques ne mentionnent que les formes basique et oxydée.

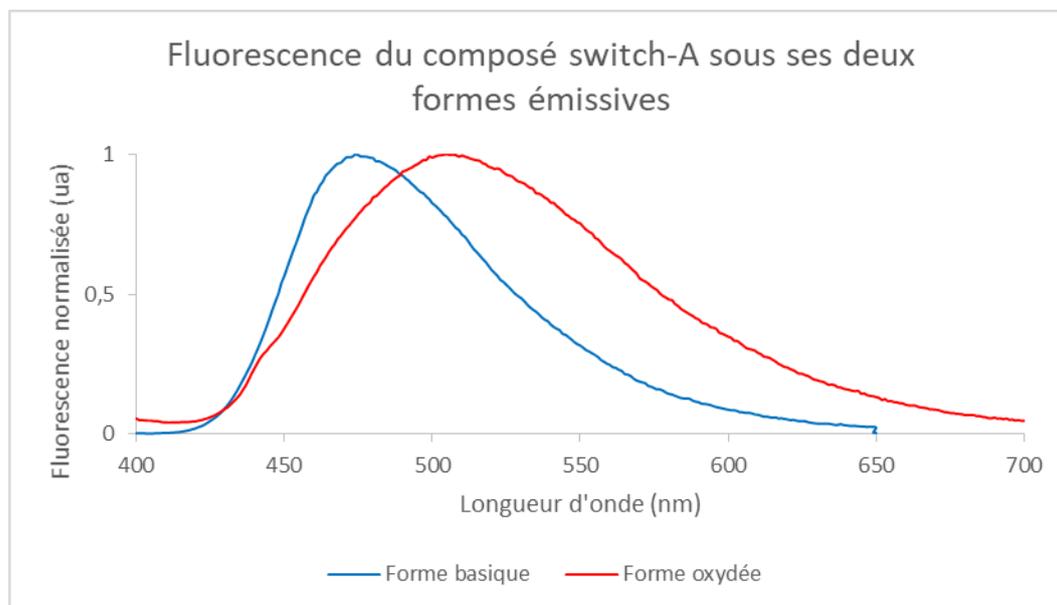


Figure 108 Graphique des deux formes émissives du composé **switch-A**, solution dans le toluène ( $C = 10\mu\text{M}$ )

Comme le montre la Figure 108, la forme basique et la forme oxydée présentent une fluorescence assez différente. D'une part la forme basique atteint son maximum à 474 nm et présente une largeur à mi-hauteur de 80 nm. D'autre part la forme oxydée voit son maximum à 505 nm et sa largeur à mi-hauteur est bien plus importante, valant 120 nm.

L'augmentation de la longueur d'onde était attendue puisque, pour la forme oxydée, on enrichit énormément le donneur grâce à l'atome d'oxygène supplémentaire comme montre la diminution du gap HOMO-LUMO présenté en Tableau 26.

Pour ce qui est de la forme protonée, nous avons tout de même fait un suivi de l'évolution de la luminescence en fonction du pH, ce qui nous a permis de tracer le graphique suivant :

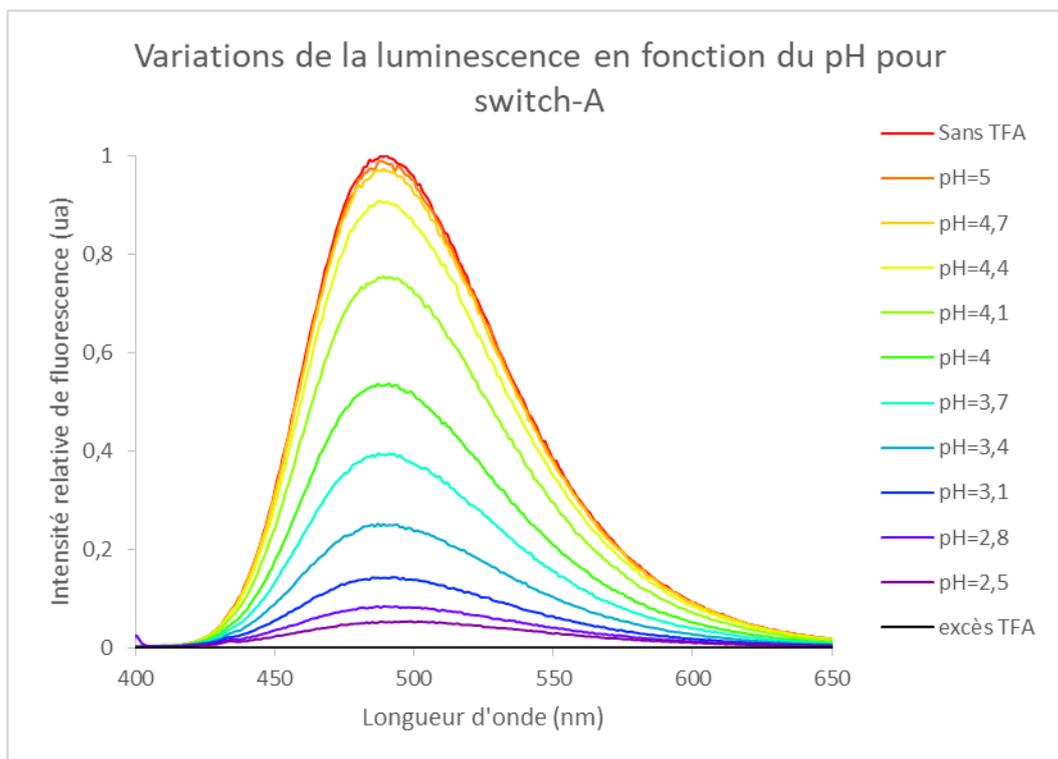


Figure 109 Influence du pH sur la luminescence pour le **switch-A** (C = 10 $\mu$ m dans le dichlorométhane)

Sur la Figure 109, on voit que l'intensité de fluorescence diminue très rapidement avec la valeur du pH. On remarque que dès que l'on se trouve en dessous de pH=4, on a déjà perdu la moitié de la luminescence totale et au niveau de la zone de virage établie grâce à l'absorbance, on se trouve à environ un quart de l'émission initiale. Enfin, aucune luminescence n'est observée lorsqu'un excès de TFA est ajouté. Par ailleurs, pour les mesures présentées, la diminution de l'intensité relative de fluorescence ne vient pas du solvatochromisme dû à l'augmentation de la polarité du milieu avec l'ajout du TFA comme le montrent les spectres normalisés (voir partie expérimentale).

Afin de vérifier que cette extinction de fluorescence était un phénomène réversible, nous avons entrepris une série d'expériences visant à ajouter de manière itérative un acide puis une base dans une solution contenant le composé **switch-A**. L'objectif était de pouvoir observer une extinction et un regain de fluorescence en fonction de l'ajout d'acide ou de base. Dans un premier temps, nous avons utilisé la triéthylamine en tant que base pour effectuer notre switch ; les avantages liés à l'utilisation de cette dernière résident dans le fait qu'elle n'absorbe pas dans la gamme de longueur d'onde de l'étude et qu'elle est soluble en milieu organique. Expérimentalement, nous avons pu récupérer le signal d'absorbance de la forme basique après ajout de TFA et de triéthylamine, néanmoins, le signal fluorescent correspondant à la molécule **switch-A** n'a pas été retrouvé. Nous supposons que l'ajout de triéthylamine conduit à une forte augmentation de la polarité du milieu ce qui induit une perte de la luminescence (diminution en intensité à cause du solvatochromisme). Pour éviter d'avoir ce problème, nous avons souhaité tester l'utilisation d'une base inorganique : le carbonate de potassium. Nous nous sommes cependant heurtés à des problèmes de solubilité de ce dernier dans le dichlorométhane entraînant une cinétique de switch très lente. Enfin nous avons trouvé que le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) était la base la plus adaptée pour éviter d'observer un « quenching » de fluorescence, toutefois l'absorbance de ce dernier ne permet pas d'étudier les variations au niveau de l'absorbance.

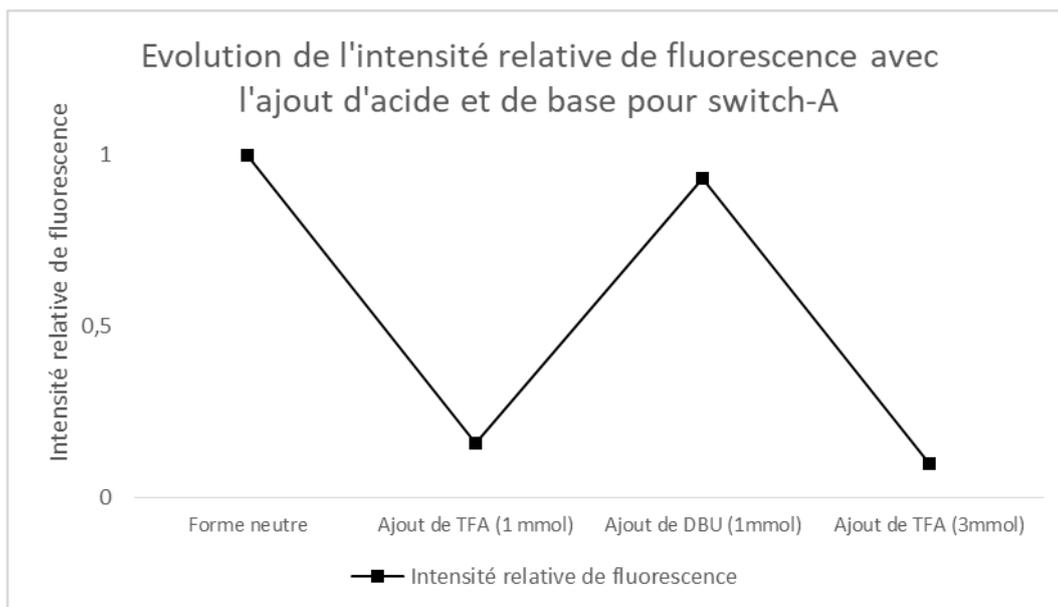


Figure 110 Graphique représentatif du switch optique entre les formes basique et protonée de **switch-A**

La Figure 110 présente les résultats obtenus avec l'ajout successif de TFA et de DBU. On remarque que l'intensité relative de fluorescence (comparée à la fluorescence initiale) est quasiment retrouvée après l'ajout de base : 93% de la luminescence initiale est retransmise par le système après un cycle, montrant une bonne résistance à la fatigue de notre switch. De plus, quasiment toute luminescence (entre 10 et 15% de la luminescence initiale) est perdue en ajoutant l'acide ce qui montre que notre système est un switch optique performant.

Fort de ces résultats, nous avons ensuite décidé de caractériser plus précisément les émissions des formes basique et oxydée.

## Rendement quantique

A partir des solutions préparées pour mesurer l'émission, nous avons déterminé les rendements quantiques par la méthode relative avec les références adaptées. En prévision de potentielles propriétés de fluorescence retardée, nous avons mesuré les rendements quantiques en solution sous air et dégazée à l'argon.

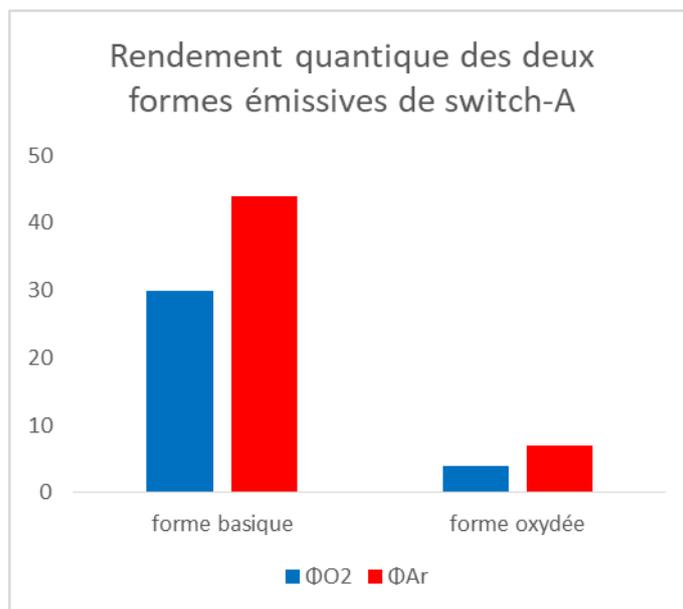


Figure 111 Diagramme en barre des rendements quantique des formes basique et oxydée

	$\Phi_{O_2}$ (toluène)	$\Phi_{Ar}$ (toluène)
<b>forme basique</b>	30%	44%
<b>forme oxydée</b>	4%	7%

Tableau 27 Valeurs des rendements quantiques

La Figure 111 et le Tableau 27 montrent les différences de rendements quantiques entre la forme basique et oxydée. On peut dans un premier temps remarquer que les rendements quantiques de la forme basique sont bien plus importants que ceux de la forme oxydée. En effet, on voit que les rendements quantiques de la forme oxydée sont très faibles (inférieurs à 10%). Cela peut être expliqué par le faible recouvrement orbitalaire entre les orbitales frontières présentées dans le Tableau 26. On peut également observer que pour les deux formes, on a une augmentation assez importante entre la mesure sous air et celle sous argon, nous donnant une potentielle indication sur le caractère TADF de ces molécules.

Toutes ces analyses ont permis de voir que notre **switch-A** peut être utilisé en tant que switch optique de type « on-off » grâce à la variation du pH. De plus, en passant à la forme oxydée, on arrive à modifier l'émission du composé au niveau de la longueur d'onde du maximum d'émission, de sa largeur à mi-hauteur mais aussi son rendement quantique.

Avec ces résultats, nous avons cherché à voir si, en plus d'avoir les propriétés d'un switch optique, le composé **switch-A** pouvait être considéré comme un switch chiroptique. C'est pourquoi nous avons étudié les propriétés d'absorbance et d'émission de lumière circulairement polarisée.

## Mesures chiroptiques

### Dichroïsme circulaire

Avec les résultats des différentes formes de **switch-A** sur l'absorbance, nous nous attendions à avoir de grandes différences également sur le dichroïsme circulaire. En pratique, les

différences observées ne sont pas très importantes au niveau des premières transitions comme le montre la Figure 112 :

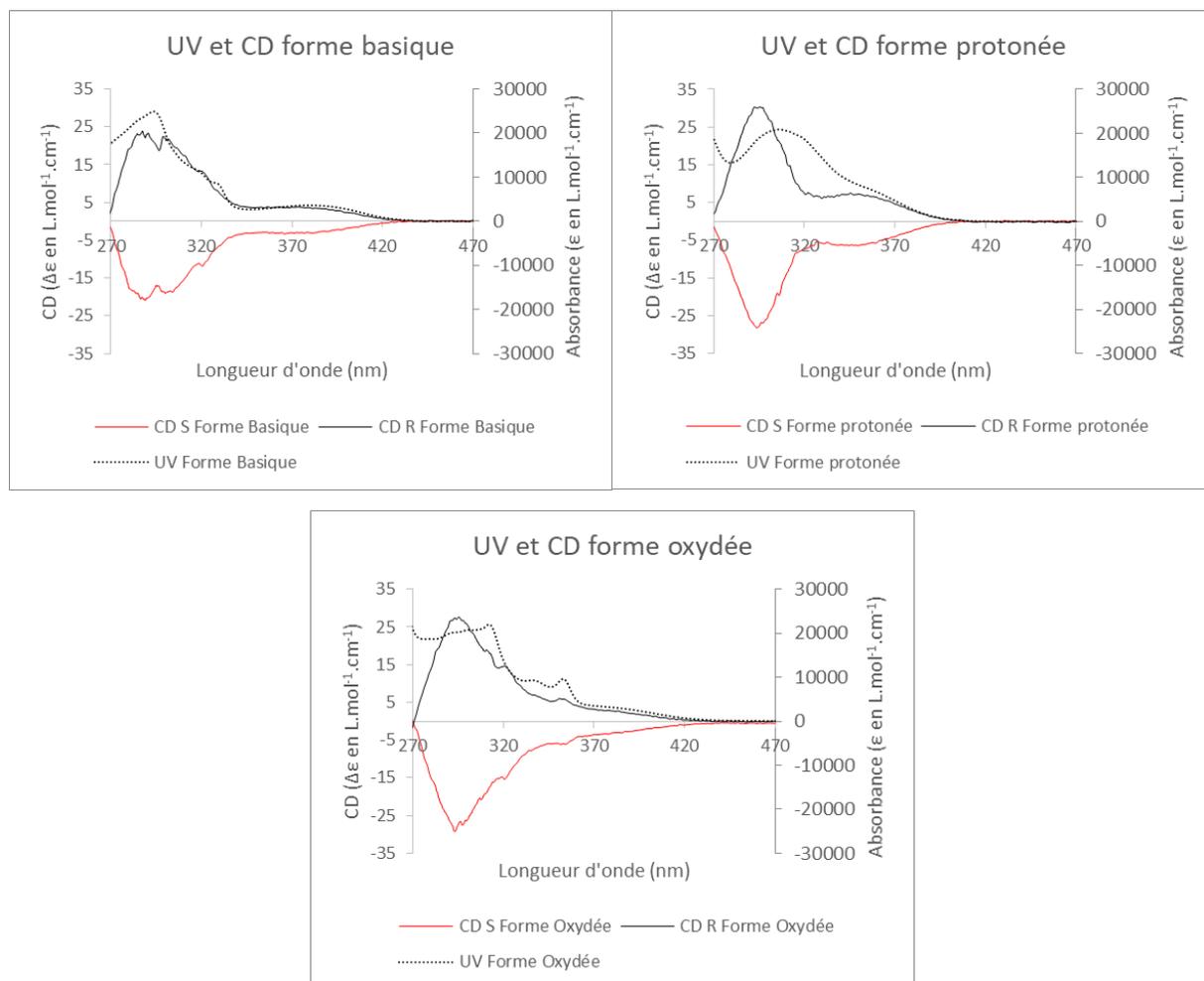


Figure 112 Spectres UV et CD pour les trois formes de la molécule **switch-A**

Sur cette figure, nous pouvons voir que pour les trois formes, on voit que chaque énantiomère est du même signe (*S* négatif et *R* positif) et qu'aucun effet Cotton n'est observable sur la gamme de longueur d'onde étudiée. Pour les formes basique et oxydée, on voit que les variations du dichroïsme circulaire suivent celle de l'absorbance, alors que pour la forme protonée, on voit une première transition en CD puis une seconde bien distincte qui ne sont pas observables en UV. On peut également remarquer que les trois courbes CD atteignent leurs extrema à la même longueur d'onde (environ 290 nm). Néanmoins, pour la forme basique, on distingue une faible diminution à cette longueur d'onde indiquant la présence de deux transitions (300 nm et 285 nm) particulièrement observables sur la Figure 113 :

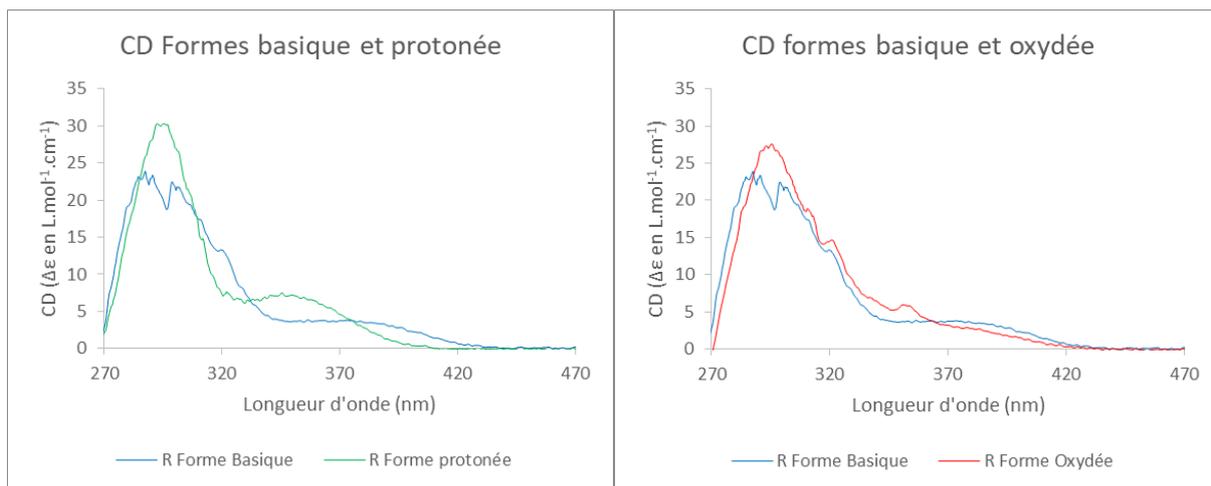


Figure 113 A gauche, spectres CD des formes basique et protonée, à droites, spectres CD des formes basique et oxydée. Seuls les énantiomères *R* sont représentés pour plus de lisibilité

On note également que les valeurs de CD sont plus importantes pour les formes oxydée et protonée que pour la forme basique. De plus, on voit bien sur ce graphique que les formes oxydée et basique absorbent dès 420 nm et ont un signal CD aux même longueurs d'ondes alors que la forme protonée ne commence à absorber que vers 400 nm.

Pour comparer les différentes formes directement, il est plus intéressant de regarder les  $g_{abs}$  :

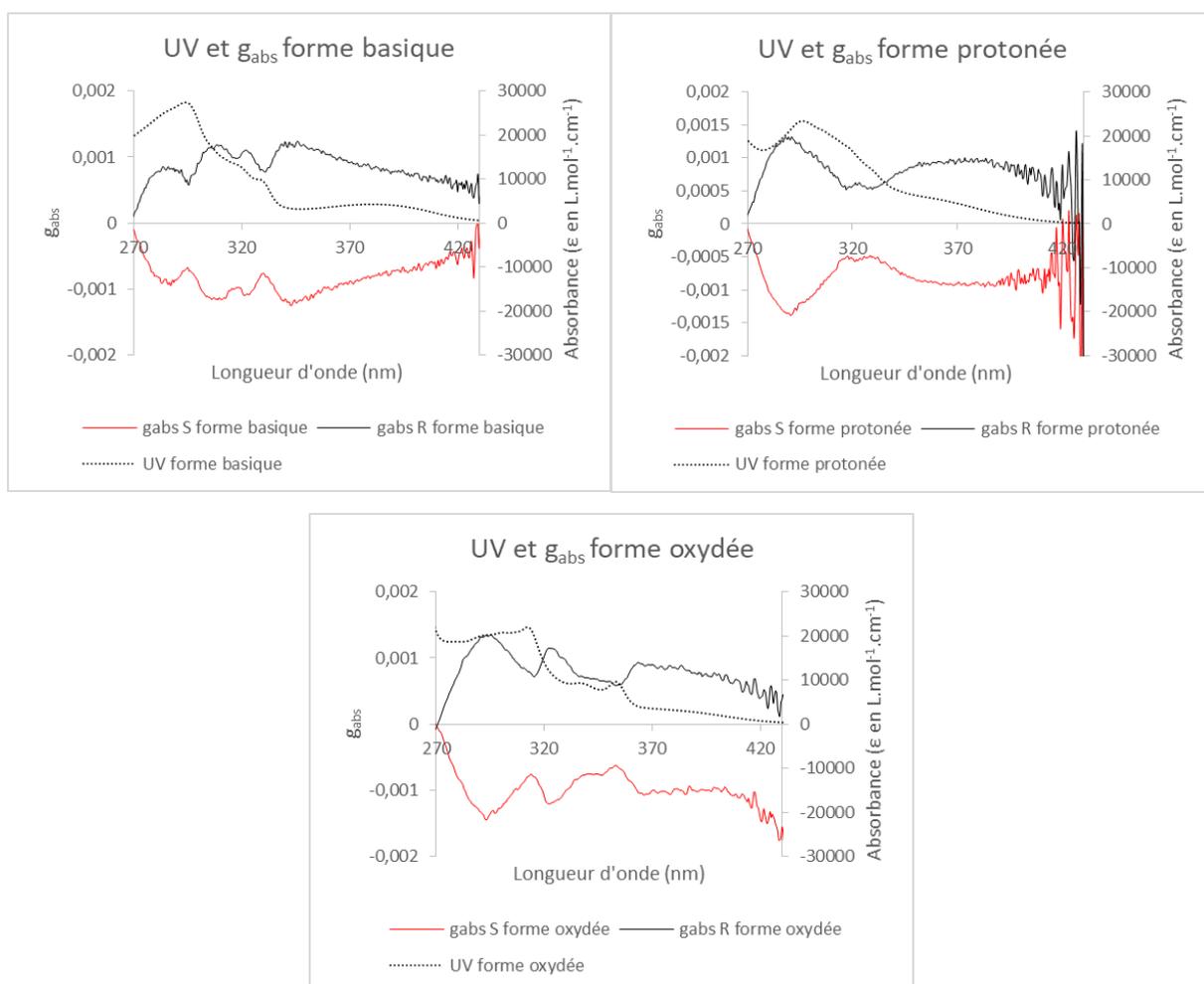


Figure 114 Spectres UV et  $g_{abs}$  pour les trois formes de **switch-A**

Les graphiques de la Figure 114 montrent que les valeurs de  $g_{abs}$  sont du même ordre de grandeur pour chacune des formes. En effet, elles sont environ de  $|1.10^{-3}|$ , mais les extrema ne sont pas atteints aux mêmes longueurs d'onde : celui de la forme basique est entre la bande de transfert de charge et la transition suivante de plus haute énergie, alors que pour les formes protonée et oxydée, il se trouve à 295 nm, là où le signal CD est le plus intense.

Toutefois, il est important de mettre ces résultats en perspective d'une application potentielle. Dans le cas où le dichroïsme circulaire serait utilisé en tant que système anti-contrefaçon, la mesure effectuée serait celle du  $\Delta\epsilon$ . Alors, les différences observables en les différentes formes à certaines longueurs d'ondes (295 nm ou 405 nm par exemple) sont assez significatives pour être utilisées telles qu'elles, l'utilisation du  $g_{abs}$  ne serait, quand à elle, pas ou peu pertinente.

Après avoir étudié les propriétés d'absorbance de lumière circulairement polarisée, nous avons étudié la CPL des composés émissifs.

## Emission de lumière circulairement polarisée

Comme la forme protonée n'est pas émissive, nous avons effectué les mesures sur les formes basique et oxydée.

Dans un premier temps l'analyse de la forme basique a permis d'obtenir les graphiques suivants :

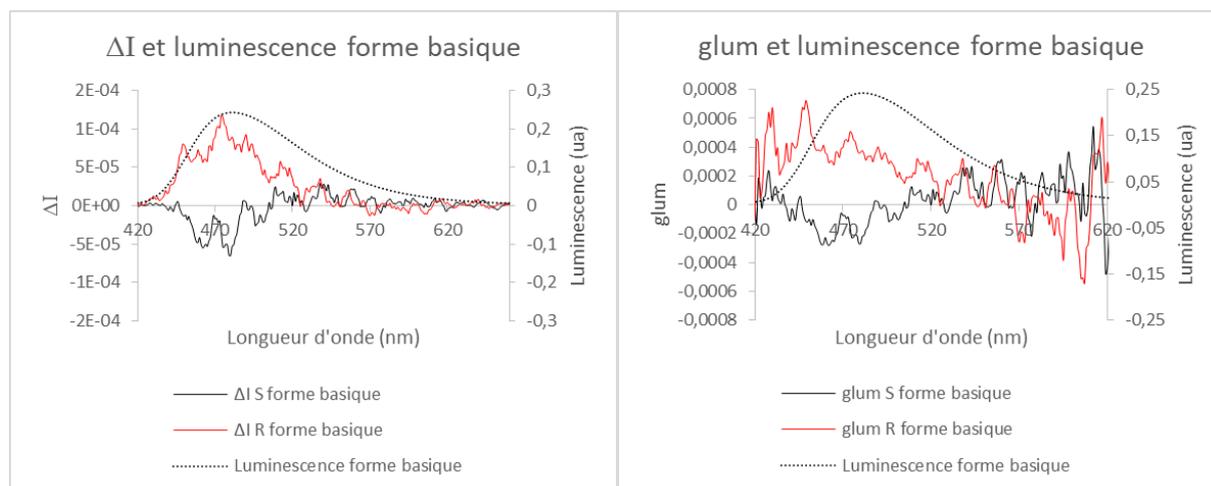


Figure 115  $\Delta I$ , fluorescence et  $g_{lum}$  pour la forme basique du composé **switch-A**

La Figure 115 permet de voir le signal CPL de la forme basique du **switch-A**. Il est important de noter que les signaux recueillis sont très faibles comme attendus. En effet, le design moléculaire utilisé pour la synthèse de ces composés ne permet pas d'avoir de réponse CPL intense. Malgré cela, en accumulant les mesures, nous avons été capables de tracer les courbes ci-dessus.

Il est par ailleurs important de remarquer que le signal négatif semble moins intense que le positif sur les graphiques ci-dessus. Nous avons pu observer ce phénomène pour de nombreux composés. Il semblerait que, pour les valeurs faibles de CPL, la réponse instrumentale du signal négatif soit plus faible que celle du signal positif et ce quel que soit le composé (avec une énantiopureté supérieure à 99%).

Toutefois on observe que les variations du  $\Delta I$  suivent globalement celles de la luminescence, on voit cependant une diminution de la réponse CPL (en valeur absolue) plus rapide que la

fluorescence impliquant un  $g_{lum}$  croissant (ou décroissant). Ce phénomène vient sûrement de la faible intensité de réponse CPL. Elle peut être mesurée en regardant les valeurs de  $g_{lum}$  au maximum de la luminescence environ égal à  $|3.10^{-4}|$ .

Ainsi, malgré le signal faible, on peut affirmer que nous avons ici un switch chiroptique puisque la forme basique présente bien une réponse CPL alors que la forme protonée n'est pas émissive.

Concernant la forme oxydée, les mesures des signaux CPL nous ont donné les graphiques suivants :

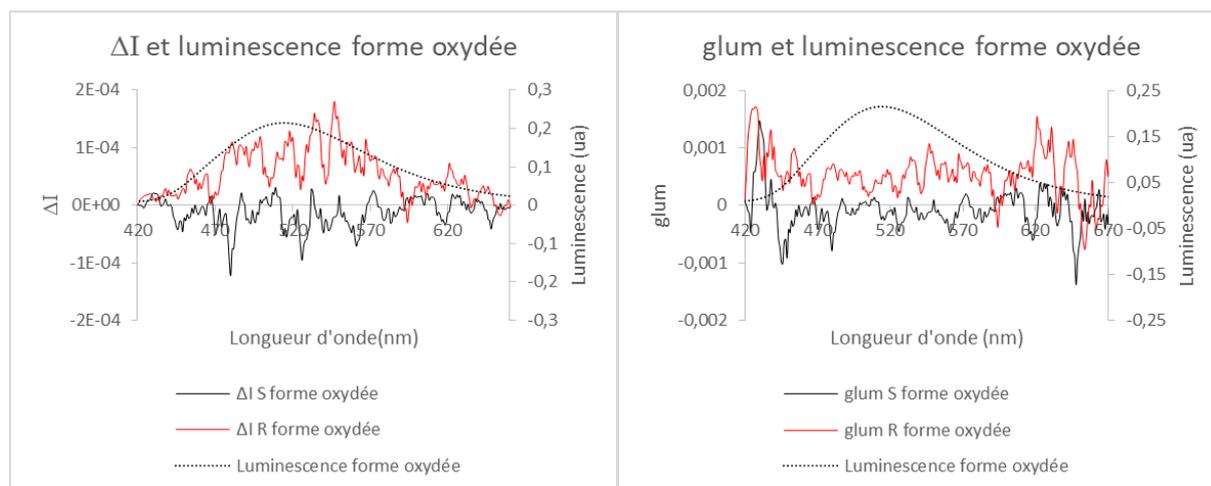


Figure 116  $\Delta I$ , fluorescence et  $g_{lum}$  pour la forme oxydée du composé **switch-A**

Sur la Figure 116, on voit les mesures effectuées pour mesurer la CPL du composé **switch-A**. Il est assez difficile de statuer sur ces mesures : en effet, le ratio signal sur bruit de la réponse CPL est très important pour cette forme. On peut potentiellement distinguer un signal qui suit les variations de la luminescence de la forme oxydée, mais ce dernier reste trop faible pour être interprété de manière qualitative ou quantitative. Ainsi il est impossible de statuer sur les valeurs de  $g_{lum}$  qui en découlent au vue de la faible intensité du signal CPL. On ne peut donc pas conclure sur les caractéristiques d'émission de lumière circulairement polarisée de la forme oxydée.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la synthèse d'une nouvelle molécule, appelée **switch-A**. Grâce à son donneur, un dérivé de carboline, cette dernière possède un site qui peut interagir avec l'acidité du milieu ou un oxydant. Dans un premier temps nous avons pu voir que le passage de la forme basique à la forme protonée présente un caractère de switch dit « on-off » où l'on observe une extinction de fluorescence pour la forme protonée alors que la forme basique présente une luminescence bleue. Quant à la forme oxydée, elle présente toujours une émission mais décalée vers le rouge. L'étude de la luminescence présente une augmentation des rendements quantiques pour les deux formes émissives en condition anaérobie caractéristique de la fluorescence retardée. Des mesures de temps de vie de fluorescence en solution ont été réalisées avec les formes émissives, toutefois, les valeurs obtenues sont très courtes (de l'ordre de la centaine de nanoseconde) et ne permettent pas de conclure sur le caractère TADF des molécules. D'autres séries de mesures en film ou à faible températures sont actuellement envisagées.

Le Schéma 44 permet de mettre en avant le caractère switch chiroptique de la molécule **switch-A** entre la forme basique et acide :

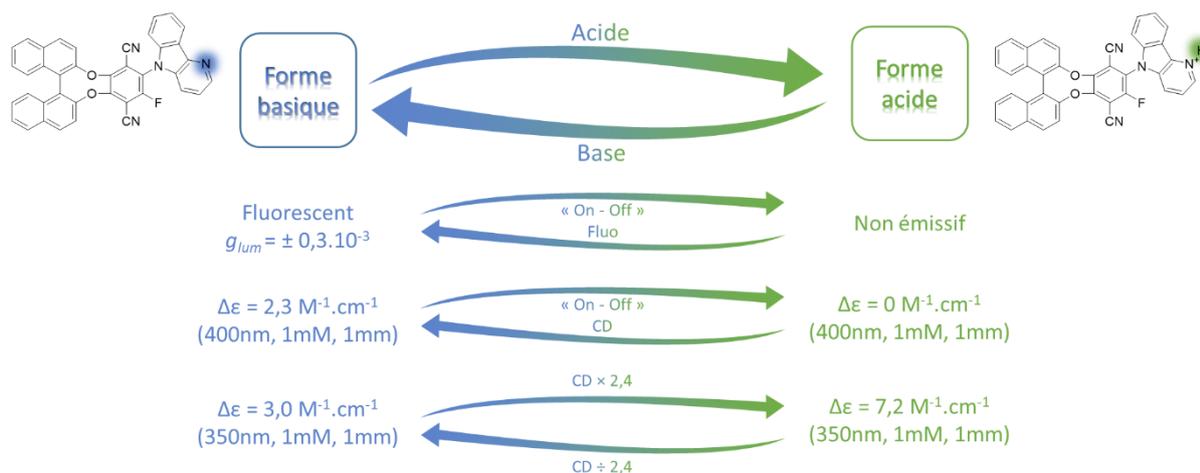


Schéma 44 Récapitulatif des formes acide et basique de **switch-A**

## Perspectives

Bien que nous ayons pu conclure sur le caractère « switch-CPL TADF » de la molécule **switch-A** sous sa forme protonée et basique, nous avons été intrigués par la forme oxydée. En effet, s'il était possible d'avoir un switch qui permet d'une part d'avoir une extinction de fluorescence et d'autre part une émission dont la couleur est différente (avec des propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée ou non), la preuve de concept aurait été d'autant plus générale.

C'est pourquoi à partir des résultats obtenus sur la molécule **switch-A**, nous avons décidé d'utiliser un design moléculaire permettant d'obtenir une meilleure réponse CPL. Nous avons donc envisagé d'utiliser le design moléculaire C' présenté en Figure 103 pour obtenir la molécule **switch-C'** :

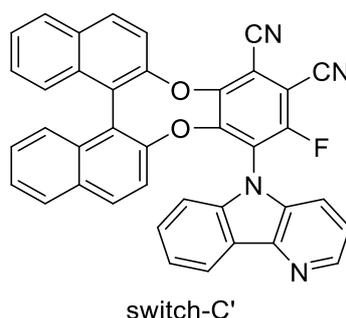


Figure 117 Structure de la molécule **switch-C'**

Notre objectif était de voir si la réponse CPL de la forme basique était plus importante, ainsi la différenciation entre un signal nul ou un signal atténué de la forme oxydée aurait été plus facile à déterminer avec notre équipement. Nous avons donc, d'une part réalisé la synthèse menant à un couple de diastéréoisomères, séparé par HPLC chirale, mais également mesuré chacune de leurs valeurs de  $g_{lum}$  au maximum de la longueur d'onde d'émission. Bien que peu de différences soient observables au niveau de la luminescence des composés, nous avons pu voir que les deux diastéréoisomères synthétisés présentaient des valeurs de  $g_{lum}$  bien supérieures à celle

présentée par **switch-A**. En effet pour le premier diastéréoisomère élué en HPLC chirale, son  $g_{lum}$  atteint  $|1,0 \cdot 10^{-3}|$  et pour le second  $|1,5 \cdot 10^{-3}|$ . Ces résultats montrent que les conclusions tirées à partir de dérivés de terephthalonitrile sont aussi applicables aux molécules basés sur le design moléculaire C' présenté dans le premier chapitre. Enfin les valeurs de  $g_{lum}$  obtenus avec les diastéréoisomères de la molécule **switch-C'** permettront de conclure sur le switch de la forme oxydée.

Cependant, au moment de la séparation du second couple de diastéréoisomères, nous avons dû stopper nos activités de laboratoire à cause de l'épidémie de Covid-19. Les travaux concernant la molécule **switch-C'** ne peuvent donc pas être décrites dans ce manuscrit de thèse.

# Chapitre IV : Synthèse de systèmes multi donneur-accepteur



# Introduction

Au fur et à mesure du développement de nouvelles molécules au sein de notre laboratoire, nous avons obtenu des synthons chiraux, précurseurs de molécules CP-TADF, pouvant être facilement fonctionnalisés. Ces derniers présentent de nombreux avantages : facilité de synthèse, très bons rendements, énantio pureté, bonne réactivité en conditions douces... Un exemple de ces synthons est présenté en Figure 118. Ce dernier a d'une part été utilisé pour la synthèse du composé publié par notre groupe en 2016, mais également dans le second chapitre de ce manuscrit sur l'étude des diastéréoisomères.

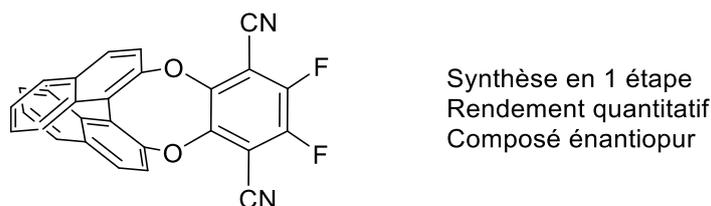


Figure 118 Structure du synthon **Interm-1**

Nous avons donc cherché à valoriser la molécule **Interm-1** à travers son utilisation dans la synthèse de molécules fluorescentes. Grâce au synthon binaphtyl composant le composé **Interm-1** nous espérons pouvoir facilement accéder à des fluorophores présentant une activité chiroptique basée sur le concept de perturbation chirale.

Des publications présentent l'utilisation de composés dérivés de téréphtalonitrile liés à des catéchols (ou à d'autres nucléophiles bidentates) avec des propriétés de fluorescence, de bons rendements quantiques et de fortes interactions  $\pi$  au sein des cristaux,<sup>82</sup> c'est pourquoi nous avons songé à la synthèse de dérivés similaires à partir de la molécule **Interm-1**. Pour cela, il suffit de substituer les atomes de fluor de notre synthon chiral avec une molécule portant un groupement catéchol. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à la combinaison de plusieurs unités chirales au sein d'une même molécule. L'idée était de voir si une amplification chiroptique pouvait être observable dans une molécule composée de systèmes donneur-accepteurs-unité chirale multiples. Nous avons donc entrepris la recherche de molécules présentant un ou plusieurs motifs catéchol afin d'accoler notre synthon **Interm-1**.

La littérature nous a amené à étudier les travaux de Virgil Percec. Une partie de sa production scientifique consiste en la synthèse et la caractérisation d'assemblages macromoléculaires dendrimériques chiraux ou non. Une des méthodes les plus souvent utilisées consiste en la fonctionnalisation de motifs aromatiques par des chaînes hydrophiles (de type polyéthylène glycol) ou par des chaînes grasses (parfois chirales). Après solubilisation, des assemblages se forment grâce aux interactions faibles apportées par les chaînes lipidiques ou hydrophiles en plus des interactions  $\pi$ - $\pi$ .<sup>83</sup> Ces assemblages sont organisés et structurés permettant d'obtenir des agrégats supramoléculaires de forme et de taille donnée présentant parfois des propriétés chirales.

<sup>82</sup> Hiscock, L. K.; Yao, C.; Skene, W. G.; Dawe, L. N.; Maly, K. E. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15530-15537.

<sup>83</sup> <http://web.sas.upenn.edu/percecgroupp/>

Dans les travaux de Percec, nous avons trouvé plusieurs synthons possédant des motifs catéchols susceptibles de pouvoir réagir avec notre synthon accepteur **Interm-1** : des dérivés de triphénylène<sup>84</sup>, le cyclotrивeratrylène (abrégié CTV)<sup>85</sup> et le cyclotériveratrylène (abrégié CTTV).<sup>86</sup>

Un des objectifs de l'utilisation des synthons utilisés, en autres, par le groupe de Percec était de former des agrégats supramoléculaires ordonnés chiraux qui amplifieraient les propriétés chiroptiques apportées par notre synthon chiral.

En plus de trois dérivés présentés, nous avons souhaité ajouter le pyrocatéchol, qui pourrait nous servir de référence comme synthon monofonctionnel, d'autre part l'hexaphénol, en tant que plus petite unité avec 3 motifs catéchols et le 1,3,5-tris(4-catechol)benzène<sup>87</sup> (abrégié TCB) comme unité à 3 sites catéchols plus flexibles que ses analogues (hexaphénol, hexahydrotriphénylène et CTV) comme présenté en Figure 119 :

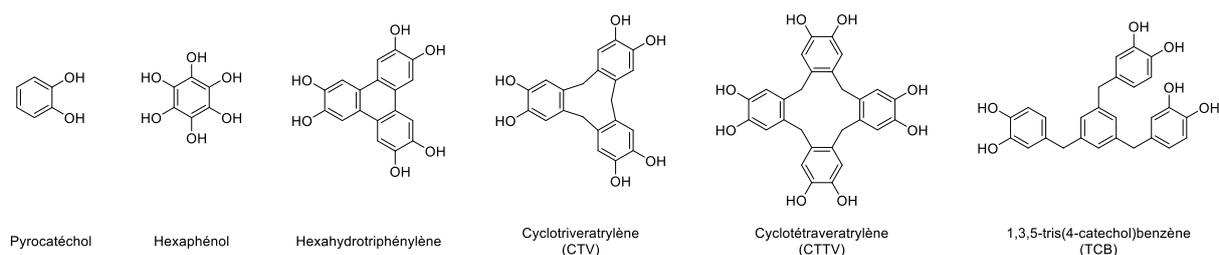


Figure 119 Structure des différents motifs donneurs sélectionnés.

En faisant réagir ces dérivés catéchols avec notre synthon chiral accepteur **Interm-1**, nous espérons pouvoir obtenir :

- des composés luminescents grâce à la formation de système(s) donneur-accepteur(s) entre le(s) catéchol(s) et le(s) phtalonitrile(s),
- des signaux CD et CPL dûs à la perturbation chirale apportée par le BINOL accolé au motif accepteur, potentiellement modifié par le nombre d'unités chirales présentes
- une éventuelle agrégation uniquement due aux interactions  $\pi$  et la formation d'excimères en découlant

## Synthèse des dérivés de catéchols

Sur les six dérivés de catéchol que nous souhaitons synthétiser, seulement deux sont commerciaux et facilement accessibles : le pyrocatéchol et l'hexahydrotriphénylène. Nous avons donc dû synthétiser les quatre autres au laboratoire.

<sup>84</sup> Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7662-7677.

<sup>85</sup> Roche, C.; Sun, H.-J.; Prendergast, M. E.; Leowanawat, P.; Partridge, B. E.; Heiney, P. A.; Araoka, F.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Percec, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7169-7185.

<sup>86</sup> Sahoo, D.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Partridge, B. E.; Wilson, D. A.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A.; Percec, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13478-13487.

<sup>87</sup> Zhang, Q.; Peng, H.; Zhang, G.; Lu, Q.; Chang, J.; Dong, Y.; Shi, X.; Wei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057-5064.

## Synthèse de l'hexaphénol<sup>88,89</sup>

La synthèse de l'hexaphénol a été réalisée suivant des protocoles décrits dans la littérature. Elle consiste en une étape de réduction à partir de la tétrahydroxybenzoquinone **IV-1** et de chlorure d'étain (II) en conditions acides permettant d'obtenir le produit attendu avec un rendement de 61% comme le présente le Schéma 45 :

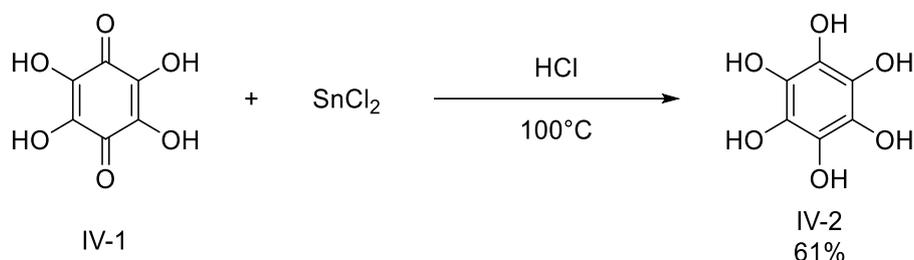


Schéma 45 Synthèse de l'hexaphénol **IV-2**

Du fait de la présence de protons labiles uniquement sur la molécule **IV-2**, la seule caractérisation réalisée a été la RMN du carbone, ne montrant qu'un seul et unique signal correspondant au produit attendu.

## Synthèse du CTV

De nombreuses conditions réactionnelles sont décrites pour synthétiser le cyclotrimeratrylène, cependant dans notre cas, seule celle utilisant l'alcool de vératryle **IV-3** en présence d'acide polyphosphorique (PPA) en quantité catalytique a permis d'obtenir le produit attendu **IV-4**. Après l'étape de cyclisation, une déméthylation est réalisée en présence de tribromure de bore comme le montre le Schéma 46 :

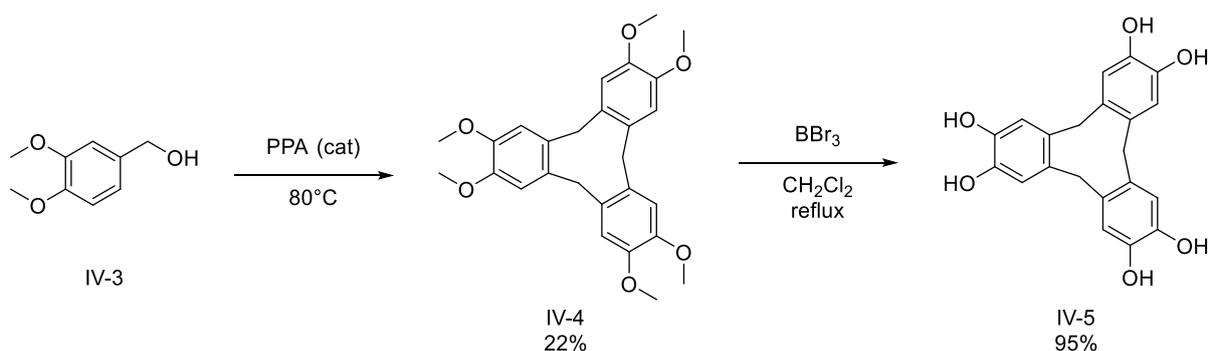


Schéma 46 Synthèse du CTV **IV-5**

Bien que la synthèse soit largement décrite, les rendements de synthèse de l'étape de cyclisation ne sont jamais très bons. Cela peut être expliqué par les réactions de substitution électrophile aromatique (SEAr) mises en jeu dans cette synthèse et par les nombreux sous-produits en résultants (polymérisation et non fermeture du cycle entre autres).

<sup>88</sup> Zubarev, E. R.; Xu, J.; Gibson, J. D.; Sayyad, A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1367-1370.

<sup>89</sup>*Org. Synth.* **1962**, *42*, 66

## Synthèse du CTTV<sup>86</sup>

Contrairement au CTV, la synthèse du cyclotétravératrylène est beaucoup moins décrite. En effet, elle demande des conditions réactionnelles plus maîtrisées que celle de son analogue à trois unités. En conditions acides, le produit le plus stable formé à partir de l'alcool de vératryle **IV-3** est le CTV. C'est pourquoi il faut utiliser la bonne combinaison acide/température/solvant pour synthétiser le CTTV **IV-7**. Les conditions qui nous ont permis d'obtenir le produit attendu sont l'utilisation d'acide trifluoroacétique (TFA) à 0°C dans le dichlorométhane. La seconde étape, *i.e* la déprotection, est réalisée dans les mêmes conditions que pour le CTV **IV-5** comme le montre le Schéma 47 :

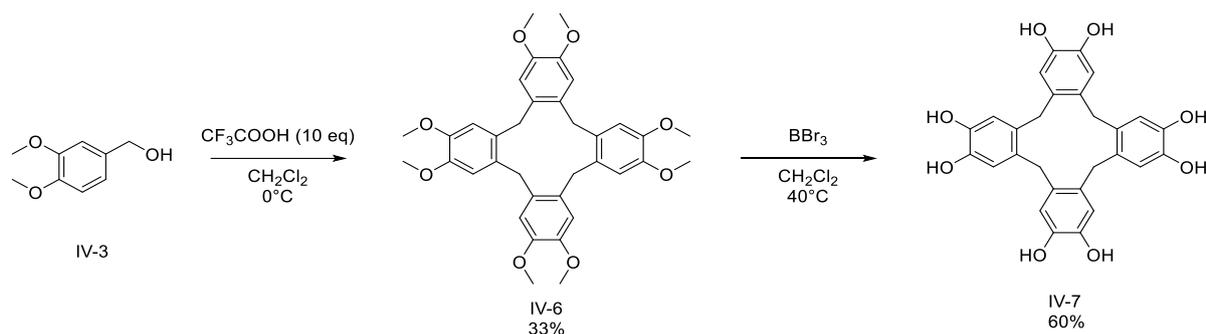


Schéma 47 Synthèse du CTTV **IV-7**

L'étape de cyclisation permet ici d'obtenir le produit voulu avec de meilleurs rendements que la formation du CTV **IV-5**. Ceci peut être expliqué par l'utilisation de conditions plus douces et plus contrôlées (prise en masse limitée due à la plus haute dilution du milieu réactionnelle...).

## Synthèse du 1,3,5-tris(4-catechol)benzène<sup>87</sup>

Dans un premier temps, l'objectif était de synthétiser la molécule **3k** décrite dans la référence 87. Toutefois, nous n'avons pas réussi à reproduire la dernière étape de condensation/cyclisation, de ce fait, nous avons souhaité valoriser l'intermédiaire de synthèse TCB. La synthèse de ce dernier est réalisée en 2 étapes : une première mettant en jeu le 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène **IV-8** avec l'acide 3,4-diméthoxyphénylboronique **IV-9** au travers d'une réaction de Suzuki et la seconde est une déprotection des groupements méthoxy en présence de tribromure de bore, comme le montre le Schéma 48 :

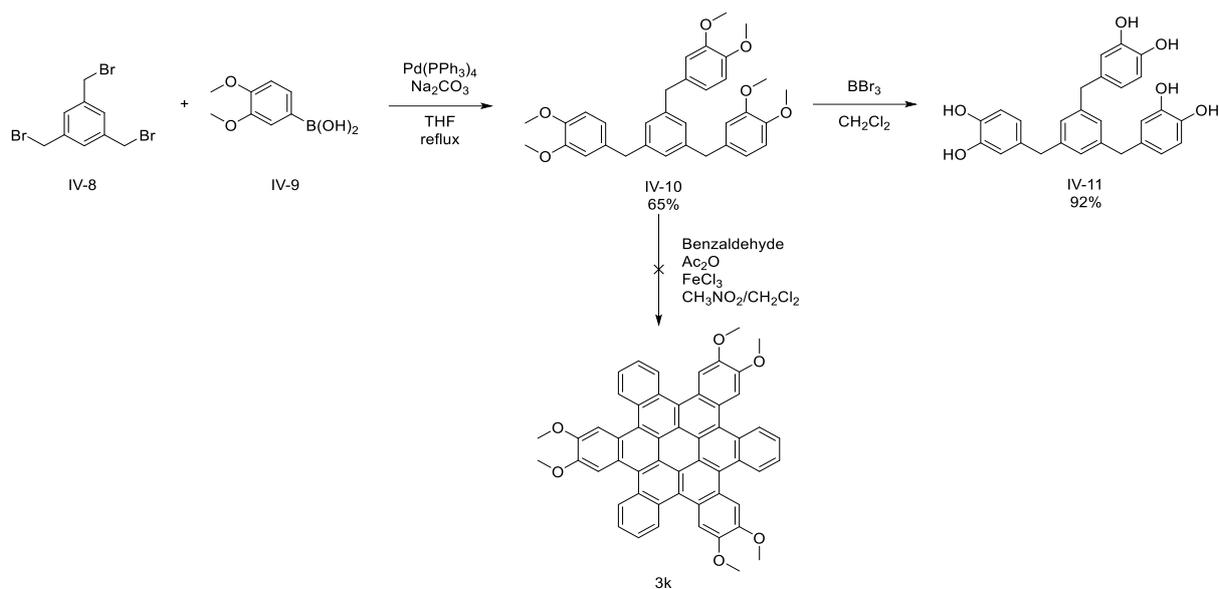


Schéma 48 Synthèse du TCB **IV-11**

Avec les quatre molécules polyaromatiques présentant des sous-structures catéchols synthétisées et les deux commercialement disponibles en main, nous avons ensuite pu les faire réagir avec notre synthon accepteur chiral **Interm-1**.

## Synthèses et structures des composés chiraux

Nous avons mis en réaction le synthon chiral énantio pur **Interm-1** avec le dérivé de catéchol correspondant en conditions basiques dans le DMF. Le nombre d'équivalents a été adapté en fonction du nombre de phénols disponibles. En outre, ci-dessous sont présentées les structures tridimensionnelles de chacune des molécules synthétisées.

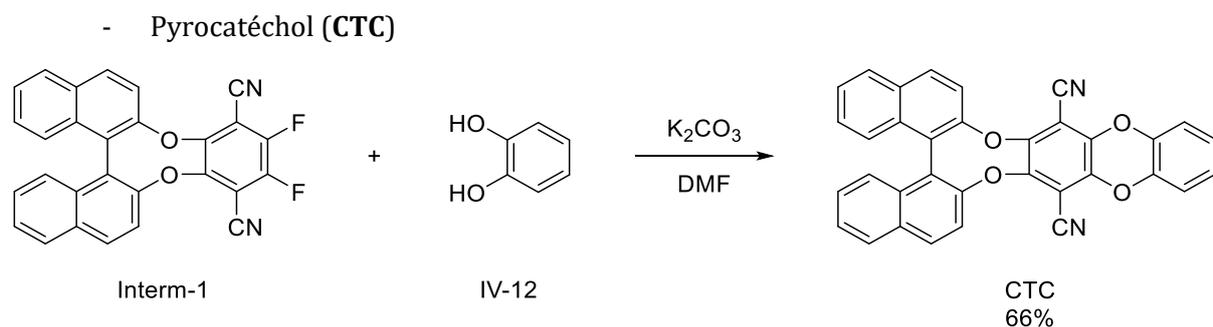


Schéma 49 Synthèse du composé **CTC**

La réaction de  $S_NAr$  présente ici de bons rendements (voir Schéma 49), cependant, une partie du produit de départ chiral a été retrouvé au sein du mélange réactionnel (19% ont été récupérés après purification) bien que la réaction n'évolue plus au court du temps. Nous supposons une dégradation du pyrocatechol **IV-12** (réaction d'oxydo-réduction notamment) dans ces conditions réactionnelles.

Hormis la partie BINOL, la géométrie de la molécule **CTC** est totalement plane comme le montre la Figure 120 :

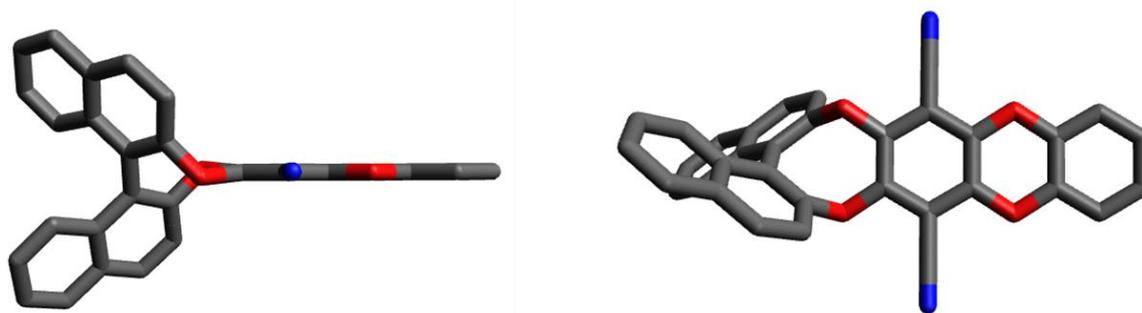


Figure 120 Vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **CTC**<sup>90</sup>

- Hexaphénol (**HXP**)

La synthèse du composé **HXP** se fait via une substitution nucléophile aromatique avec trois équivalents du composé **Interm-1** en présence de **IV-2** et de carbonate de potassium dans le DMF :

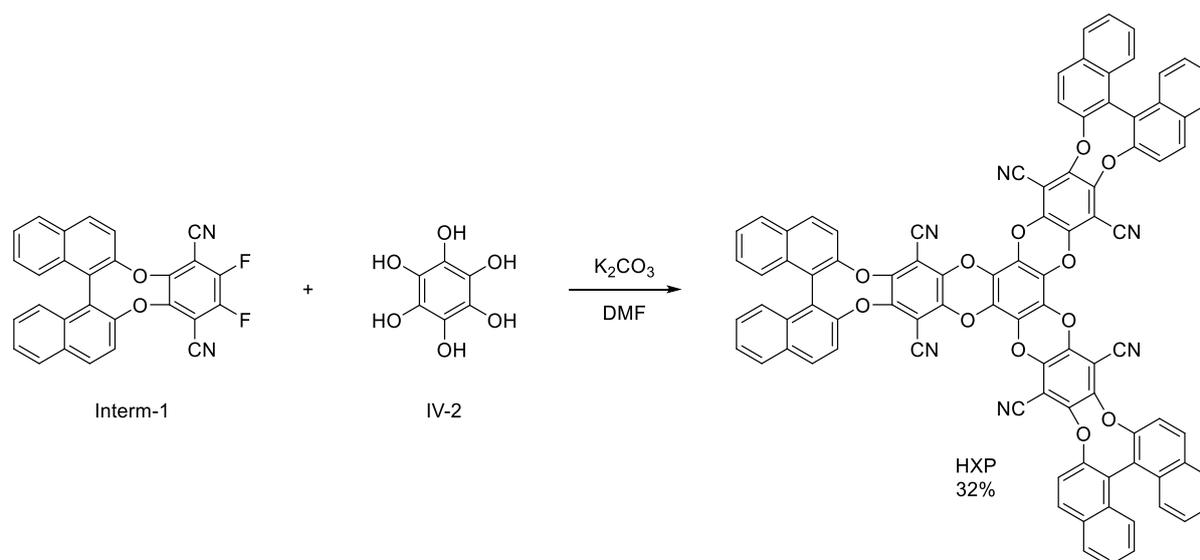


Schéma 50 Synthèse du composé **HXP**

Dans cette synthèse, on remarque également que les rendements obtenus sont moyens. Ici aussi on récupère une large proportion du produit de départ chiral **Interm-1** (42%), nous supposons également que les conditions réactionnelles induisent une dégradation (réaction d'oxydation probablement) de l'hexaphénol **IV-2**.

Cette molécule présente également une géométrie légèrement distordue (si l'on omet les unités chirales). Comme on retrouve une unité chirale à chaque extrémité de la molécule, on obtient une forme d'hélice comme présenté en Figure 121 :

<sup>90</sup>Toutes les molécules présentées ont été optimisées à l'état fondamental avec le logiciel Gaussian. Du fait de la complexité de certaines structures, le choix a été fait d'optimiser uniquement la géométrie avec la base AM1. C'est pourquoi, on peut observer certaines parties des molécules présentant des angles entre le téraphtalonnitrile et le donneur. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de lisibilité.

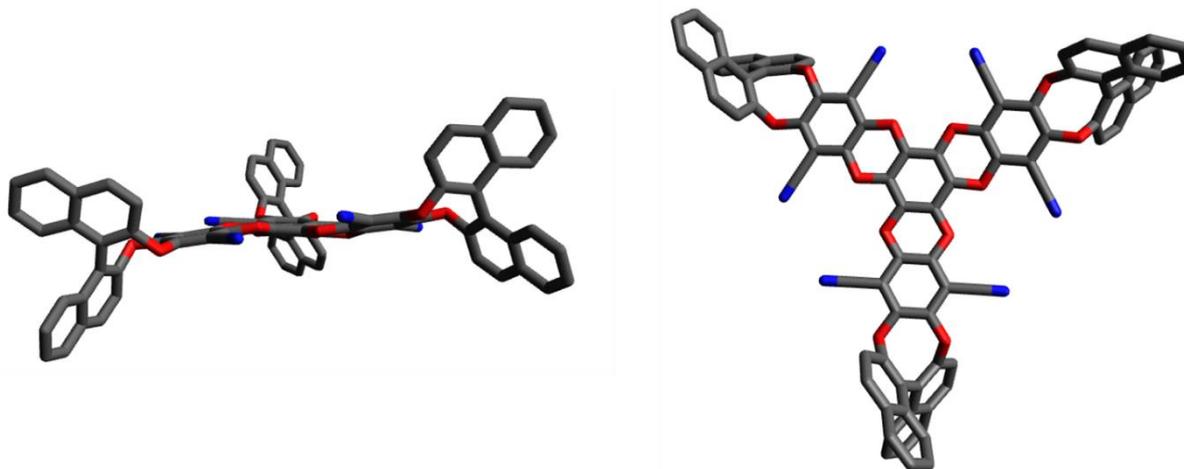


Figure 121 Vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **HXP**

- Hexahydroxytriphénylène (**HTP**)

La synthèse de la molécule **HTP** est similaire à celle du **HXP**, la seule différence se trouve dans l'utilisation du composé **IV-13** comme nucléophile :

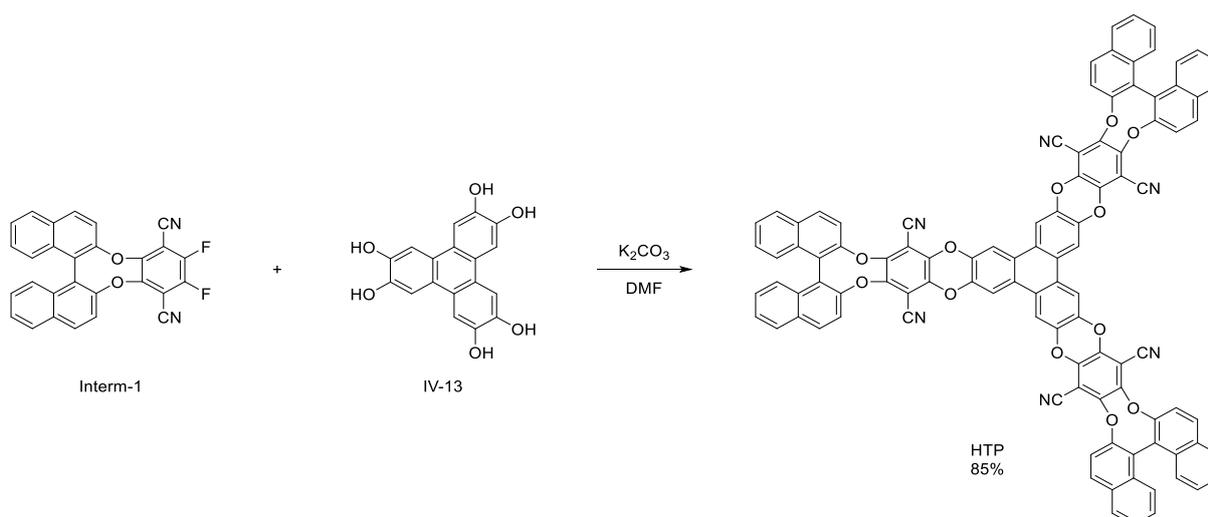


Schéma 51 Synthèse du composé **HTP**

Contrairement aux deux composés précédents, la synthèse du composé **HTP** présente de très bons rendements (voir Schéma 51). La molécule **HTP** est la seule isolable et caractérisable à l'issue de la purification par chromatographie flash, aucun sous-produit n'est observé.

La structure en trois dimensions est proche de son analogue **HXP** avec une forme d'hélice à trois pales présentée en Figure 122 :

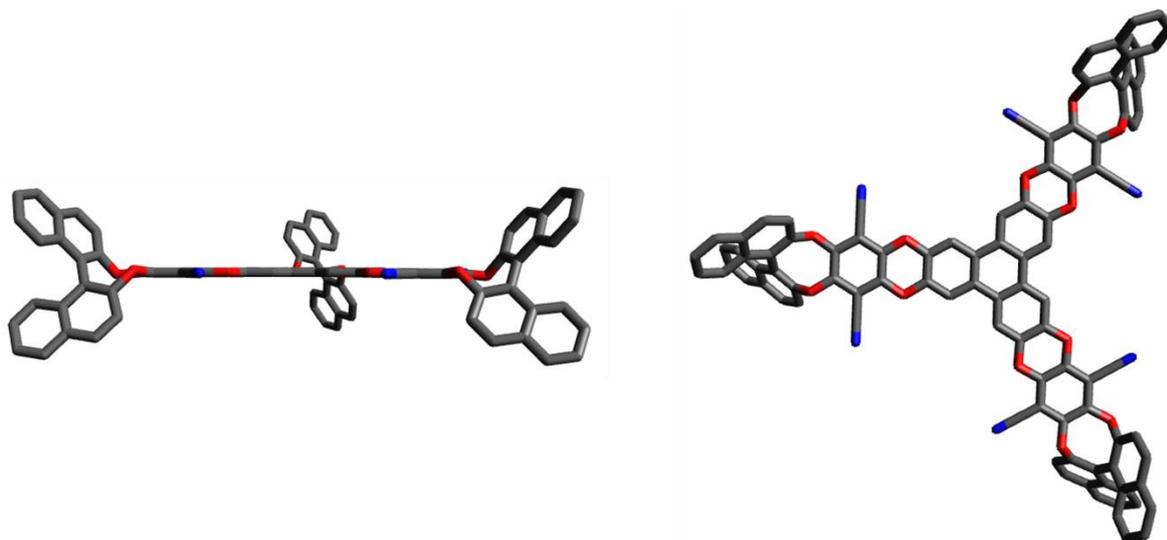


Figure 122 Vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **HTP**

- Cyclotrivératrylène (**CTV**)

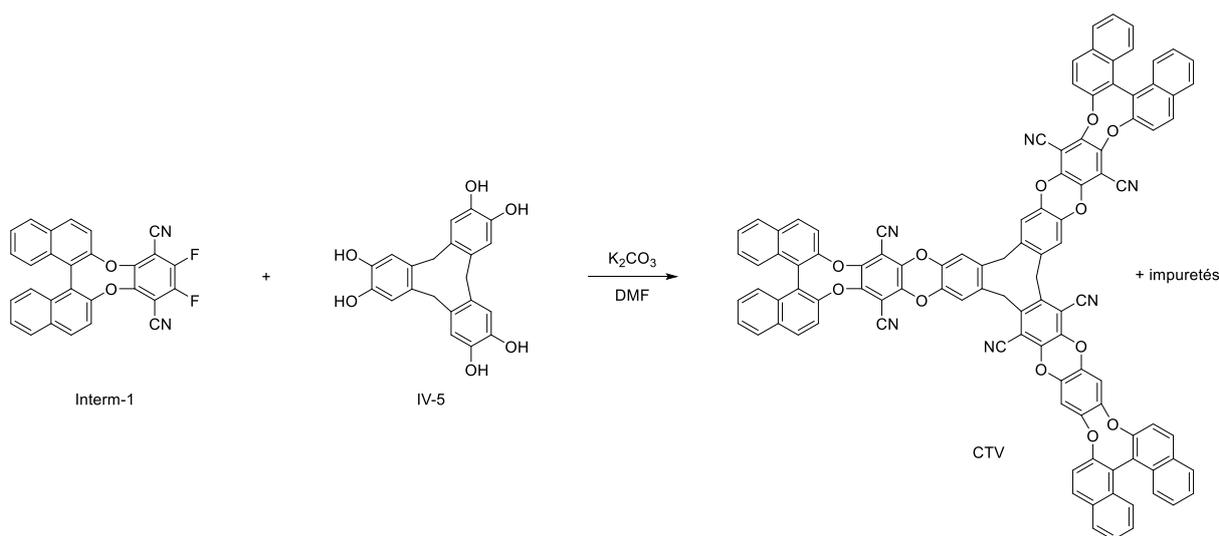
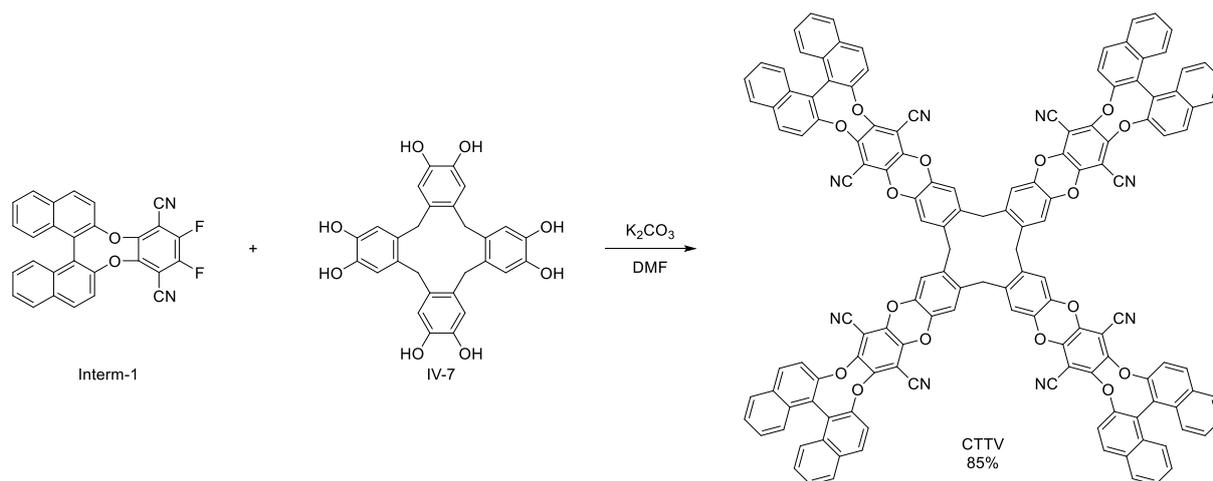


Schéma 52 Synthèse du composé **CTV**

Nous nous sommes heurtés à un problème lors de la synthèse du dérivé **CTV**. En effet, en plus de retrouver une faible proportion du produit de départ **Interm-1** au sein du mélange réactionnel, nous ne sommes pas parvenus à isoler le produit pur (voir Schéma 52). En effet, la RMN du proton présente des impuretés en faible proportion (voir partie expérimentale). Des tentatives de purification par HPLC ont été entreprises, néanmoins, aucune impureté n'est observable dans ces conditions. Dans ce cas, nous supposons que les impuretés proviennent d'un sous-produit minoritaire obtenu lors de la synthèse du cyclotrivératrylène **IV-5**, ou alors par la formation d'un composé où seulement une ou deux unités chirales auraient réagi avec le cyclotrivératrylène **IV-5**. Etant dans l'incapacité d'obtenir un produit pur, nous avons mis ce couple d'énantiomères de côté pour la suite de l'étude.

- Cyclotétravératrylène (**CTTV**)



Pour le **CTTV**, les rendements de synthèse sont plutôt bons (voir Schéma 53). La caractérisation montre des signaux de RMN proton relativement larges indiquant une grande flexibilité du système. Ce résultat était attendu, des travaux antérieurs ayant montré deux conformations stables du cyclotétravératylène **IV-7** : la forme « sofa » et la forme « bateau ».<sup>91</sup> Nos modélisations montrent d'une part une forme « sofa », mais également une forme « bateau » distordue comme le montre la Figure 123 :

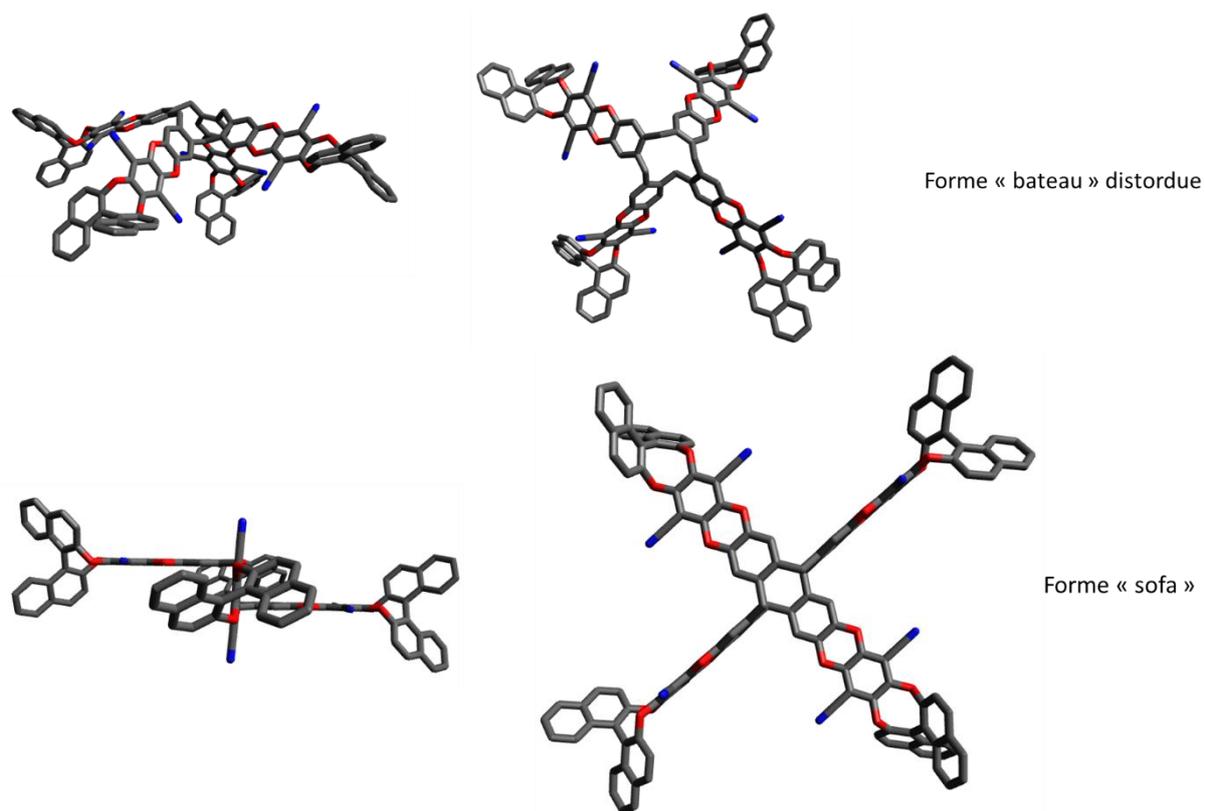


Figure 123 En haut vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **CTTV** en forme « bateau » distordue. En bas vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **CTTV** en forme « sofa »

<sup>91</sup> Wang, D.; Ivanov, M. V.; Mirzaei, S.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5712-5717.

Bien que les formes présentées en Figure 123 représentent des puits de potentiel énergétique de la molécule **CTTV**, il faut garder à l'esprit que cette dernière possède une structure relativement flexible. De plus, comme nous n'avons pas obtenu de cristaux, les structures représentées ci-dessus ne sont pas forcément représentatives de la réalité : on a probablement une structure dynamique qui évolue en permanence entre la forme « sofa » et la forme « bateau » distordue.

- 1,3,5-tris(4-catechol)benzène (**TCB**)

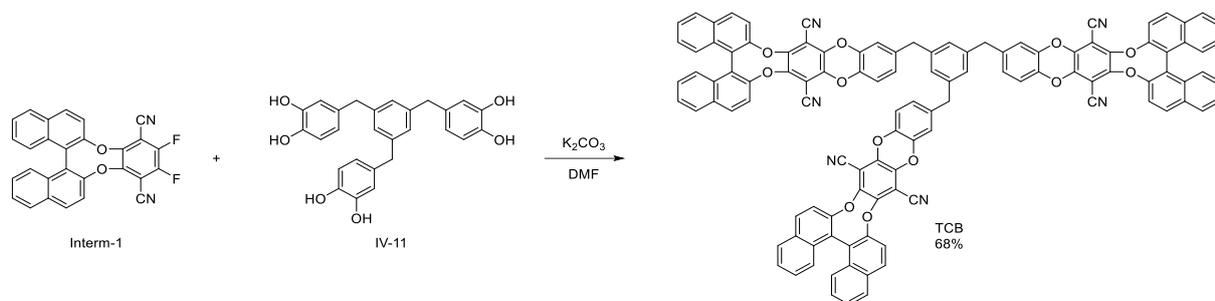


Schéma 54 Synthèse du composé **TCB**

La synthèse du **TCB** présente de bons rendements et permet d'obtenir le produit escompté de manière très majoritaire sans présence de sous-produits ou de dégradation (voir Schéma 54).

Concernant sa structure tridimensionnelle, la présence des groupements méthylènes faisant la liaison entre le cycle central et les groupements catéchols permet une plus grande flexibilité des systèmes donneurs-accepteurs que pour les précédentes molécules. Une structure représentant un minimum d'énergie est proposé en Figure 124 et montre la formation d'une sorte de cavité. Cette dernière est sûrement très dynamique (à cause des mouvements engendrés par les méthylènes) :

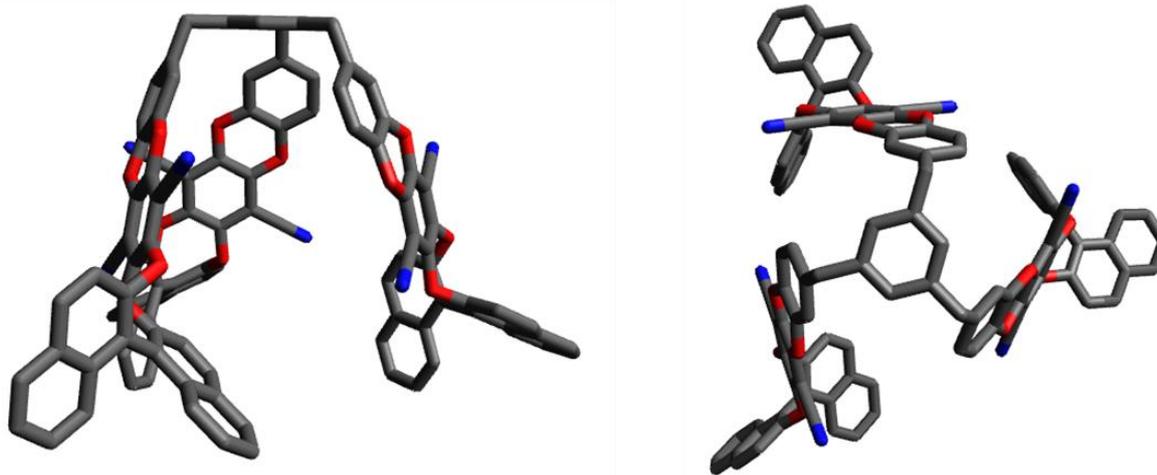


Figure 124 Vue de côté (à gauche) et vue de dessus (à droite) de la molécule **TCB**

La synthèse de ces 5 couples d'énantiomères nous a permis d'étudier de nombreux paramètres :

- l'influence sur les propriétés optiques et chiroptiques du nombre d'unités chirales présentes sur la molécule (1 pour la molécule **CTC**, 3 pour **HXP**, **HTP** et **TCB** et 4 pour **CTTV**),
- l'importance de la géométrie et de flexibilité de la molécule sur ces mêmes propriétés (**TCB** et **CTTV** présentant beaucoup plus de degrés de liberté que les autres molécules),
- également l'étude des interactions  $\pi$  : sont-elles suffisamment fortes pour former des assemblages chiraux et amplifier les propriétés chiroptiques ?

## Etude des propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser à l'absorbance et à la luminescence des produits synthétisés. Nous n'avons toutefois pas étudié les temps de vie de luminescence : il est très peu probable que les molécules présentent des propriétés de fluorescence retardée en raison de leur structure (pas de contrainte géométrique entre le donneur et l'accepteur).

### Absorbance

Dans un premier temps, nous avons mesuré les spectres d'absorbance de toutes les molécules. Pour des raisons de solubilité, les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane :

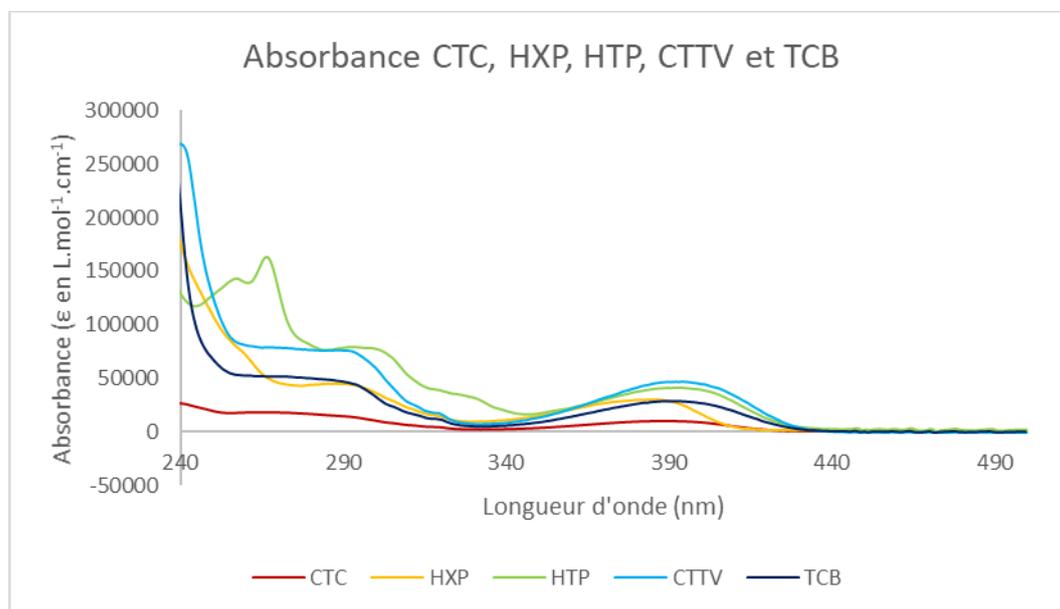


Figure 125 Spectres d'absorbance de tous les composés réalisés dans le dichlorométhane

La Figure 125 permet de visualiser les différences des propriétés d'absorption UV-visible des molécules. Dans un premier temps, on remarque que tous les produits présentent une bande d'absorption attribuable à du transfert de charge, avec un maximum d'absorption variant légèrement en fonction du composé (voir Tableau 28). On constate également que pour tous les composés, l'absorbance commence dans la même gamme de longueur d'onde (vers 430 nm, voir partie expérimentale pour les spectres normalisés). D'autre part, on peut voir que le **CTC**

n'absorbe que très peu comparé aux quatre autres molécules. En effet son coefficient d'absorption molaire n'est que d'environ 10000 au maximum de la bande de transfert de charge. Il augmente pour les composés **HXP** et **TCB**, mais semble atteindre un maximum pour les composés **HTP** et **CTTV**. Il est important de remarquer que les valeurs de coefficient d'absorption molaire pour les composés **HTP**, **CTTV** sont très hautes et comparables à certaines coumarines.<sup>92</sup>

Enfin pour les transitions de plus haute énergie, il est assez complexe de trouver des similitudes entre les composés. De plus, excepté pour le composé **HTP**, les transitions semblent relativement larges et mal définies dans nos conditions de mesures.

Si l'on cherche à regarder l'évolution de l'absorbance en fonction du nombre d'unité « donneur-accepteur » (D-A), on peut voir qu'il n'y a pas vraiment de corrélation directe : les composés possédant 3 unités D-A peuvent avoir un coefficient d'absorption molaire proche ou très différent (comme **HXP** et **TCB** ont des valeurs de  $\epsilon$  similaire au maximum d'absorption mais **HTP** est plus élevé). De plus, pour le **CTTV**, qui comporte 4 unités D-A, l'absorbance est quasiment la même que celle du **HTP**.

Enfin, on peut remarquer que les composés présentant une plus grande flexibilité dans leur structure (**CTTV** et **TCB**) ne présentent pas de modification importante au niveau de leur spectre d'absorbance. En effet, le point commun entre ces composés est que leur coefficient d'absorption molaire forme un plateau entre 290 nm et 260 nm, néanmoins cette caractéristique se retrouve également pour le composé **CTC**, on peut donc supposer que cette zone de longueur d'onde est caractéristique du système unité chirale-accepteur-donneur qui n'est pas conjugué à un autre cycle aromatique.

Composé	$\lambda_{max}$ bande de transfert de charge	$\epsilon$ au $\lambda_{max}$
<b>CTC</b>	388 nm	10097
<b>HXP</b>	380 nm	23597
<b>HTP</b>	395 nm	40959
<b>CTTV</b>	394 nm	47401
<b>TCB</b>	390 nm	29065

Tableau 28 Récapitulatif des propriétés d'absorbance

## Fluorescence

Après avoir étudié les propriétés d'absorbance, nous avons regardé celles de fluorescence. Nous nous attendions à avoir des luminescences assez proches, car les bandes d'absorption de plus basse énergie sont toutes localisées dans la même région (fin de l'UV, début du visible).

<sup>92</sup> Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 290-327.

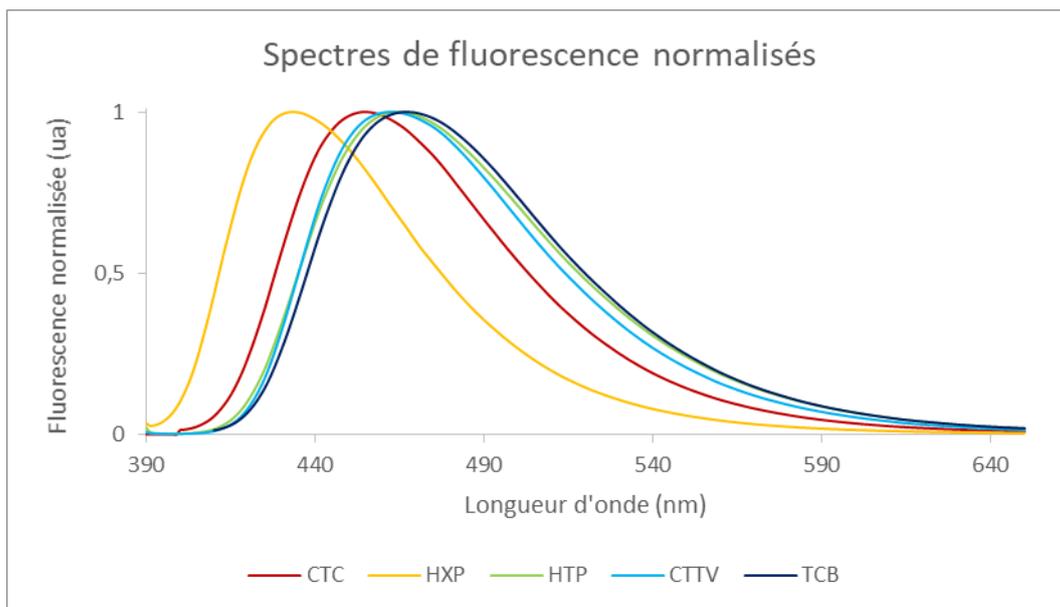


Figure 126 Spectres de fluorescence de tous les composés réalisés dans le dichlorométhane (C = 10 $\mu$ M)

Comme le montre la Figure 126, les spectres de fluorescence sont très similaires : ils émettent tous dans le domaine du visible et plus particulièrement dans le bleu. Il est intéressant de noter que les spectres d'émission des composés **HTP**, **CTTV** et **TCB** sont quasiment superposables. On peut donc en conclure deux informations : l'ajout d'une unité D-A supplémentaire pour le **CTTV** n'influe que très peu sur le spectre d'émission, mais aussi que la mobilité apportée dans les molécules **CTTV** et **TCB** n'engendre pas de modification majeure dans le phénomène de désexcitation radiative pour ces composés.

On note un déplacement hypsochrome venant du dérivé de pyrocatechol comparé aux autres molécules. De la même manière, le composé **HXP** montre lui aussi un déplacement hypsochrome par rapport au **CTC**, plus important que celui présenté précédemment. Comme tous les composés ont leur première bande d'absorption dans la même gamme de longueur d'onde et que le début de cette bande est similaire pour chacun des composés, on peut supposer qu'il y a une stabilisation qui est présente pour les composés **HTP**, **CTTV** et **TCB** à l'état excité. En effet, en regardant les déplacements de Stokes, on se rend compte que la valeur en énergie est globalement la même pour tous les composés sauf **HXP** et **TCB** (voir Tableau 29). On peut donc supposer que l'énergie dissipée sous forme de vibrations est plus faible pour **HXP** comparé aux autres composés. Cela peut venir soit d'une rigidité très importante de la structure ou alors d'un temps de vie très court de l'état excité de cette dernière. Alors que pour le **TCB**, on a d'une part les méthylènes permettent de stabiliser la structure grâce à leur grand degré de liberté, mais également une modification de la conjugaison par rapport aux composés entièrement plans (**CTC**, **HXP** et **HTP**).

Le Tableau 29 permet de voir que tous les composés synthétisés possèdent un bon rendement quantique. En effet la valeur minimale calculée étant de 20% et la maximale de 59%. Il est à noter que, malgré l'utilisation du dichlorométhane, solvant plus polaire que le toluène ou le cyclohexane, on remarque que pour la plupart des composés, les rendements quantiques sont élevés. Par ailleurs, hormis le composé **HXP**, les valeurs déterminées de rendement quantiques sont toutes du même ordre de grandeur, indiquant que, quel que soit la géométrie de la molécule ou le nombre de système donneur-accepteur la composant, les variations de rendement quantiques sont négligeables.

Composé	$\lambda_{em} \text{ max}$ (nm)	Largeur à mi- hauteur (nm)	Déplacement de Stokes (nm)	Déplacement de Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rendement quantique ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
<b>CTC</b>	455	74	67	149254	52
<b>HXP</b>	433	65	53	188679	20
<b>HTP</b>	465	83	70	142857	53
<b>CTTV</b>	462	79	68	147059	59
<b>TCB</b>	467	82	77	129870	57

Tableau 29 Récapitulatif des propriétés d'émission

## Conclusion sur les propriétés photophysiques

L'étude des propriétés photophysiques permet de mettre en avant quelques différences entre les composés. D'une part l'absorbance montre que le nombre de motifs donneur-accepteur n'influe quasiment pas sur la longueur d'onde de la première bande d'absorption (bien que les bandes de plus haute énergie soient différentes), mais il influence l'intensité de cette dernière en augmentant le coefficient d'absorption molaire avec le nombre d'unités D-A. Il est important de noter que cette influence ne suit pas une relation linéaire car plusieurs composés avec trois systèmes D-A ne présentent pas le même coefficient d'absorption molaire au maximum de leur bande de transfert de charge ; de plus le composé **CTTV** (avec quatre synthons D-A) possède quasiment la même valeur de  $\epsilon$  que ses analogues à trois unités D-A (notamment **HTP**). Cela peut être expliqué par la conjugaison globale des systèmes donneurs-accepteurs pour les composés **HXP** et **HTP** ; ces derniers présentent un cœur accepteur entièrement conjugué qui permet d'augmenter le coefficient d'absorption molaire. D'où des valeurs proches entre le **CTTV** et l'**HTP**. De plus, il est important de noter que pour les composés ne présentant pas de conjugaison (**CTTV** et **TCB**), leur coefficient d'absorption molaire est quasiment équivalent à celui du **CTC** multiplié par le nombre de groupement D-A qui composent la molécule.

D'autre part, tous les composés synthétisés présentent une fluorescence à température ambiante dans le domaine du visible et émettent des photons correspondant à une couleur bleue. Seul le composé **HXP** présente une émission qui diffère des autres produits synthétisés : son maximum d'émission est décalé vers l'UV (avec un maximum atteint à 433 nm), son déplacement de Stokes est plus important (en énergie) et son rendement quantique est plus faible que ceux des autres composés. Ces résultats peuvent se traduire par la similarité entre les différentes structures ; néanmoins le composé **HXP** ne semble pas partager entièrement les mêmes caractéristiques. Une hypothèse pouvant être mise en avant est que, dans le cas de **HXP**, le cycle central, qui constitue le motif donneur, est « partagé » entre les trois accepteurs qui lui sont accolés. On peut alors imaginer que la répartition électronique est donc différente envers les trois unités acceptrices, ce qui n'est pas le cas pour les autres composés.

## Propriétés chiroptiques

Après avoir étudié les propriétés photophysiques de tous les composés, nous avons voulu étudier leurs propriétés chiroptiques. Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, mesuré le dichroïsme circulaire pour chacune des paires d'énantiomères, puis nous avons évalué la proportion de lumière circulairement polarisée émise par chacune des molécules synthétisées.

## Dichroïsme circulaire

Les mesures de dichroïsme circulaire se sont avérées plus complexes que prévu. Jusqu'à présent, la plupart des produits présentait un coefficient d'absorption d'une intensité relativement modérée (inférieure à 20000). Pour les composés présentant des valeurs supérieures, la gamme de détection de l'appareil utilisée ne s'est pas avérée adéquate, ce qui nécessite plus de complexité pour acquérir les spectres CD.

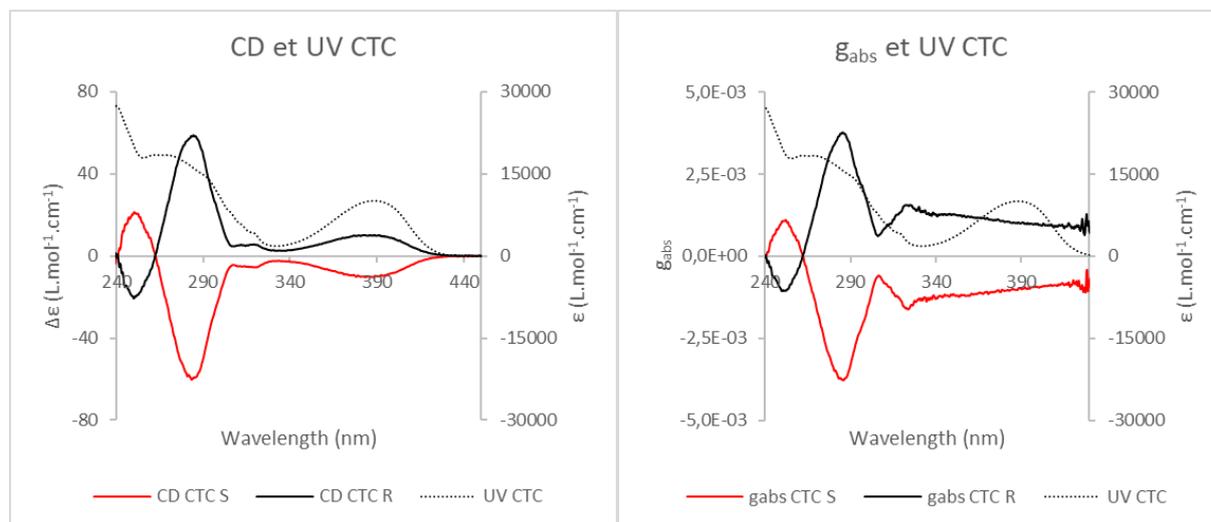


Figure 127 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour le composé **CTC**

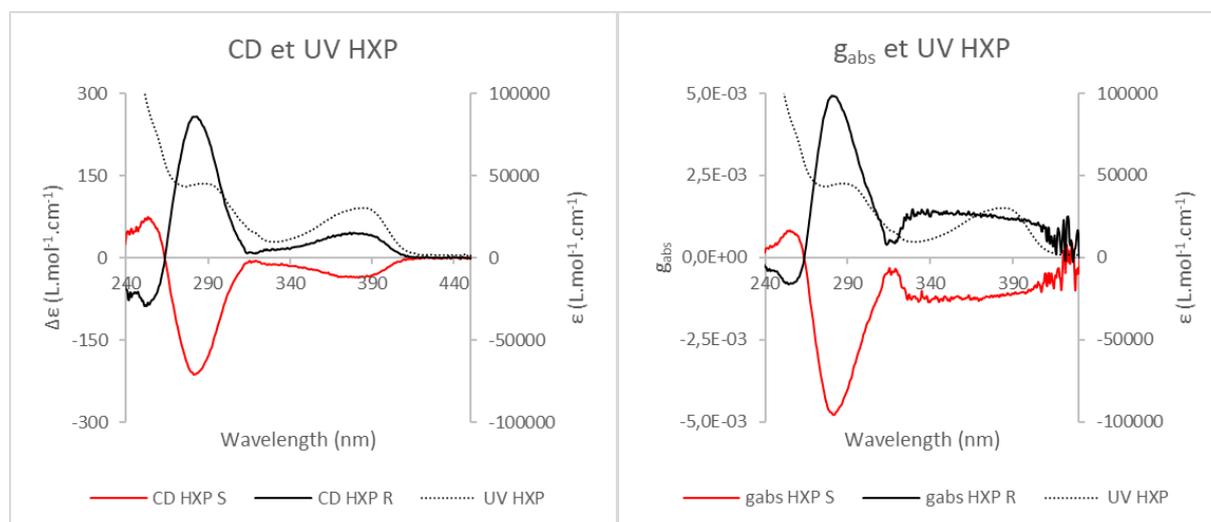


Figure 128 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour le composé **HXP**

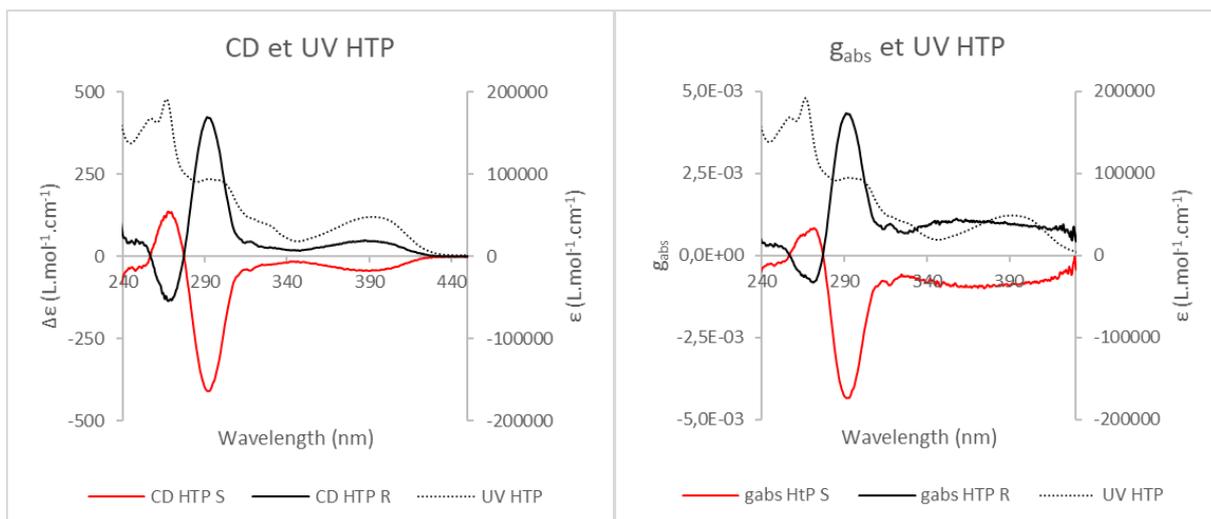


Figure 129 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour le composé **HTP**

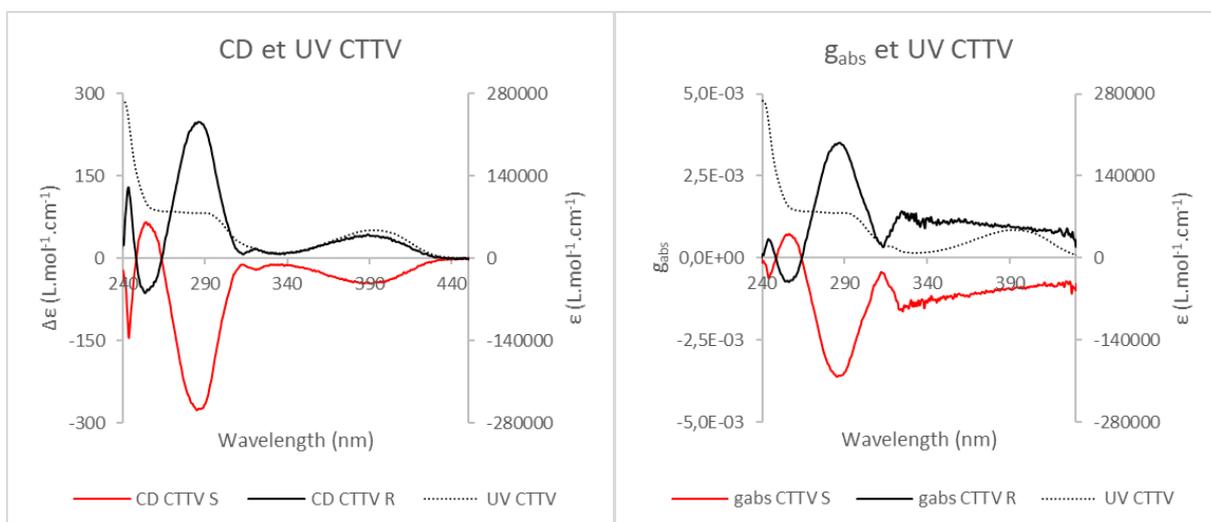


Figure 130 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour le composé **CTTV**

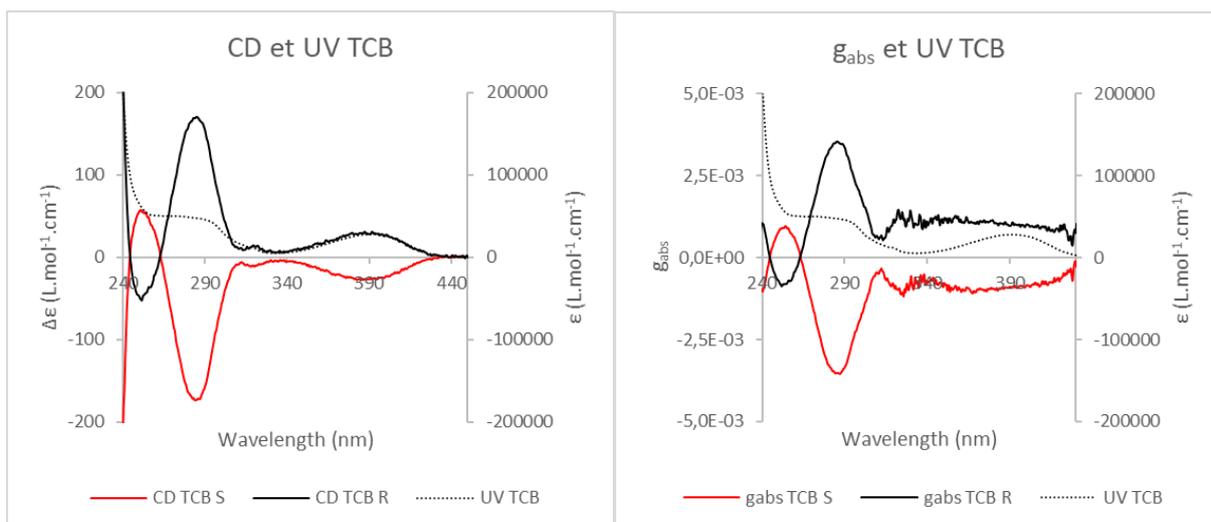


Figure 131 Spectres CD, UV et  $g_{abs}$  pour le composé **TCB**

Pour toutes les molécules on remarque que le signal CD de chaque énantiomère est peu ou prou image miroir par rapport à l'axe des abscisses. On voit également que les signaux émanant des

énantiomères *S* sont négatifs du début de l'absorption jusqu'à 260 nm (et donc positifs pour les énantiomères *R*). On discerne un effet Cotton pour tous les composés au niveau de cette même longueur d'onde, indiquant que les transitions impliquées à cette longueur d'onde sont similaires pour tous les composés (donc associées à l'unité de base Donneur-Accepteur-BINOL présente sur chacune des molécules). De la même manière, on retrouve une transition intense sur les signaux CD pour tous les composés vers 290 nm.

Si l'on prête attention aux valeurs de  $g_{abs}$ , on remarque que, quel que soit le composé, elles suivent les mêmes variations et l'ordre de grandeur atteint aux maximum local correspondant à la première bande d'absorption est toujours le même, soit environ  $1.10^{-3}$  comme le montre le Tableau 30 :

composé	$g_{abs}$
CTC	$ 1,01.10^{-3} $
HXP	$ 1,15.10^{-3} $
HTP	$ 9,08.10^{-4} $
CTTV	$ 9,20.10^{-4} $
TCB	$ 9,53.10^{-4} $

Tableau 30 Valeurs de  $g_{abs}$  mesurées au maximum de la première bande d'absorption

Il est intéressant de mettre en avant le fait que l'augmentation du nombre de groupements chiraux de même nature sur les structures n'augmente pas la proportion de lumière circulairement polarisée absorbée. Le  $g_{abs}$  n'est donc pas une mesure extensive dans ce cas de figure.

On peut alors supposer que la perturbation chirale induite par le BINOL vient apporter les mêmes propriétés chiroptiques aux systèmes Donneur-Accepteur et que ces derniers sont totalement indépendants dans les structures qui en comportent plusieurs. On mesure donc une moyenne des signaux résultant de tous les chromophores d'une même molécule. De plus, on peut en conclure que, à l'état fondamental, l'environnement chiral des molécules est relativement similaire.

L'étude du dichroïsme circulaire montre que l'augmentation du nombre d'unités D-A n'influence pas les valeurs de  $g_{abs}$ .

Toutefois, on remarque que pour le composé **HXP**, la valeur de  $g_{abs}$  est légèrement supérieure à celles des autres molécules. De plus, cette molécule est celle où les différents groupements chiraux sont les plus proches les uns des autres. On peut alors supposer que cette légère augmentation provient d'une sorte d'interaction entre les unités chirales à cause de leur proximité dans l'espace.

## Emission de lumière circulairement polarisée

A l'opposé du dichroïsme circulaire, de légères modifications pouvaient être supposées venant d'un réarrangement des molécules à l'état excité, notamment pour les molécules présentant des degrés de flexibilité plus importants (*i.e* **CTTV** et **TCB**).

Afin d'étudier la potentielle formation d'assemblages chiraux (et peut-être d'excimères), nous avons réalisé les mesures suivantes dans le même solvant, le dichlorométhane, mais à deux concentrations différentes : 1 mM et 10  $\mu$ M. L'objectif était de forcer une agrégation à haute concentration (1 mM) et de comparer les résultats à ceux obtenus en conditions diluées (10  $\mu$ M).

Comme les mesures de CPL sont proportionnelles à l'intensité de lumière récupérée par le détecteur, et donc émise par l'échantillon, les mesures à haute concentration semblent plus

« lissées » que celles diluées. Cela vient du fait que le détecteur collecte plus de photons émanant de l'échantillon à 1 mM que celui à 10  $\mu$ M.

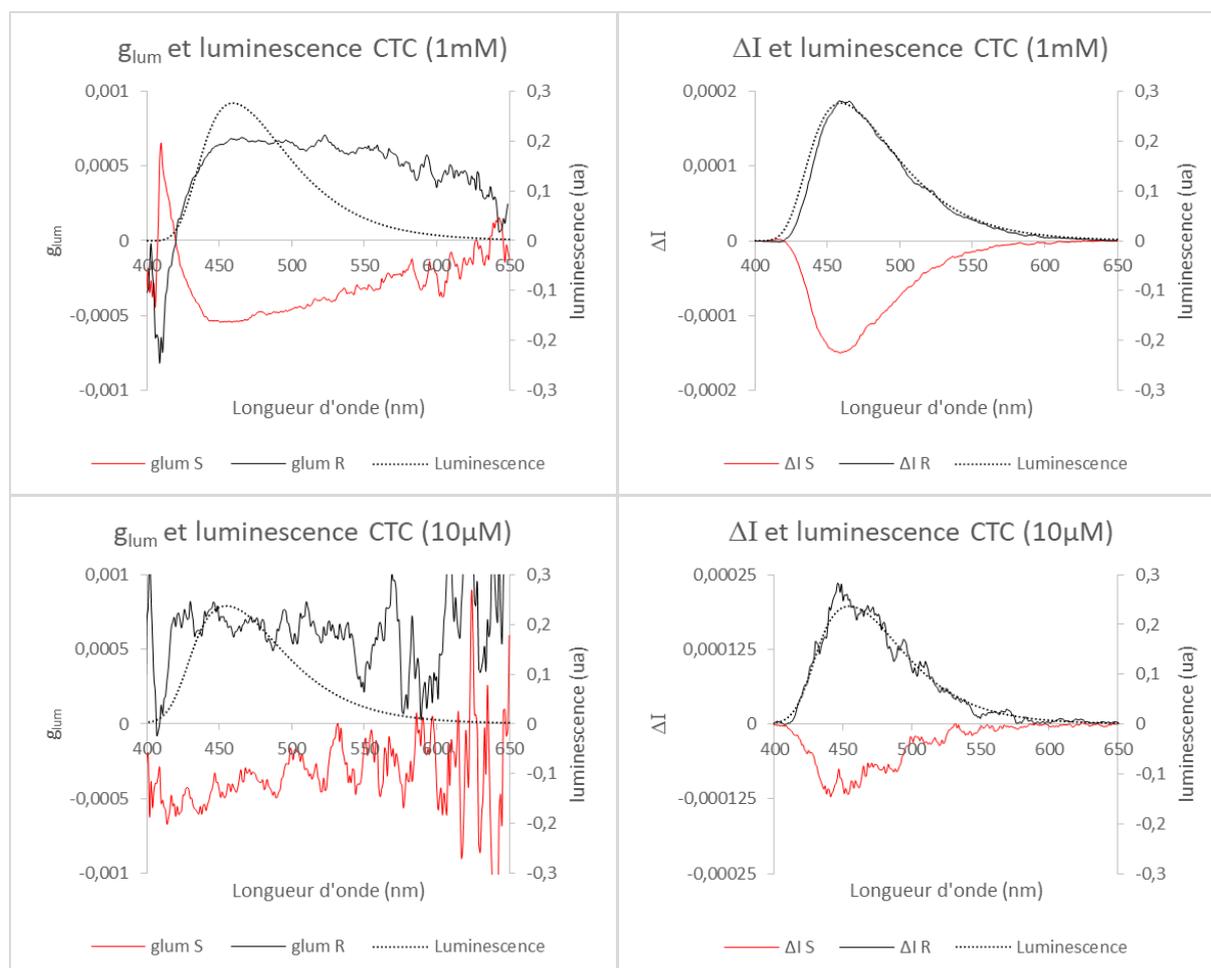


Figure 132 Spectres CPL,  $g_{lum}$  et luminescence du composé CTC à 1 mM (en haut) et 10  $\mu$ M (en bas)

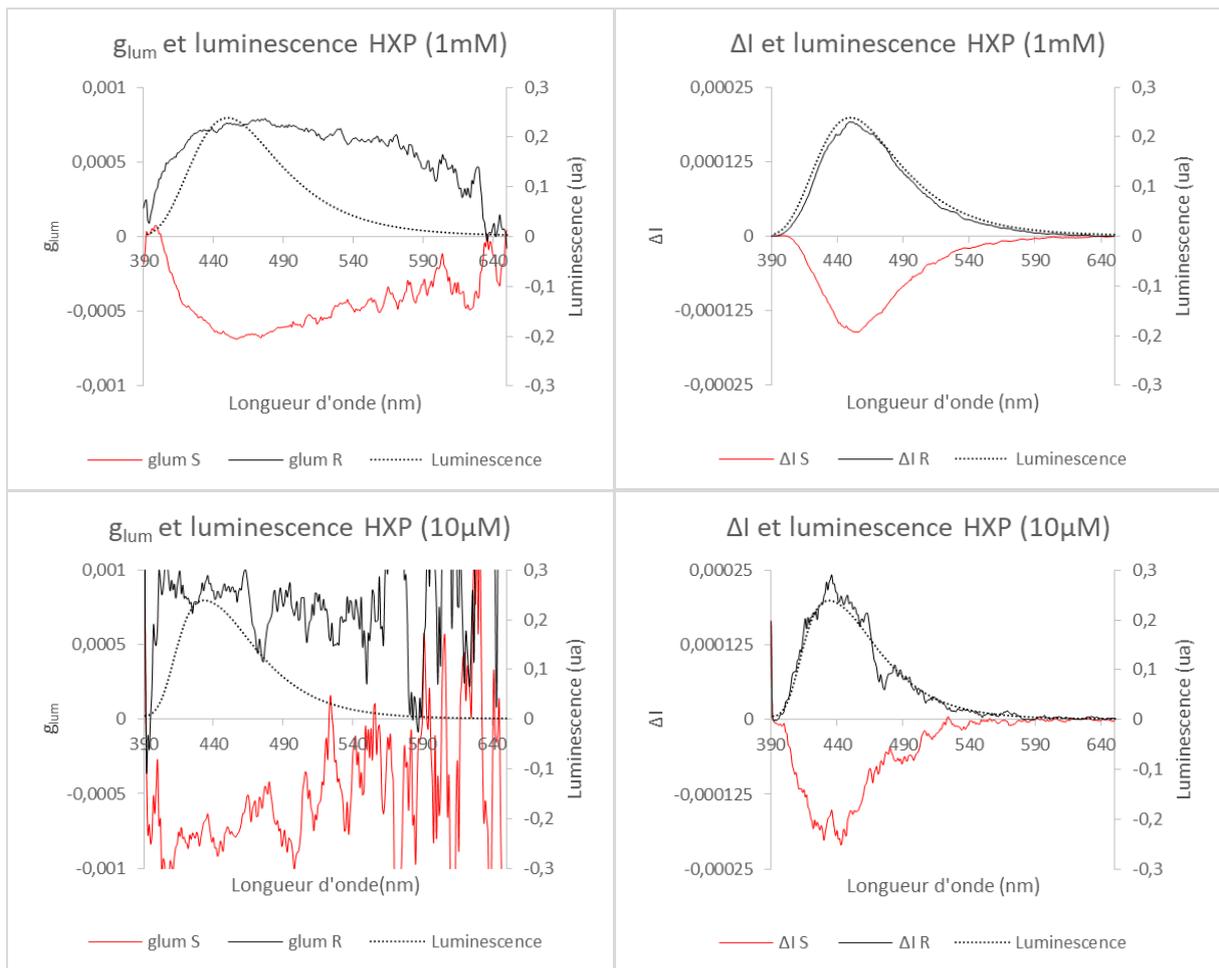


Figure 133 Spectres CPL,  $g_{lum}$  et luminescence du composé HXP à 1 mM (en haut) et 10  $\mu$ M (en bas)

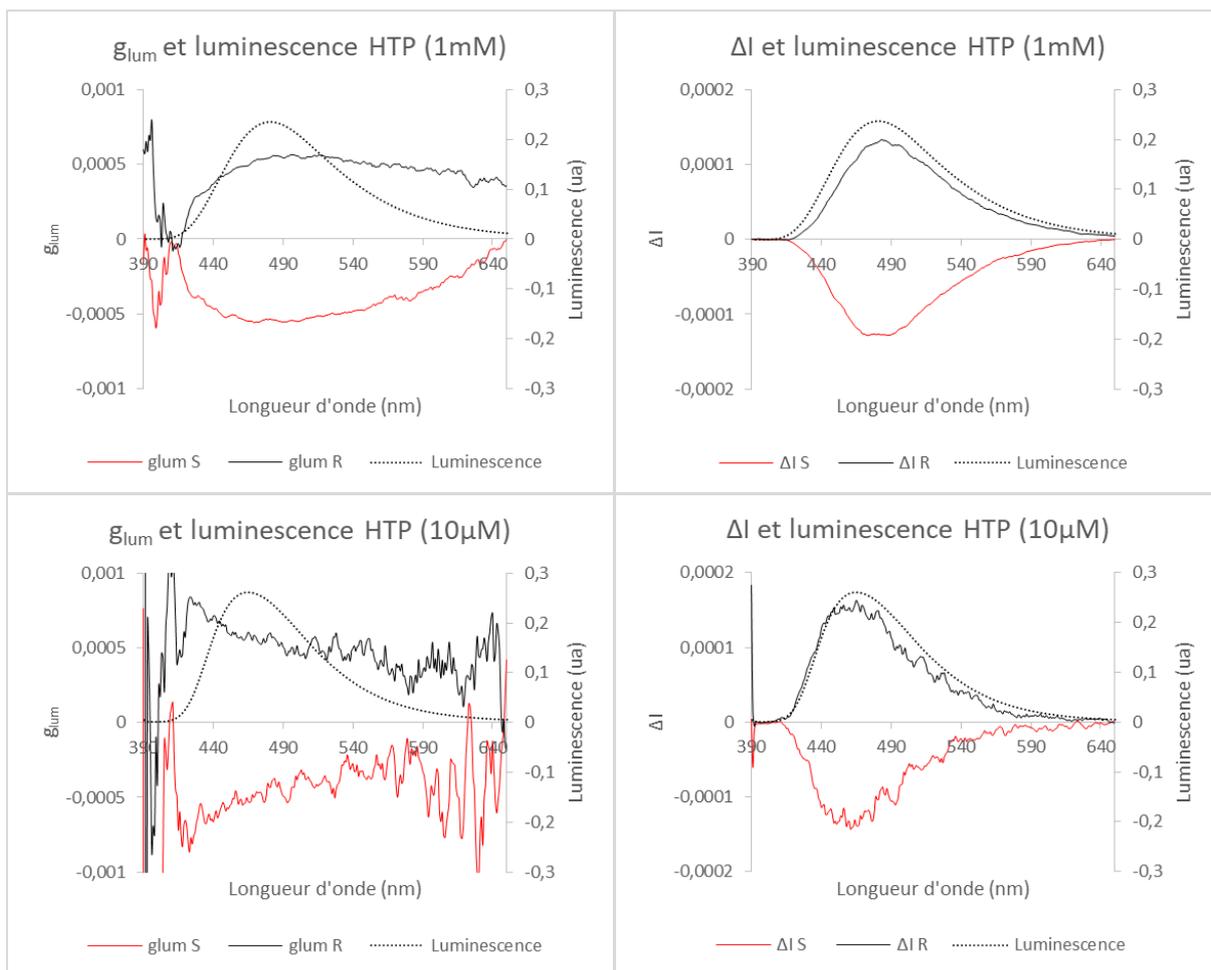


Figure 134 Spectres CPL,  $g_{lum}$  et luminescence du composé **HTP** à 1 mM (en haut) et 10  $\mu$ M (en bas)

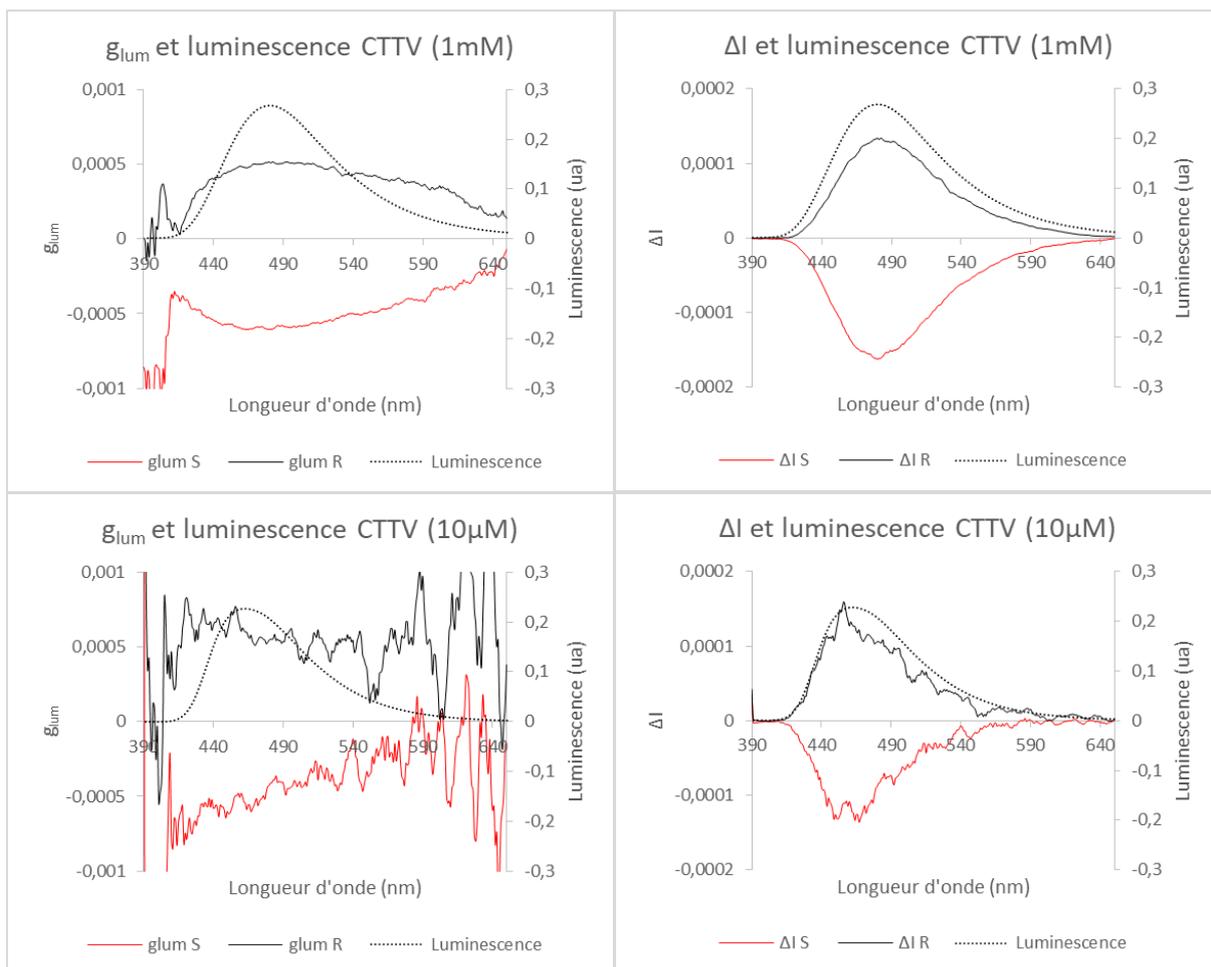


Figure 135 Spectres CPL,  $g_{lum}$  et luminescence du composé CTTV à 1 mM (en haut) et 10 μM (en bas)

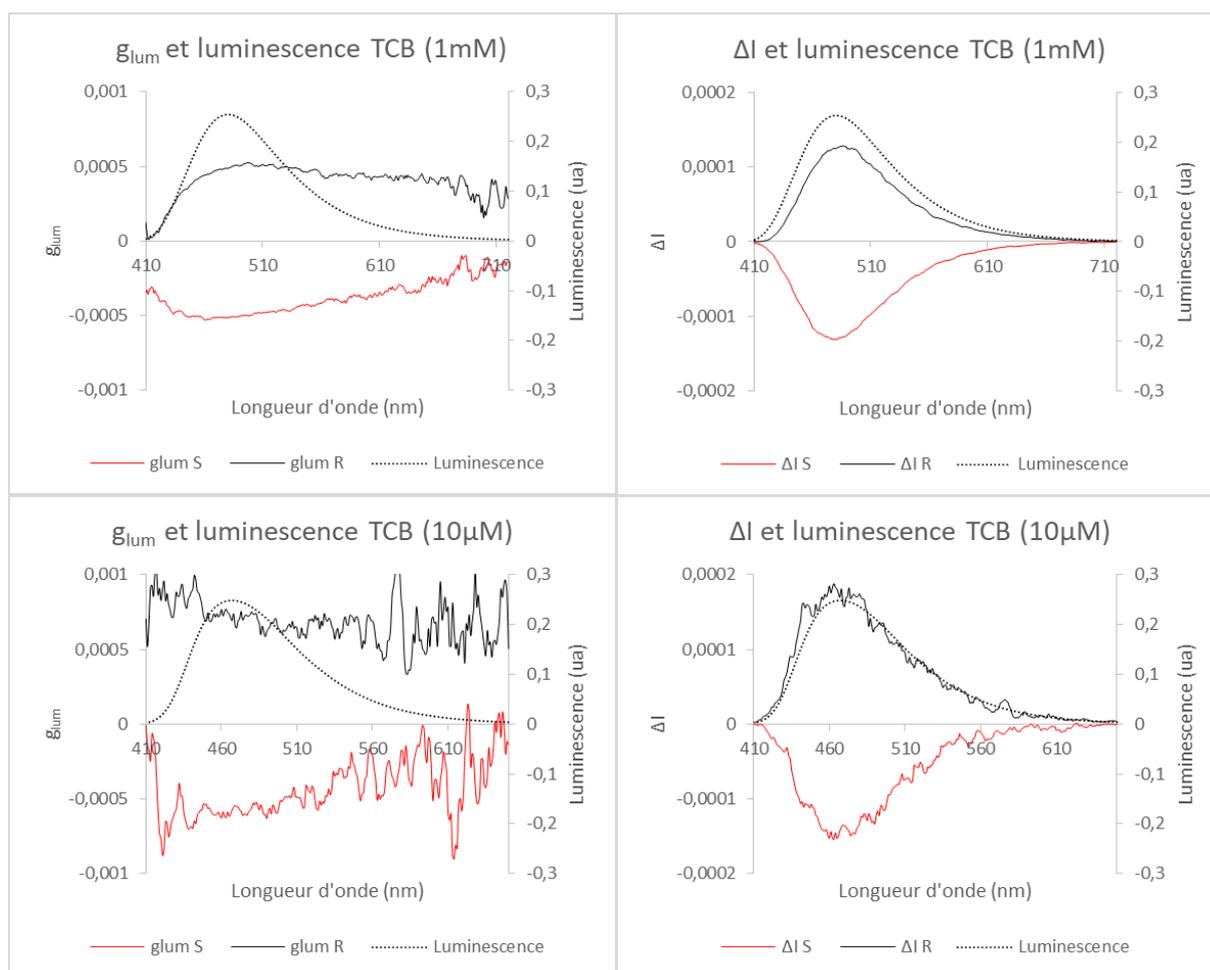


Figure 136 Spectres CPL,  $g_{lum}$  et luminescence du composé TCB à 1 mM (en haut) et 10  $\mu$ M (en bas)

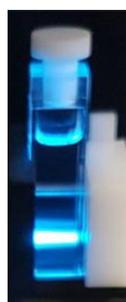
Les Figure 132 à Figure 136 présentent les émissions de lumière circulairement polarisée et les  $g_{lum}$  correspondant pour chacun des composés. Tout d'abord, il convient de remarquer que, pour chaque molécule, et quelle que soit la concentration, on observe d'une part un signal miroir entre chaque énantiomère, et d'autre part que les signaux venant des énantiomères *R* sont positifs (et donc ceux venant des énantiomères *S* sont négatifs). Il n'y a donc pas d'inversion de signe pour entre le  $g_{abs}$  et le  $g_{lum}$  pour les composés d'une même stéréochimie. Cela peut se traduire par une conservation de l'orientation relative entre moments de transitions électriques ( $\mu_e$ ) et magnétiques ( $\mu_m$ ), ce qui peut vouloir dire qu'il n'y a que très peu de réorganisation spatiale à l'état excité.

Il est également important de noter que les variations des  $\Delta I$  (émission de lumière circulairement polarisée) suivent celles de la luminescence en conditions diluées et concentrées, ainsi les faibles variations de  $g_{lum}$  observées proviennent d'artefacts de mesure (contrairement aux molécules de la Famille B présentées dans le premier chapitre).

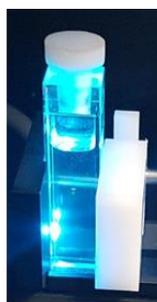
Composé	Concentration	$g_{lum}$ $\lambda_{em} \text{ max}$
CTC	1 mM	$ 6,13.10^{-4} $ 459 nm
	10 $\mu$ M	$ 5,78.10^{-4} $ 455 nm
HXP	1 mM	$ 7,08.10^{-4} $ 450 nm
	10 $\mu$ M	$ 7,96.10^{-4} $ 433 nm
HTP	1mM	$ 5,41.10^{-4} $ 481 nm
	10 $\mu$ M	$ 5,67.10^{-4} $ 465 nm
CTTV	1 mM	$ 5,00.10^{-4} $ 480 nm
	10 $\mu$ M	$ 6,58.10^{-4} $ 466 nm
TCB	1 mM	$ 5,61.10^{-4} $ 480 nm
	10 $\mu$ M	$ 5,75.10^{-4} $ 462 nm

Tableau 31 Mesures de  $g_{lum}$  pour tous les composés

Les mesures de  $g_{lum}$  en solution diluées et concentrées montrent de légères différences (voir Tableau 31). On remarque que pour tous les composés, excepté le **CTC**, les valeurs de  $g_{lum}$  sont plus importantes pour les solutions diluées. Néanmoins, les différences restent de faible intensité (la différence maximum étant de  $|1,58.10^{-4}|$  pour le **CTTV**) et ne sont probablement pas la résultante d'un assemblage chiral. Le faible déplacement bathochrome des spectres de fluorescence observable pour tous les composés en conditions concentrées (voir partie expérimentale) est probablement assimilable à un phénomène de réabsorption. En effet, à forte concentration, le trajet optique de la source excitatrice devient trop faible devant le nombre de molécules en solution, ainsi si le déplacement de Stokes est faible, alors une partie des spectres d'absorption et de fluorescence se chevauchent. Dans le cas où la concentration est importante, l'énergie émise sous forme de lumière par les molécules excitées est alors en partie réabsorbée par les molécules alentours. Une illustration de ce phénomène est visible à l'œil nu et observable sur les photos présentées en Figure 137.



Solution diluée



Solution concentrée

Figure 137 Photos des solutions de TCB sous irradiation UV.

La photo de la solution diluée montre bien l'excitatrice traversant entièrement la solution diluée, alors qu'il pénètre à peine celle concentrée il est entièrement absorbé par les premiers millimètres de solution.

L'étude des propriétés chiroptiques à l'état excité permet également de mettre en avant un phénomène observé à l'état fondamental : les valeurs de  $g_{lum}$  pour le composé **HXP** sont légèrement plus importantes que pour les autres composés. Comme pour le dichroïsme circulaire, on peut supposer que cette différence provient des interactions dues à la proximité entre les unités chirales et le chromophore actif pour cette molécule. Néanmoins, ces valeurs restent du même ordre de grandeur et n'engendrent pas de modifications significatives.

## Conclusion sur les propriétés chiroptiques

L'analyse des propriétés chiroptiques des composés synthétisés dans ce chapitre a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques. En effet, l'étude du dichroïsme circulaire a permis de voir que tous les composés présentent le même type de transitions aux longueurs d'ondes où ils absorbent. De plus des variations similaires sont observables pour tous les composés et localisées aux mêmes longueurs d'onde (effet Cotton, augmentation ou diminution du signal CD). Ces résultats permettent, dans un premier temps, de conclure sur la similarité des environnements chiraux de toutes les molécules à l'état fondamental. En outre, les valeurs de  $g_{abs}$  se situent toutes aux alentours de  $|1.10^{-3}|$  ce qui montre que l'ajout de système chiraux donneurs-accepteurs supplémentaires n'influe pas sur la proportion de lumière circulairement polarisée absorbée. De la même manière, les mesures effectuées sur les molécules présentant des degrés de liberté plus importants ne diffèrent pas de leurs analogues plus rigides.

Les mesures effectuées à l'état d'émission de lumière circulairement polarisée traduisent un comportement similaire des molécules à l'état excité. En effet, on remarque que l'émission de lumière circulairement polarisée suit globalement la luminescence pour chacune des molécules. De ce fait, les valeurs de  $g_{lum}$  calculées sont quasiment constantes sur la gamme de longueur d'onde étudiée pour tous les composés. En outre, ces valeurs sont assez peu dispersées, comprises entre  $|5,67.10^{-4}|$  (pour l'**HTP**) et  $|7,96.10^{-4}|$  (pour l'**HXP**), ce qui reste dans le même ordre de grandeur. On peut donc affirmer que la perturbation chirale est effective pour ce type de motif, mais qu'elle ne se cumule pas. Bien que des molécules présentent plusieurs motifs chiraux D-A, aucune amplification des propriétés chiroptiques n'a été observée. On peut donc supposer que chaque système D-A chiral est indépendant des autres présents sur la molécule, la valeur de  $g_{lum}$  (et également de  $g_{abs}$ ) est donc une moyenne entre tous les sous-systèmes de chacune des molécules. Enfin l'étude à de plus fortes concentrations n'a pas permis de mettre en avant la présence d'assemblages chiraux car les valeurs de  $g_{lum}$  mesurées sont proches de celles en solutions diluées.

A partir de ces résultats, nous avons émis deux hypothèses : soit les interactions faibles (de type interactions- $\pi$ ) ne permettent pas à ces molécules de s'assembler, soit les interactions sont faibles et dynamiques en solution. Des expériences complémentaires ont été réalisées sous forme solide : des échantillons de molécule **HTP** ont été mis en solution dans du dichlorométhane (à forte concentration, 1 mg/ml) puis déposés sur une lame de quartz via spin-coating de manière à recouvrir toute la surface de la lamelle de manière homogène. Néanmoins, l'étude de ces films n'a pas permis de conclure suite à une dégradation sous irradiation UV au cours de la mesure. Des mesures sur d'autres composés (notamment **B1**) ont montré le même type de comportement nous faisant penser que cette dégradation n'était pas molécule-dépendante ; des études sont en cours au laboratoire pour obtenir des films fins plus robustes face à l'irradiation UV.

## Conclusion

En conclusion de ce chapitre, cinq nouveaux couples d'énantiomères basés sur des motifs catéchols multivalents (sauf pour **CTC**) ont été synthétisés. Les structures tridimensionnelles de toutes ces molécules présentent des géométries assez différentes en plus d'une variation du nombre de synthons donneur-accepteurs chiraux. L'étude des propriétés photophysiques révèlent de faibles différences au niveau de la localisation de la première bande d'absorption. Toutefois, les valeurs des coefficients d'absorption molaire augmentent avec le nombre d'entités chirales attachées à chaque molécule, mais aucune corrélation entre le nombre de ces dernières et la valeur du  $\epsilon$  n'est observable. Les cinq couples d'énantiomères sont fluorescents et présentent une émission dans le domaine du visible et centrée dans les longueurs d'ondes associées à la couleur bleue. Les molécules **CTC** et **HXP** voient leurs spectres de fluorescence déplacés de 10 nm et 30 nm respectivement par rapport aux trois autres composés. Les rendements quantiques associés à chacune des molécules sont tous bons, il est toutefois important de remarquer que seul le composé **HXP** présente un rendement quantique plus faible à hauteur de 20%, alors que les autres atteignent tous au minimum 50% (voir Schéma 55).

L'étude des propriétés chiroptiques permet de montrer des comportements similaires pour toutes les molécules à la fois à l'état fondamental et à l'état excité. En effet, le dichroïsme circulaire présente les mêmes variations pour tous les composés, de plus les valeurs de  $g_{abs}$  le long de la gamme de mesure sont quasiment toutes les mêmes indépendamment du composé et notamment au niveau de la bande de transfert de charge. Ces résultats indiquent que la perturbation est effective et équivalente pour toutes les molécules. De ce fait, l'ajout d'unités BINOL-accepteur-donneur n'influe pas sur les propriétés chiroptiques du système à l'état fondamental. De plus la flexibilité de certaines structures (**CTTV** et **TCB**) n'apporte pas de modification.

Les mesures de CPL révèlent elles aussi de faibles différences entre toutes les molécules. Les valeurs de  $g_{lum}$  à la longueur d'onde du maximum d'émission sont du même ordre de grandeur pour toutes les molécules. On remarque aussi que la valeur du facteur de dissymétrie ne change pas de signe entre les mesures de CD et de CPL n'indiquant pas de modifications géométriques importantes des molécules entre l'état fondamental et l'état singulet de plus basse énergie. Tout se passe comme si les différentes parties responsables de l'émission de luminescence de chaque molécule agissaient de manière indépendante d'un point de vue des propriétés chiroptiques. Une des solutions pour pallier ce problème consisterait à rigidifier les structures tout en rapprochant les unités chirales pour maximiser leurs interactions. Enfin, des expériences réalisées à fortes concentrations n'ont pas mis en évidence la présence d'agrégats chiraux pour les molécules synthétisées.

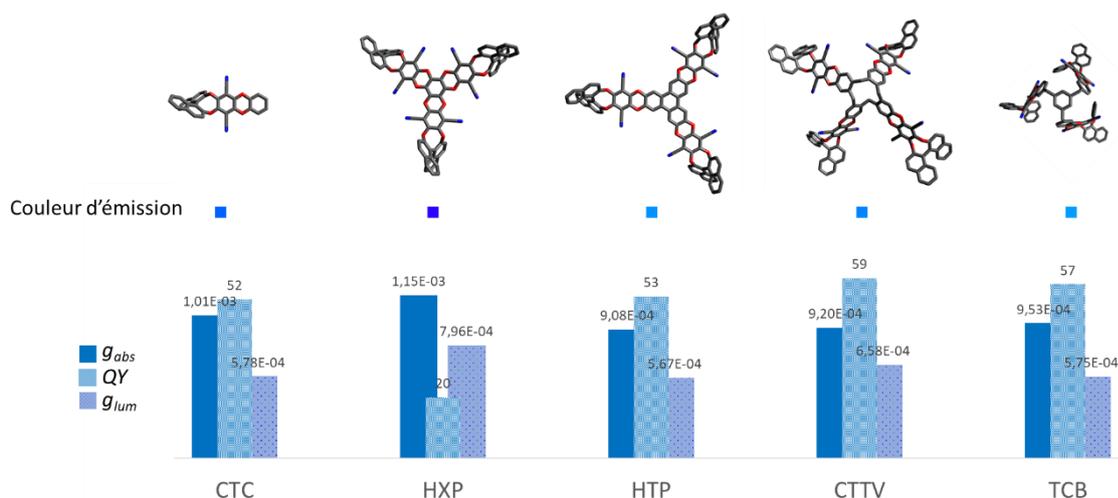


Schéma 55 Représentation des variations du  $g_{abs}$ , du rendement quantique et du  $g_{lum}$  en fonction du composé

A cause de la pandémie liée à la Covid-19, les dernières expériences prévues pour cette série de composé n'ont pas pu être réalisées. L'optimisation de la mise en forme en films fins permettrait de conclure sur l'absence de formation d'agrégats organisés. D'autres mesures, de type SAXS (pour Small Angle X-rays Scattering en anglais) ou WAXS (pour Wide Angle X-rays Scattering en anglais) permettraient également de trancher sur la possible formation de ces agrégats. Il est toutefois à noter que dans les travaux de Percec, dont est en partie inspiré ce chapitre, les agrégats sont formés partiellement grâce aux chaînes grasses latérales chirales. Il est donc possible que la formation d'agrégat nécessite d'une part une structure rigide et des chaînes plus mobiles que nous n'avons pas dans les molécules présentées dans ce chapitre. Outre la formation d'assemblages chiraux, il est possible qu'il y ait formation d'excimères ou d'organisations comparables à ces derniers. En effet, une légère modification de la couleur d'émission du composé **HTP** a pu être observée en fonction de sa forme sous irradiation UV (254 nm) comme présenté en Figure 138. Cette différence peut également provenir du phénomène de mécanochromisme. Toutefois, le matériel disponible dans nos laboratoires ne nous permet pas l'étude de ce genre de propriétés.

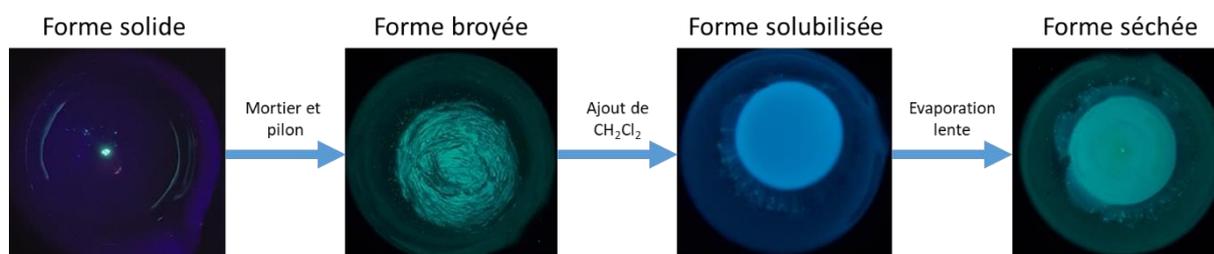


Figure 138 Échantillon de **HTP** sous irradiation UV après avoir subi différentes transformations

D'autres expériences liées au caractère luminescent et chiral de ces couples d'énantiomères sont également à l'étude. Elles consistent en l'utilisation de ces dérivés dans le cadre de transfert d'énergie entre molécules fluorescentes (souvent abrégé FRET pour Förster Resonance Energy Transfer). L'idée principale est d'utiliser nos molécules en tant que source d'excitation d'un autre composé CPL utilisé en plus petite proportion (dopant). L'étude porterait alors sur les variations potentielles de  $g_{lum}$  de cette dernière. Nous émettons l'hypothèse que la dispersion de la molécule dopante dans un environnement composé majoritairement par nos composés (solution, ou matrice solide) pourrait induire une exaltation des propriétés chiroptiques. A ce jour, nous avons synthétisé au laboratoire une molécule candidat (travaux non présentés dans ce manuscrit) utilisable en tant que dopant, mais par manque de temps, ces expériences n'ont pas pu être menées.

# Conclusion générale



Avec le développement et la demande croissante des technologies d'affichage, les OLEDs apparaissent comme une alternative des plus prometteuses afin de subvenir aux futurs besoins. Toutefois pour une application à grande échelle, de nombreux travaux de recherche doivent être mis en œuvre pour répondre aux attentes liées à cette technologie notamment au niveau des molécules émettrices.

Au cours de cette thèse, nous avons pu imaginer, caractériser et, dans certains cas, appliquer de nouvelles molécules électroluminescentes émettrices de lumière circulairement polarisée.

Dans un premier temps, la synthèse et les mesures des activités optiques et chiroptiques de molécules appartenant aux familles B, C' et C ont permis de mettre en évidence la subtilité des designs moléculaires et l'importance de la présence ou l'absence de certains groupements pour les réponses chiroptiques. Toutes les molécules synthétisées présentent des caractéristiques de fluorescence retardée, confirmées de manière théorique. La gamme de couleur couverte par ces composés s'étend du bleu au vert avec des rendements quantiques atteignant presque 50% en film fin. Concernant les activités chiroptiques, la plupart des molécules issues des familles B, C' et C présentent à la fois une réponse CD et CPL, atteignant dans le cas de B1 une valeur de  $g_{lum}$  de  $|2.10^{-3}|$  au maximum de son émission, ce qui reste aujourd'hui la valeur la plus forte pour des synthons basés sur la perturbation chirale. La poursuite de l'étude a mené à l'élaboration de dispositifs OLEDs avec les meilleures molécules-candidates (à savoir B1 pour l'activité chiroptique et C'3 pour le compromis entre son rendement quantique et ses propriétés chirales). Avec l'expertise de nos collaborateurs du CEA-Tech Grenoble, les dispositifs créés sont les premières OLEDs top-emission, une des seules architectures permettant l'application pour des écrans, présentant un  $g_{EL}$  comparable au  $g_{lum}$  mesuré en solution. La fin de cette étude a porté sur l'utilisation d'un autre synthon accepteur dérivé de benzothiadiazole se basant sur le design moléculaire B. Bien que le composé ciblé n'ait pas pu être synthétisé, une autre molécule a montré que l'utilisation d'un espaceur phényle entre le donneur et l'accepteur ne permettait pas de conserver les propriétés d'émission de lumière circulairement polarisée.

Ces travaux de thèse ont aussi permis l'étude des composés diastéréoisomères présentant des propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée. Grâce à la synthèse de trois couples d'énantiomères présentant des relations de diastéréoisoméries, plusieurs différences ont pu être mises en avant sur ces molécules. Bien que les spectres d'absorbance, de luminescence et les temps de vie de fluorescence prompte et retardée soient similaires, on observe une disparité dans les rendements quantiques, ainsi que des modifications beaucoup plus marquées au niveau de la réponse CD et CPL. En effet, en fonction des centres asymétriques, les rendements quantiques peuvent doubler et le  $g_{lum}$  peut être multiplié par un facteur proche de 3. Ces résultats montrent l'importance et l'utilité des composés présentant plusieurs centres chiraux pour des utilisations nécessitant à la fois des rendements quantiques hauts et de fortes valeurs de  $g_{lum}$  (comme par exemple les OLEDs).

La troisième partie de ces travaux a porté sur la synthèse et la caractérisation de switches chiroptiques. L'utilisation de dérivés de la carboline a permis l'obtention de molécules ayant les activités souhaitées. En effet, elles présentent à la fois les caractéristiques d'un switch optique et chiroptique en fonction du pH. D'une part, on voit une extinction du signal de fluorescence après l'ajout d'acide, et on remarque également une modification du spectre d'absorbance du composé. D'autre part, la réponse CPL de la forme basique disparaît avec la fluorescence lorsque le pH diminue, et les transitions impliquées dans la réponse CD ne sont plus les mêmes changeant ainsi les valeurs de cette dernière.

Enfin, le travail effectué durant cette thèse a aussi porté sur l'étude de composés polyaromatiques substitués par plusieurs groupements chiraux. Bien que la formation d'assemblages chiraux ou d'excimères n'ait pas pu être démontrée, de nombreuses caractéristiques ont pu être mise en avant comme l'augmentation du coefficient d'absorption molaire avec la conjugaison et le nombre de systèmes donneurs-accepteurs, la faible modification des rendements quantiques (pour la

plupart des composés), et les faibles changements au niveau des propriétés chiroptiques (notamment le  $g_{abs}$  et le  $g_{lum}$ ).

Ces différents travaux présentent de nombreuses perspectives : d'une part l'étude plus approfondie de la famille B pour comprendre d'où vient la réponse CPL déphasée, mais également l'application de ce même design moléculaire à d'autres accepteurs pour étudier l'influence de ces derniers sur les propriétés optiques et chiroptique. Par ailleurs, il pourrait également être intéressant d'utiliser le design moléculaire C' avec d'autres donneurs afin de couvrir une gamme d'émission plus large comme présenté en Figure 139.

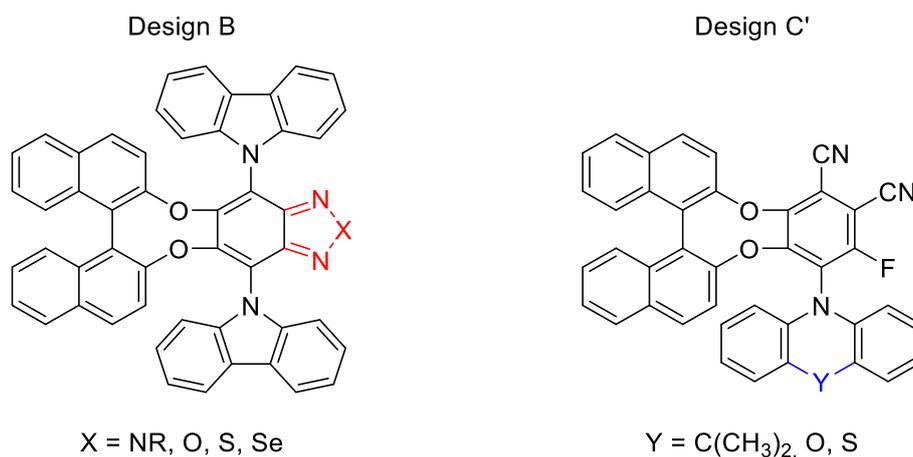


Figure 139 Perspectives pour les designs moléculaires B et C'

L'étude des diastéréoisomères doit être approfondie avec l'utilisation de différentes sources de chiralité planaire ou hélicoïdale. L'objectif étant de voir si l'effet « match » observé avec les atropoisomères est également présent avec d'autres formes de diastéréoisoméris. Des exemples peuvent être envisagés à partir de dérivés de carbazoles comme montrés en Figure 140 :

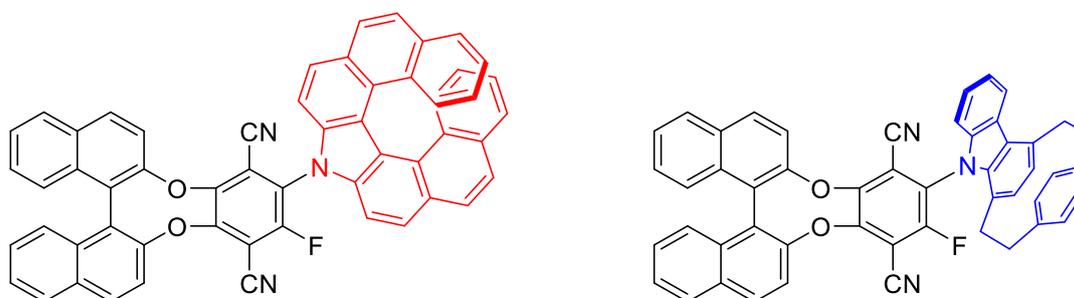


Figure 140 Propositions de structures permettant d'avoir d'autres diastéréoisomères

L'utilisation du design moléculaire de la famille C' pourrait permettre d'obtenir de meilleures réponses chiroptiques pour les switches. Comme évoqué précédemment, les premières mesures de CPL sur la molécule switch-C' sont très encourageantes et montrent une multiplication du  $g_{lum}$  d'un facteur proche de 4.

Enfin les molécules synthétisées dans le dernier chapitre doivent être, d'une part étudiée en films fins dans le but de vérifier la présence d'assemblage (qui pourraient exalter les propriétés optiques et chiroptiques) ; mais elles peuvent aussi être utilisées dans le cadre de transfert d'énergie. Des essais avec d'autres molécules synthétisées au laboratoire montrent un recouvrement important entre les différents spectres (voir Figure 141), ce qui pourrait ouvrir la voie vers des applications de type FRET.

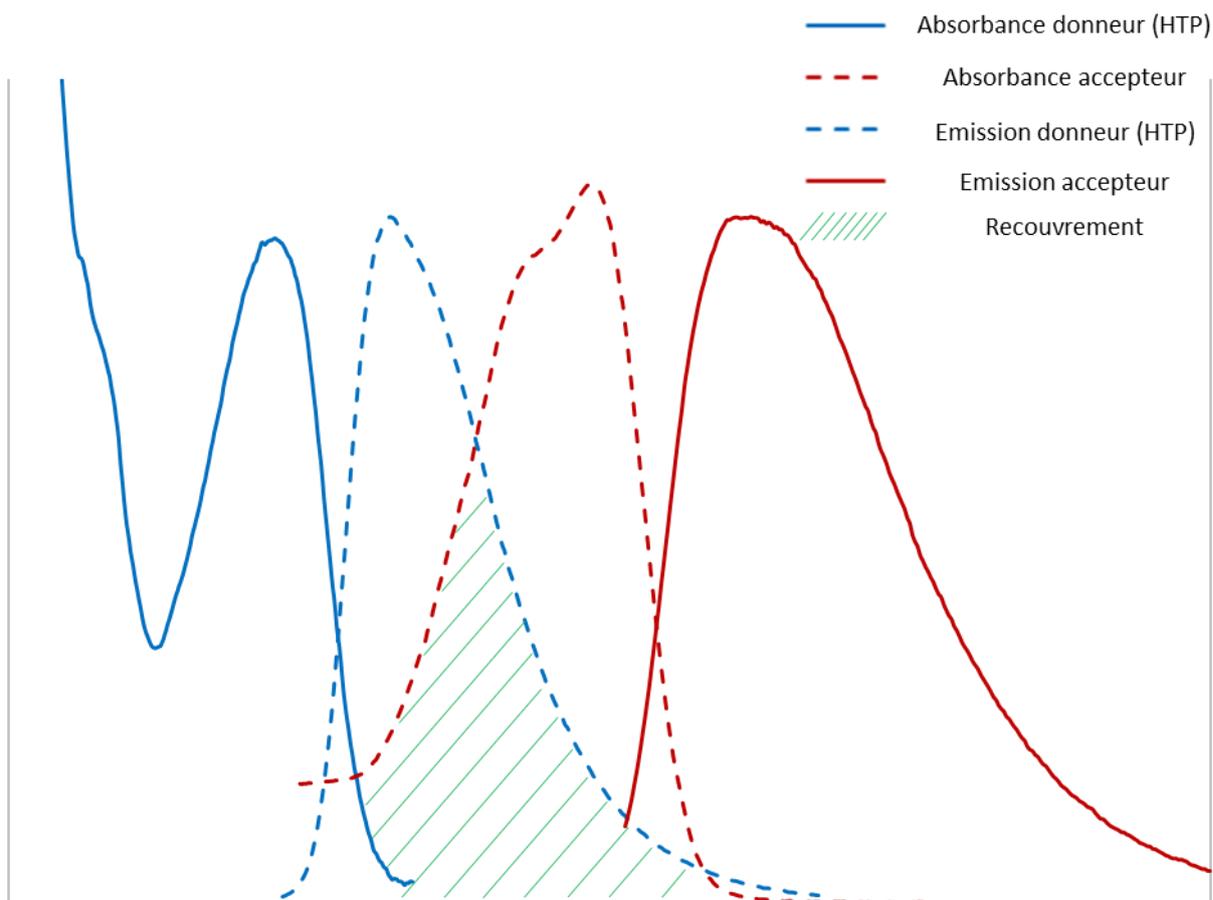


Figure 141 Superposition des spectres d'absorption et d'émission d'un donneur (en bleu, l'HTP) et d'un accepteur (en rouge)



# Partie expérimentale



## General information

### Solvents

Every air or moisture sensitive experiments were carried out under a nitrogen or argon atmosphere in flame dry glassware. Anhydrous solvents were obtained by distillation by the following procedure:

-Tetrahydrofuran: distilled under a nitrogen atmosphere over sodium and benzophenone

-Methylene chloride: distilled under a nitrogen atmosphere over calcium hydride.

Other solvents were used without any other purification.

### Commercial products

All commercial reagents, purchased from Aldrich, Alpha Aesar, TCI and Merck were used without further purification.

### Thin layer chromatography (TLC)

Progress of reactions was monitored by thin layer chromatography on precoated Merck silica gel plates (60F-254). Visualization was accomplished by UV light (254, 312 and 365 nm).

### Flash chromatography

Flash chromatography was performed with Merck silica gel (40-60  $\mu\text{m}$ ) or with a CombiFlash (COMBIFLASH RF, Teledyne Isco) using the appropriate normal phase silica gel columns, eluting with cyclohexane (Cy), ethyl acetate (EA), methylene chloride and toluene (tol) mixtures.

### Nuclear Magnetic resonance (NMR)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz),  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz),  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz) were recorded on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer. Chemical Shifts are reported in parts per million (ppm) downfield from residual solvent peaks and coupling constants are reported as Hertz (Hz). Splitting patterns are designated as singlet (s), doublet (d), triplet (t). Splitting patterns that could not be interpreted or easily visualized are designated as multiplet (m).

### UV spectroscopy

UV-visible spectra were recorded on a Cary 50 or a Cary 400 (Agilent) double-beam spectrometer using a 10 mm path quartz cell.

## Circular dichroism

Circular dichroism (CD) spectra were recorded on a Jasco (model J-815) spectropolarimeter equipped with a Peltier thermostatted cell holder and Xe laser. Data were recorded at 20°C using a 1mm\*1cm cell. The obtained signals were processed by subtracting solvent and cell contribution.

## Fluorescence and lifetime decay measurement

Emission spectra were measured on a Fluoromax-3 (Horiba) spectrofluorimeter or Fluoromax-4 (Horiba) or Fluorolog (Horiba). A right-angle configuration was used. Optical density of the samples was checked to be less than 0.1 to avoid reabsorption artifacts.

The fluorescence decay curves in the ns regime were obtained by the time-correlated single-photon counting (TCSPC) method with a femtosecond laser excitation composed of a Titanium Sapphire laser (Tsunami, Spectra-Physics) pumped by a doubled Nd:YVO<sub>4</sub> laser (Millennia Xs, Spectra-Physics). Light pulses at 990 nm from the oscillator were selected by an acousto-optic crystal at a repetition rate of 4 MHz, and then tripled at 330nm by non-linear crystals. Fluorescence photons were detected at 90° through a monochromator and a polarizer at magic angle by means of a Hamamatsu MCP R3809U photomultiplier, connected to a SPC-630 TCSPC module from Becker & Hickl. The instrumental response function was recorded before each decay measurement with a fwhm (full width at half-maximum) of ~25 ps. The fluorescence data were analyzed using the Globals software package developed at the Laboratory for Fluorescence Dynamics at the University of Illinois at Urbana-Champaign, which includes reconvolution analysis and global non-linear least-squares minimization method. The  $\mu$ s fluorescence decay curves were obtained using an Edinburgh instrument LP920 laser flash photolysis spectrometer combined with an Nd:YAG laser (Continuum) tripled at 355 nm via non-linear crystals. This third harmonic is optimized to pump an OPO that can generate 425 nm signal. The Fluorescence photons were detected at 90° through a long pass filter and a monochromator by means of a Hamamatsu R928 photomultiplier. The Levenberg-Marquardt algorithm was used for non-linear least square fit (tail fit) as implemented in the L900 software (Edinburgh instrument). In order to estimate the quality of the fit, the weighted residuals were calculated.

## Circularly polarized luminescence

The circularly polarized luminescence (CPL) measurements were performed using a commercialized instrument JASCO CPL-300 at room temperature in 10\*10mm cell. Beforehand, concentration of solutions was adjust to reach an optical density around 0.2 on a UV-CARY 50. Excitation wavelength and instrument parameters were adapted for every sample. Data pitch was set at 1 nm and spectra displayed are mean values of a minimum of 10 accumulations.

Circularly polarized luminescence (CPL) measurements of thin layer of pure compound and circularly polarized electroluminescence of OLEDs were performed using a home-built (with the help of the JASCO company) CPL spectrofluoropolarimeter. The thin layer samples were excited using a 90° geometry with a Xenon ozone-free lamp 150 W LS. The parameters were: emission bandwidth ~ 1.0 nm, integration time = 4 sec, scan-speed = 50 nm/min, accumulations = 10.

## Cyclic voltammetry

Electrochemical measurements were performed with a potentiostat-galvanostat AutoLab PGSTAT 302N controlled by resident General Purpose Electrochemical System (GPES 4.9)

software using a conventional single-compartment three-electrode cell. The working and auxiliary electrodes were platinum electrodes and the reference electrode was the saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte was 0.2 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and solutions were purged with argon before the measurements. The scan rate was 200 mV/s. All potentials are given relative to SCE.

## Computational methods

### *Preliminary remarks*

TD-DFT with non-hybrid exchange-correlation functionals generally underestimate excitation energies, particularly for charge-transfer states. Charge-transfer excitation energies are generally improved with hybrid functionals and also with range-separated functionals that separate the exchange term of the DFT functional into long- and short-range contributions.<sup>93</sup> To model the TADF process properly, the geometry of the systems needs to be relaxed for all relevant electronic states. Even TD-DFT is a very tractable method for large molecules, their computational cost with range separated functionals still prevents excited states geometry optimization of our largest systems. Accordingly, we have chosen to optimize the geometries of S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> and T<sub>1</sub> states and to evaluate the  $\Delta E_{ST}$  term with a hybrid functional and to calculate the optical properties with a range-separated functionals.

### *Geometry optimization*

The geometries of the most stable conformers were optimized using density functional theory (DFT) with the ORCA 4 program<sup>94</sup> along with the resolution of identity approximation.<sup>95</sup> It speeds up calculation of the Coulomb term for large systems. The PBE0 functional was considered corrected by the empirical dispersion term (D3) proposed by Grimme et al.<sup>96</sup> with a finite damping as introduced by Becke and Johnson (BJ-damping) to account for the London dispersion energy.<sup>97</sup> The addition of the BJ-damping provides better results for non-bonded distances and more clear effects of intramolecular dispersion. The split valence plus polarization triple- (def2-TZVP) basis set was used.<sup>98</sup> Same methods and approximations were applied to optimize the geometries of the excited states S<sub>1</sub> and T<sub>1</sub> starting from S<sub>0</sub> geometry.

### *Post-process, analysis and visualization of results from ORCA*

All calculations (including spectra and excited states properties) were analyzed by using Multiwfn (development version 3.7) software<sup>99</sup> and visualized by using the VMD 1.9.4 software.<sup>100</sup>

### *Visual study of non-covalent interaction*

C. Lefevre et al.<sup>101</sup> proposed a very useful way of studying inter-fragment and intra-fragment interactions, named Independent Gradient Model (IGM). The IGM method was used, as

---

<sup>93</sup> T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 51.

<sup>94</sup> F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2018**, 8, e1327.

<sup>95</sup> O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 213, 514.

<sup>96</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 154104.

<sup>97</sup> S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32, 1456.

<sup>98</sup> F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3297.

<sup>99</sup> T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, 580.

<sup>100</sup> W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics*, **1996**, 14, 33.

<sup>101</sup> C. Lefebvre, G. Rubez, H. Khartabil, J.-C. Boisson, J. Contreras-García, E. Hénon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 17928.

implemented in Multiwfn, to characterize the interaction region and interaction type in the molecules studied in this work.

#### *Excited states*

The theoretical electronic absorption spectra and CD spectra were calculated on the optimized ground-state geometry using time-dependent DFT (TD-DFT) with the CAM-B3LYP range-separated functional and def2-TZVP basis set (ORCA 4). It is now well established that range-separated functionals like CAM-B3LYP are mandatory to predict the photophysical properties of molecules.<sup>93</sup> To get spectra from calculations that can be compared with the experiments we applied a Gaussian broadening function over the single oscillator or rotational strength calculated values, we included an energy correction and only subsequently we converted the spectra to nm. In a final step, we performed a scaling of the calculated intensities for a better similarity with experimental spectra.

# Chapitre I

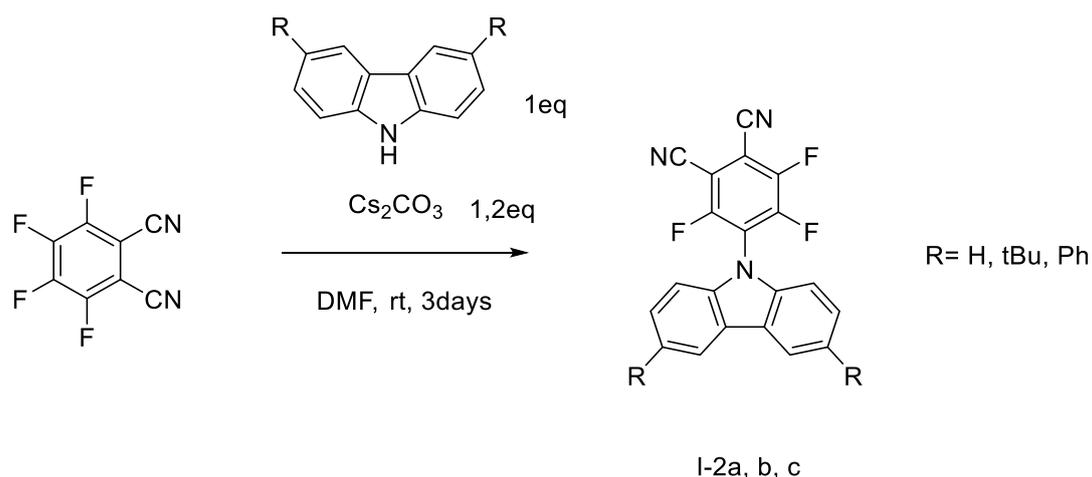
## Drop-casting procedure:

50  $\mu\text{L}$  of TADF compound solution (1 mg/mL in methylene chloride) is poured into a solution of PMMA (50 mg of PMMA into 0.5 mL of methylene chloride). The solution is then dropped onto a quartz slide. The solvent is let evaporated one night under a saturated atmosphere of methylene chloride.

## AIEE measurements

Every AIE experiment were performed as follow : stock-solutions of each compounds in distilled THF were prepared at  $C=10^{-3}$  M. Diluted solution were then prepared at  $C=10^{-5}$  M with a mixture THF/water, the fraction of water in volume is annotated  $f_w$ . Every emission spectra were recorded with  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  cuvette in the same conditions (excitation wavelength, slits size, range of emission) depending on the compound.

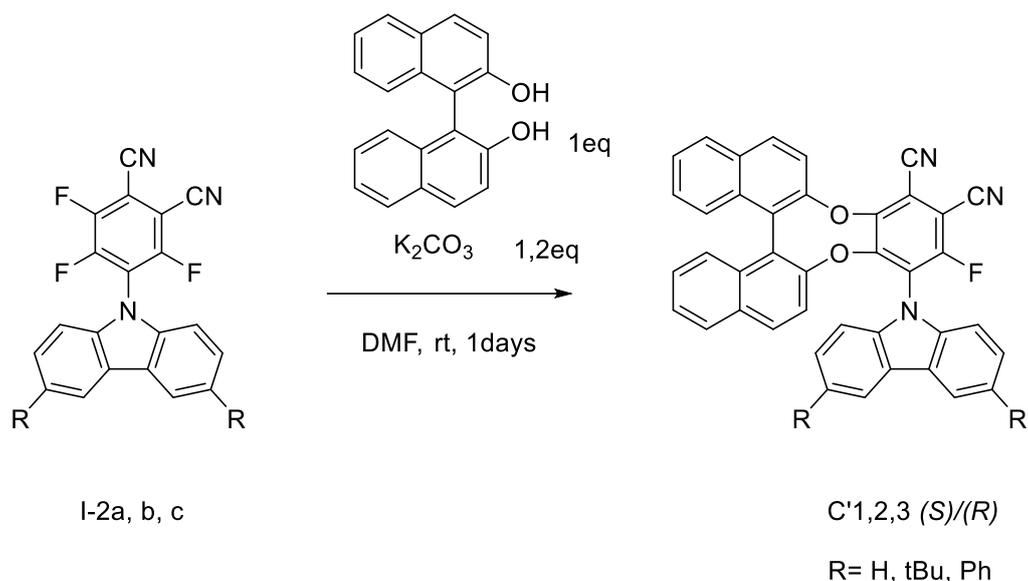
## General procedure A, synthesis of I-2a, I-2b and I-2c :



### Synthesis :

In a dry flask with a stirrer, carbazole derivative (1 eq), tetrafluorophthalonitrile (1 eq) and cesium carbonate (1.2 eq) are loaded. After cooling to  $0^\circ\text{C}$  with an ice bath, acetonitrile ( $C=0.2$  mol/L) is added to the flask. The mixture is reacted for 3 days. After completion of the reaction (monitored by thin layer chromatography), the reaction mixture is diluted with methylene chloride (scale 1 mmol / 5 mL) and quenched with water (scale 1 mmol / 5 mL). Aqueous layer is extracted three times (scale 1 mmol / 20 mL), organic layers are collected and washed with brine (scale 1 mmol / 10 mL), then dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. The solid obtained is then partially purified by flash chromatography to give a mixture of the expected product and tetrafluorophthalonitrile.

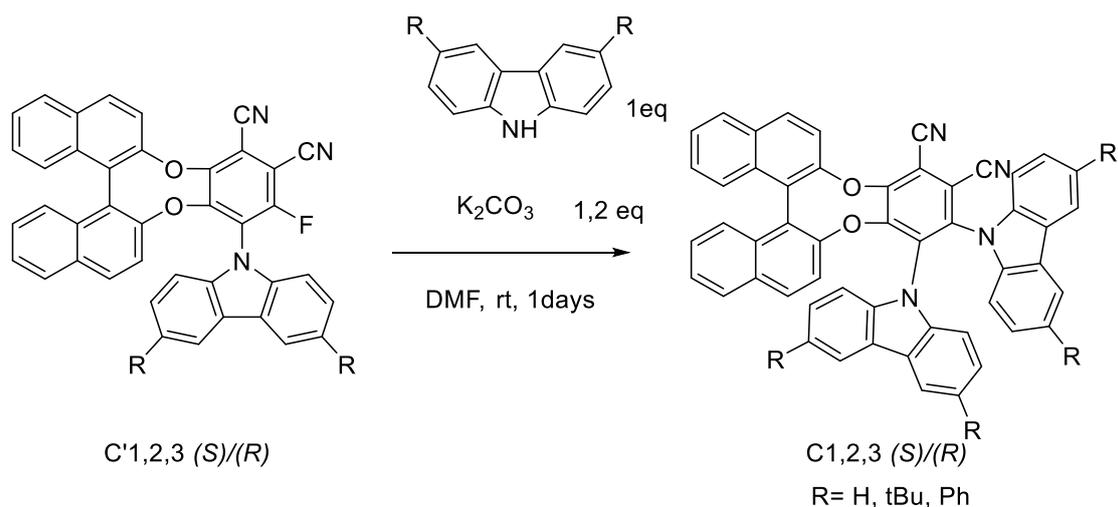
## General procedure B, synthesis of C' products:



### Synthesis :

In a dry flask with a stirrer, under nitrogen, **I-2a,b,c** (1eq), (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (1 eq) and potassium carbonate (2 eq) are added. Then DMF (C=0.2 mol/L) is added and the reaction is let stirred for 24h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture is diluted with methylene chloride (scale 1 mmol / 5mL) and quenched with water (scale 1 mmol / 5 mL). Aqueous layers are extracted with methylene chloride three times (scale 1 mmol / 20 mL), organic layers are gathered and washed with brine (scale 1 mmol / 10mL), dry over  $MgSO_4$  and solvent was removed under vacuum. The solid obtained was purified by flash chromatography to give the expected product.

## General procedure C, synthesis of C products:



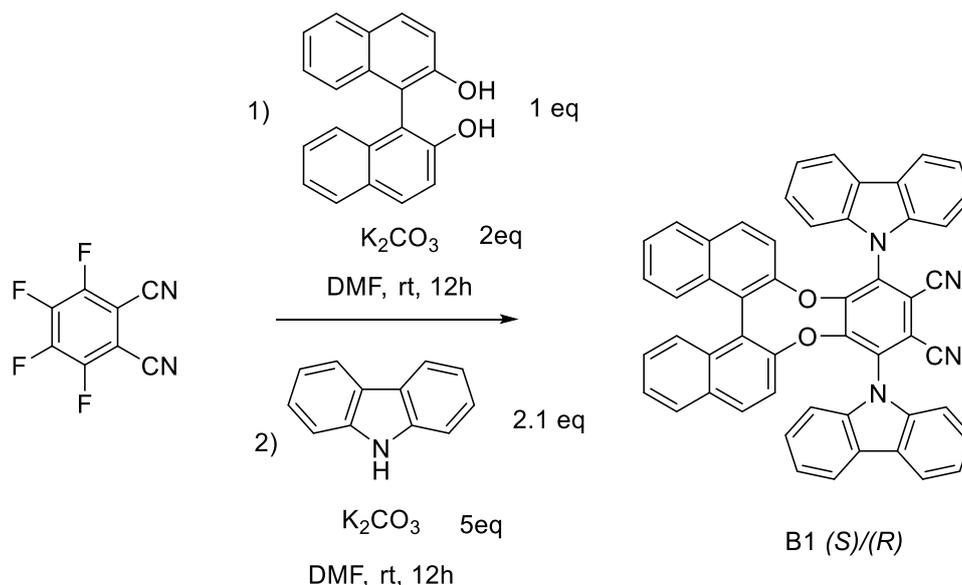
### Synthesis :

In a dry flask with a stirrer, compound **C'1, 2, 3** (1 eq), corresponding carbazole **I-1a, b, c** (1 eq) and potassium carbonate (1.2 eq) are added under nitrogen. Then DMF (C=0.2 mol/L) is added and the reaction is let under stirring for 24h. After completion of the reaction followed by thin

layer chromatography, the reaction mixture is diluted with methylene chloride (scale 1 mmol / 5mL) and quenched with water (scale 1 mmol / 5mL). Aqueous layers are extracted with methylene chloride three times (scale 1 mmol / 20 mL), organic layers are gathered and washed with brine (scale 1 mmol / 10 mL), dry over MgSO<sub>4</sub> and solvent was removed under vacuum. The solid obtained was purified by flash chromatography to give the expected product.

## Synthesis and characterisations

### Compound B1 (S)/(R) :



### Synthesis :

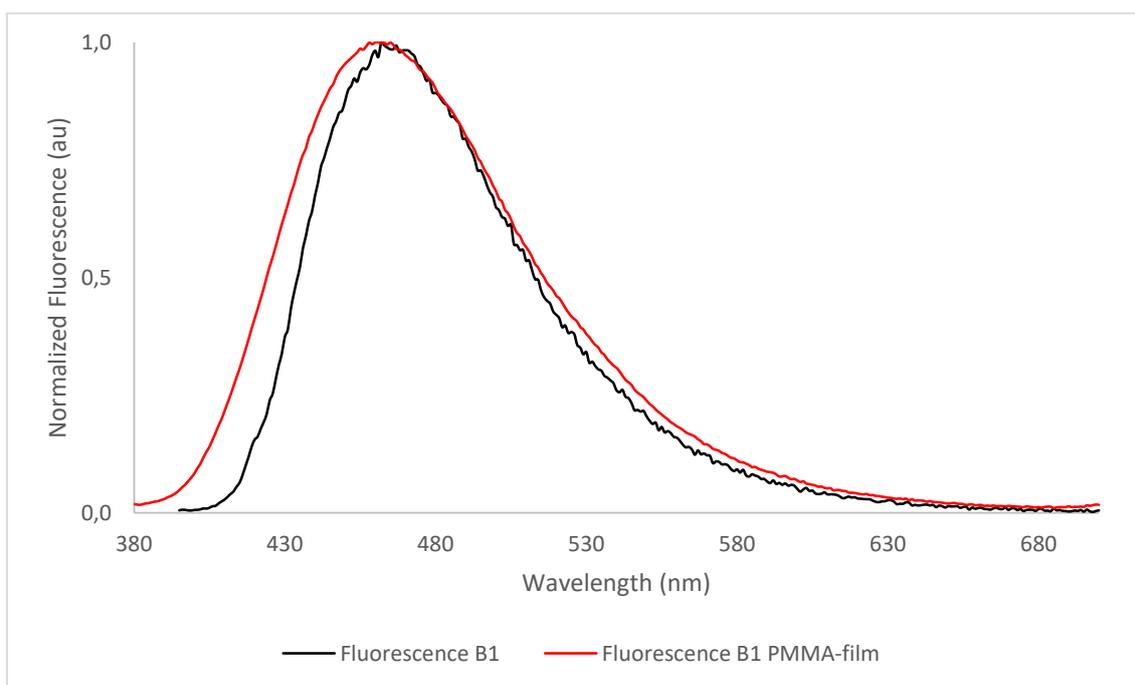
To a 50 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen, (*S*)/(*R*)-(-)-1,1'-bi(2-naphthol) (716 mg, 2.5 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (500 mg, 2.5 mmol, 1 eq) and anhydrous potassium carbonate (691 mg, 5 mmol, 2 eq) were added. Then under nitrogen and stirring, dry DMF (12.5 mL, 0.2 mol/L) was added to dissolve organic compounds. The reaction mixture become pale yellow and is let for 12h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (40 mL) and quenched with water (20 mL) at 0°C. The aqueous layer was extracted 3 times with methylene chloride (3\*50 mL), after organic layer were combined and washed with brine (50mL), then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a yellowish/transparent solid. This solid was dissolved in a small amount of methylene chloride (15 mL), then filtered through a small pad of silica (eluted with methylene chloride, 150 mL). The resulting product was dried under vacuum to give a yellowish/transparent solid.

Then the solid was introduced into a 50 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen with carbazole (836 mg, 5 mmol, 2 eq) and anhydrous potassium carbonate (1.728 g, 12.5 mmol, 5 eq). Then dry DMF (12.5 mL, 0.2 mol/L) was added under argon and stirring. The reaction is let for 24h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture is quenched with water (20 mL), and diluted with methylene chloride (40 mL). The aqueous layer is extracted 3 times with dichloromethane (3\*50 mL). Organic layers are combined and washed with brine (50 mL), then dried over magnesium sulfate. The solvent was then removed under vacuum and the solid was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 5:95) to give **B1 (S)/(R)** as a yellow solid (1.606 g, 2.175 mmol, 87% yield).

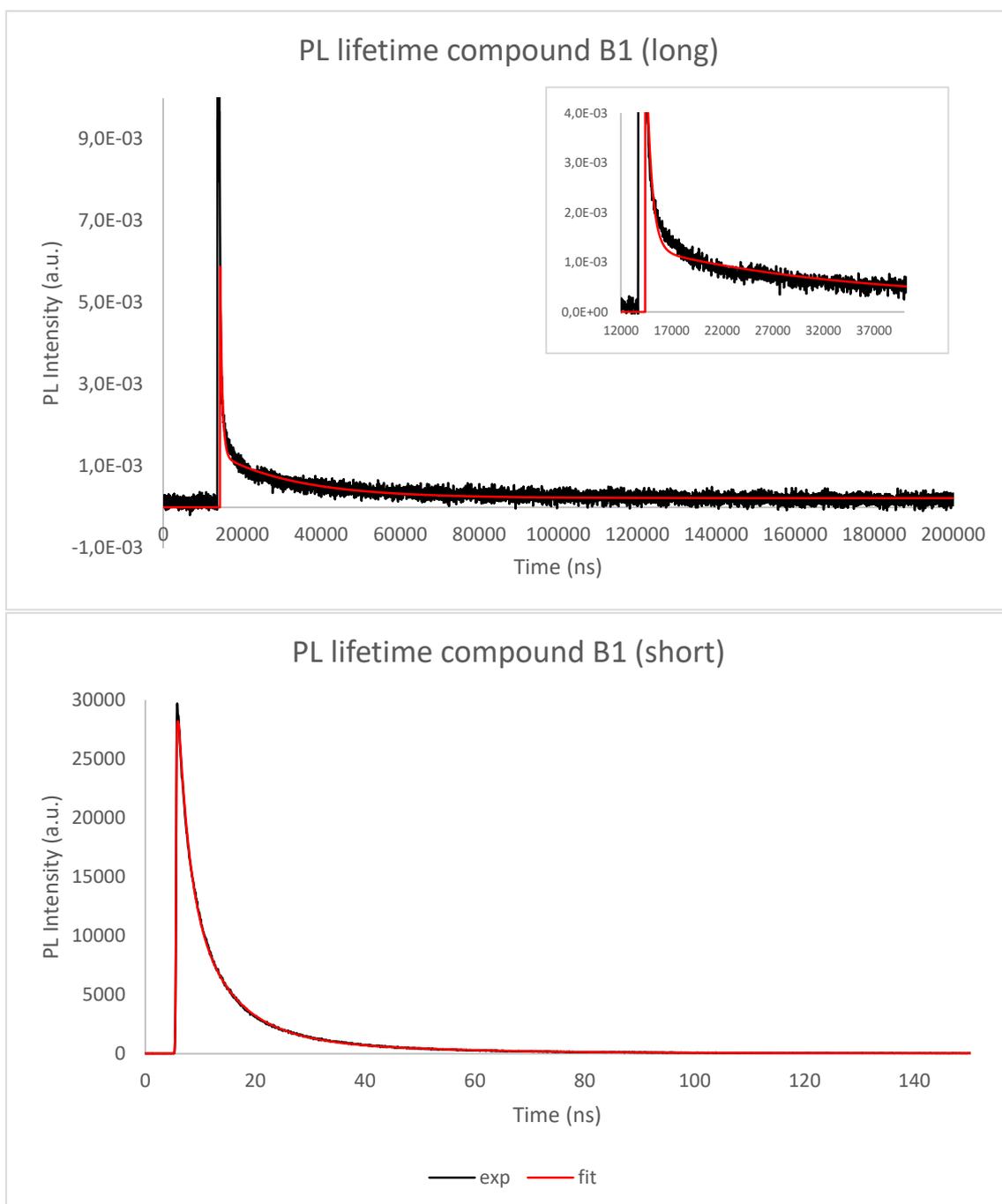
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.47 (dd, *J* = 18.5, 7.8 Hz, 4H), 7.40 (ddd, *J* = 7.9, 4.8, 2.9 Hz, 2H), 7.24 – 7.13 (m, 9H), 6.82 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.57 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.1, 149.0, 140.7, 140.6, 135.5, 132.1, 131.66, 131.63, 128.41, 127.3, 127.0, 126.8, 126.7, 126.4, 124.7, 124.6, 124.2, 121.9, 121.4, 121.3, 120.8, 119.9, 114.4, 112.2, 110.0, 109.5.

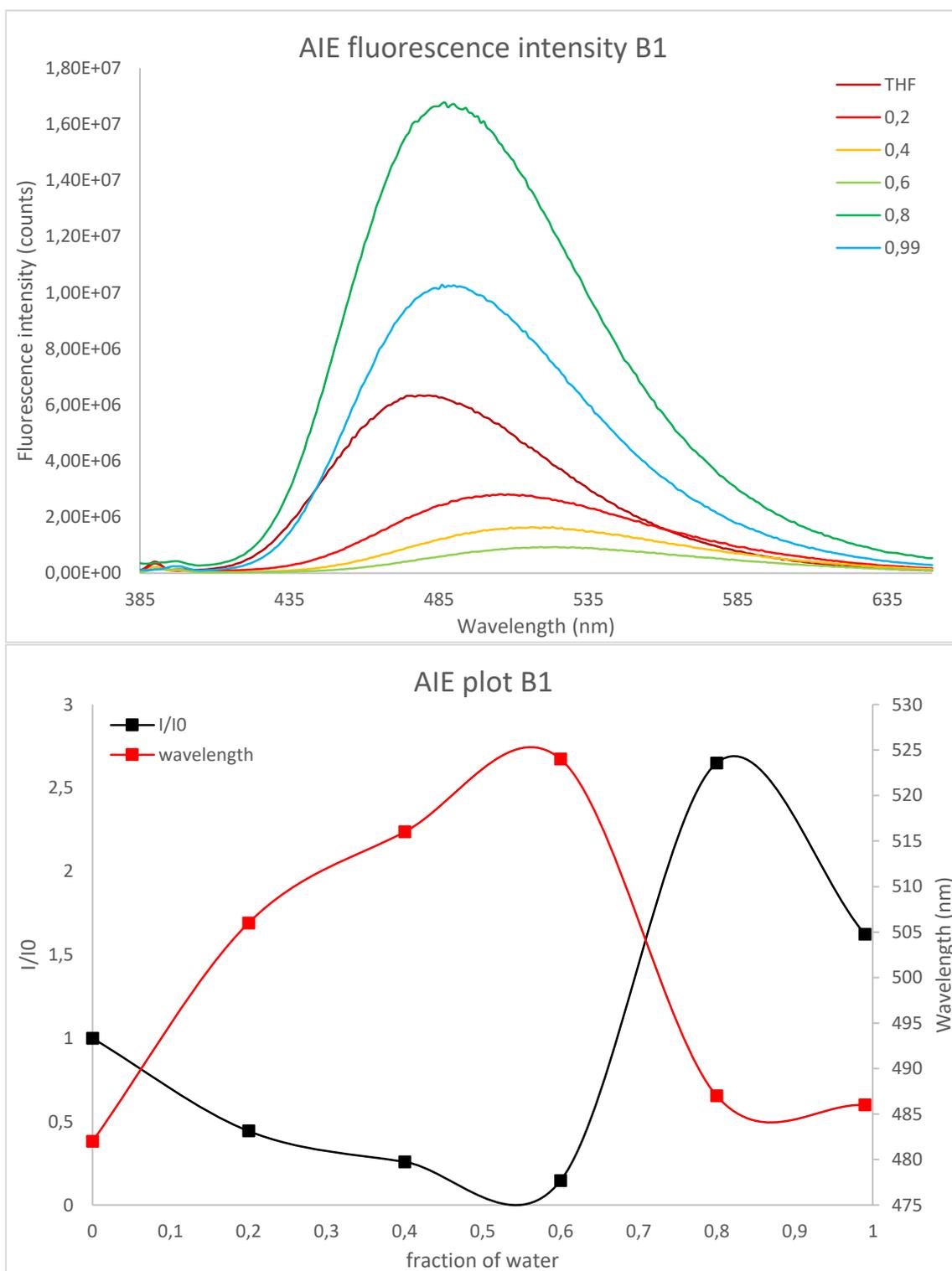
**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* calculated for C<sub>52</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 741.2291, found 741.2282.



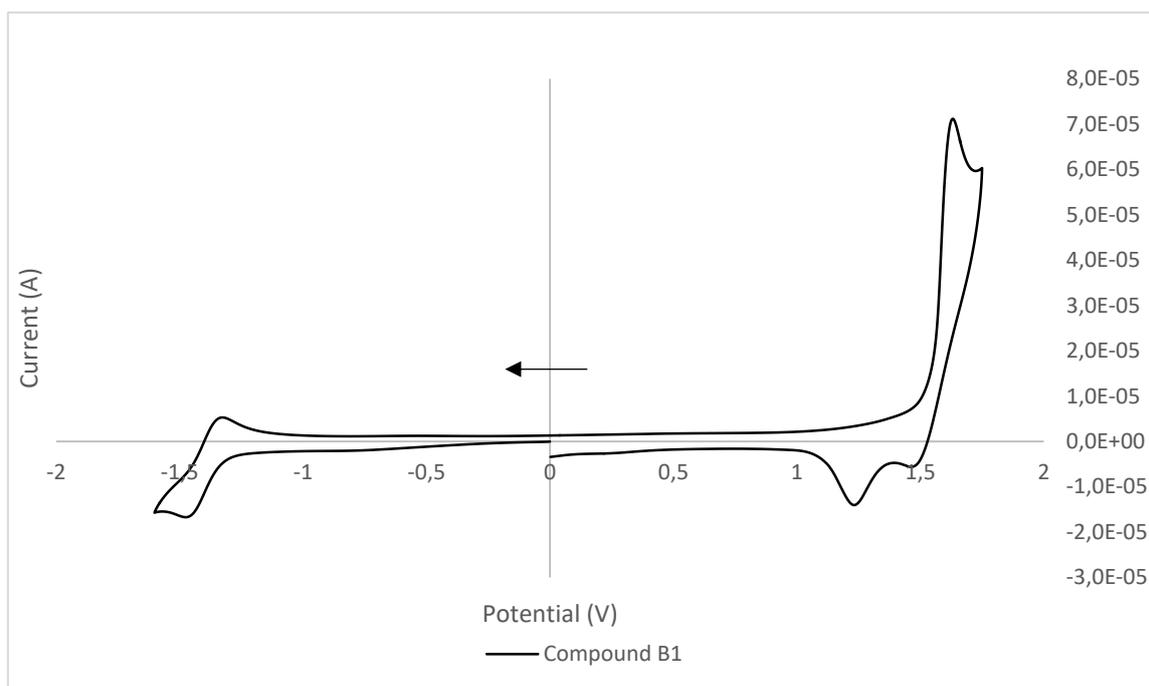
Complementary Figure 1 Fluorescence spectra of **B1** in solution (black, excited at 365 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 2 Photoluminescence decay of **B1** (excitation at 375 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

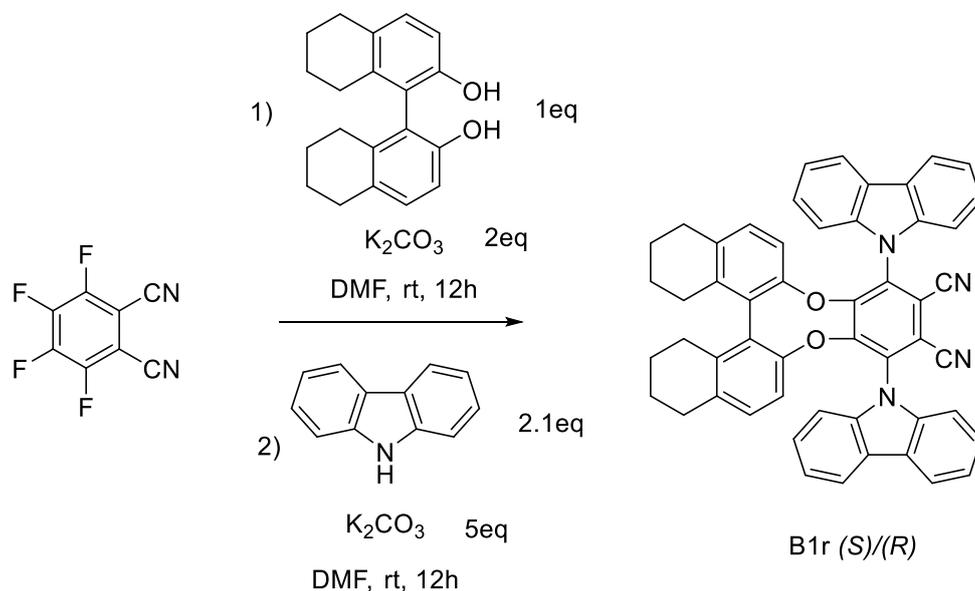


Complementary Figure 3 AIEE plots for **B1**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 4 Cyclic voltammetry for compound **B1**

Compound **B1r** (*S*)/(*R*):



**Synthesis :**

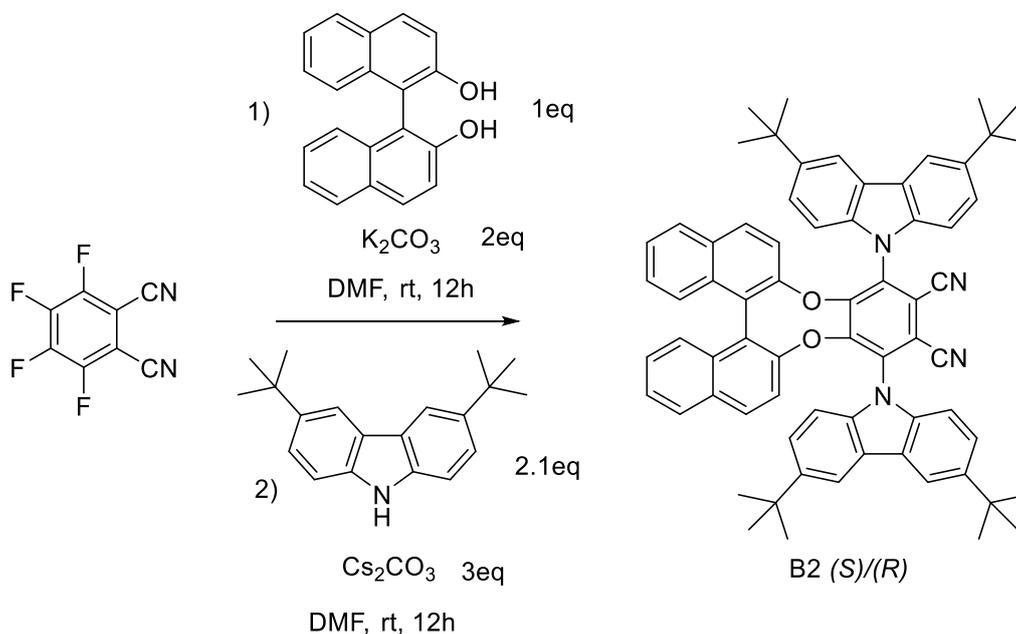
Synthesis of compound **B1r** (*S*)/(*R*) follow the same procedure used for compound **B1** (*S*)/(*R*) with (*S*)/(*R*)- 5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-1,1'-bi-2-naphthol (65 mg, 0.22 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (44 mg, 0.22 mmol, 1 eq) and anhydrous potassium carbonate (61 mg, 0.44 mmol, 2 eq) in dry DMF (1.1 mL, 0.2 mol/L). For the second step, carbazole (74 mg, 0.44 mmol, 2 eq) and potassium carbonate (152 mg, 1.1 mmol, 5 eq) with the intermediate product

were solubilized in DMF (1.1 mL). The product was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 5:95) to give **B1r** (*S*)/(*R*) as a yellow solid (124 mg, 0.165 mmol, 75% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.12 (dd, *J* = 6.0, 2.8 Hz, 2H), 7.62 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 5.9, 3.1 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.84 – 6.77 (m, 2H), 6.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.47 – 2.34 (m, 2H), 2.10 (dt, *J* = 16.3, 5.2 Hz, 2H), 1.78 – 1.57 (m, 6H), 1.55 – 1.36 (m, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.8, 149.3, 140.7, 140.3, 137.4, 136.4, 135.0, 130.4, 128.7, 126.7, 126.3, 124.4, 124.2, 121.7, 121.2, 121.1, 120.6, 117.7, 113.3, 112.4, 110.2, 109.5, 29.18, 27.35, 22.51, 22.34.

### Compound **B2** (*S*)/(*R*):



### Synthesis :

To a 10 mL flask with a magnetic stirrer, (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (64 mg, 0.224 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (45 mg, 0.224 mmol, 1 eq) and anhydrous potassium carbonate (62 mg, 0.448 mmol, 2 eq) were added. Then under nitrogen and stirring, dry DMF (1.1 mL, 0.2 mol/L) was added to dissolve organic compounds. The reaction mixture become pale yellow and is let for 12h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (10 mL) and quenched with water (5 mL) at 0°C. The aqueous layer was extracted 3 times with methylene chloride (3\*10 mL), after organic layer were combined and washed with brine, then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a yellowish/transparent solid. This solid was dissolved in a small amount of methylene chloride (10 mL), then pass through a small pad of silica (eluted with methylene chloride, 100 mL). The resulting product was dried under vacuum to give a yellowish/transparent solid.

Then the solid was introduced into a 10 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen with 3,6-ditertbutylcarbazole (125 mg, 0.447 mmol, 2 eq) and anhydrous cesium carbonate (219 mg, 0.672 mmol, 3 eq) were added. Then dry DMF (2.99 mL, 0.075 mol/L) was added under argon and stirring. The reaction is let for 24h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture is quenched with water (2 mL), and diluted with methylene chloride (10 mL). The aqueous layer is extracted 3 times with dichloromethane (3\*20 mL).

Organic layers are combined and washed with brine (10 mL), then dried over magnesium sulfate. The solvent was then removed under vacuum and the solid was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 5:95). The resulting solid was then purified by HPLC giving **B2** (41.8 mg, 0.045 mmol, 20% yield) as a yellow solid.

#### HPLC conditions:

Column Xbridge C18 (150x19mm), 5 $\mu$ m. Eluent A : H<sub>2</sub>O + 1/1000 formic acid. Eluent B : acetonitrile + 1/1000 formic acid., flowrate : 17mL/min.

Gradient :

t=0min        %A 70   %B 30

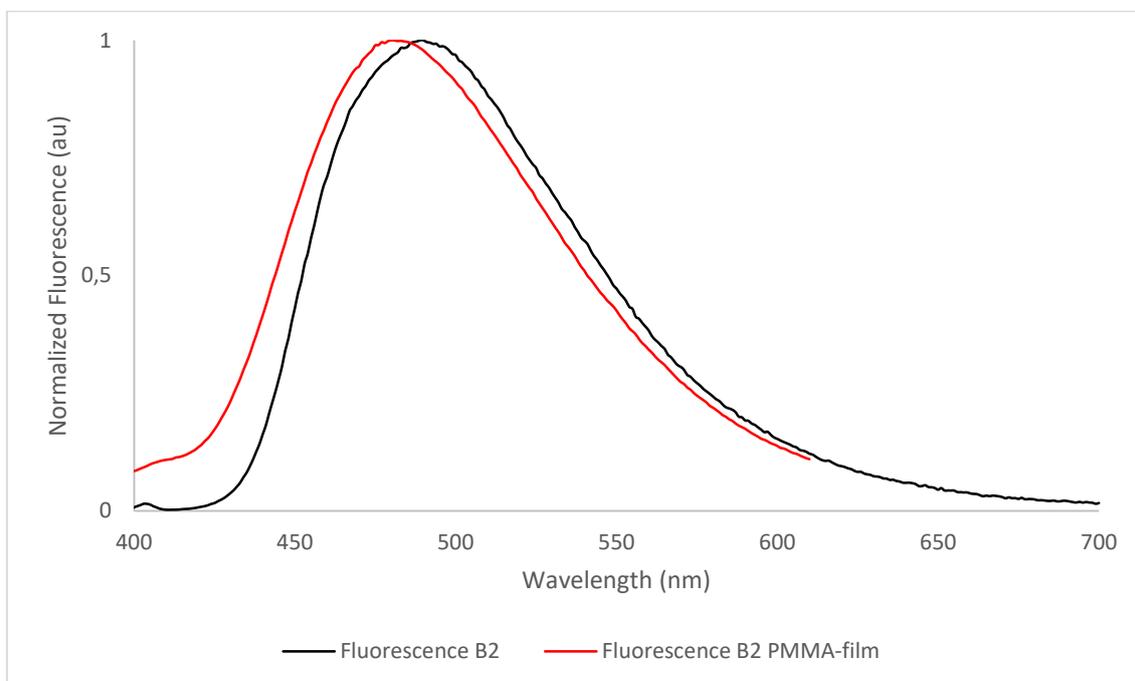
t=15min       %A 0    %B 100

t=30 min      %A 0    %B 100

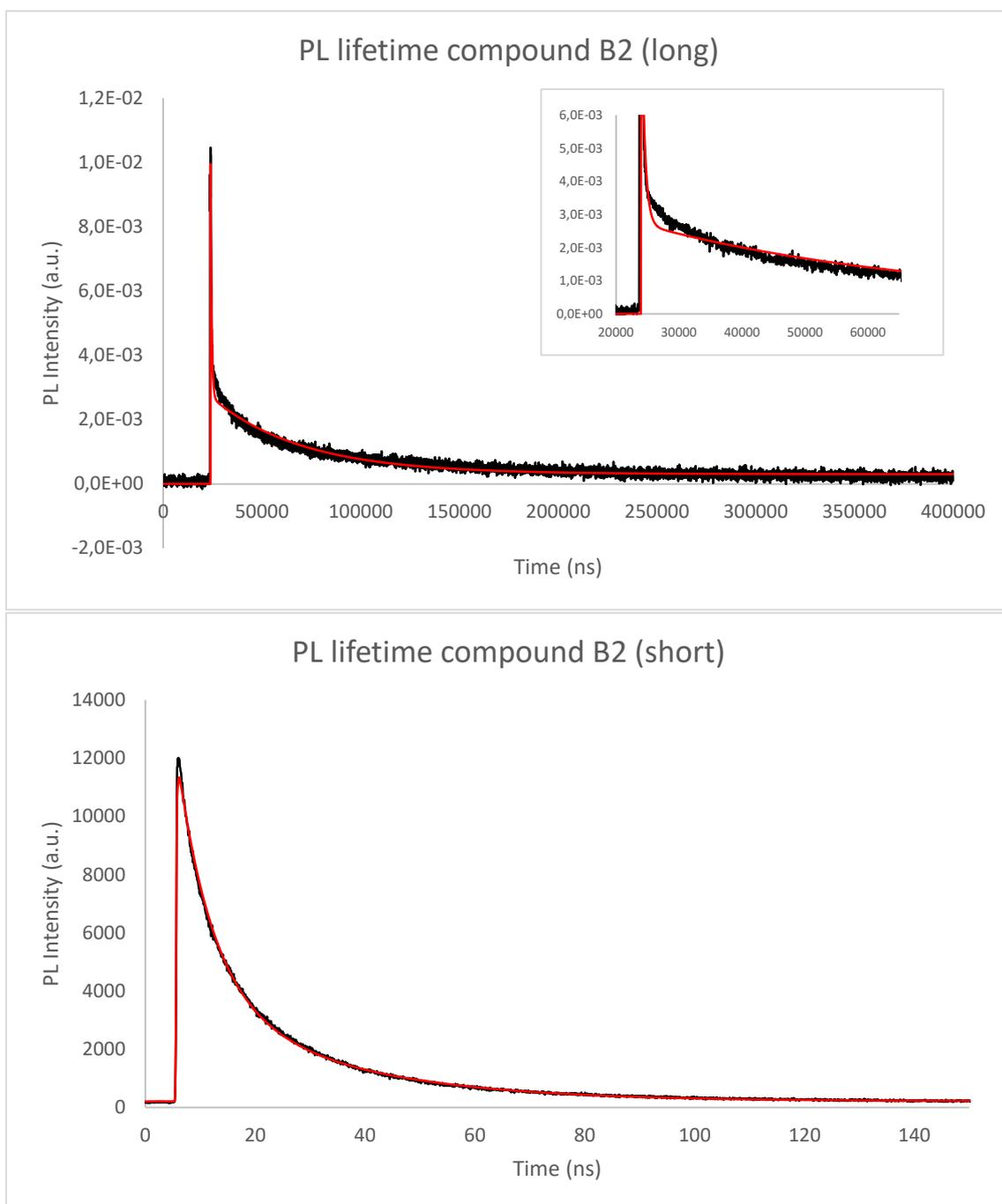
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.23 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.70 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 2H), 7.46 (ddd, *J* = 8.1, 5.5, 2.5 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 3.6, 0.7 Hz, 2H), 7.26 – 7.25 (m, 1H), 7.23 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.66 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 1.57 (s, 18H), 1.37 (s, 18H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  152.9, 149.2, 144.6, 144.1, 139.2, 139.1, 135.7, 132.0, 131.7, 131.4, 128.3, 127.1, 126.8, 126.2, 124.7, 124.6, 124.3, 124.2, 124.1, 120.2, 117.3, 116.7, 114.2, 112.2, 109.4, 108.9, 345.0, 34.7, 32.1, 31.9.

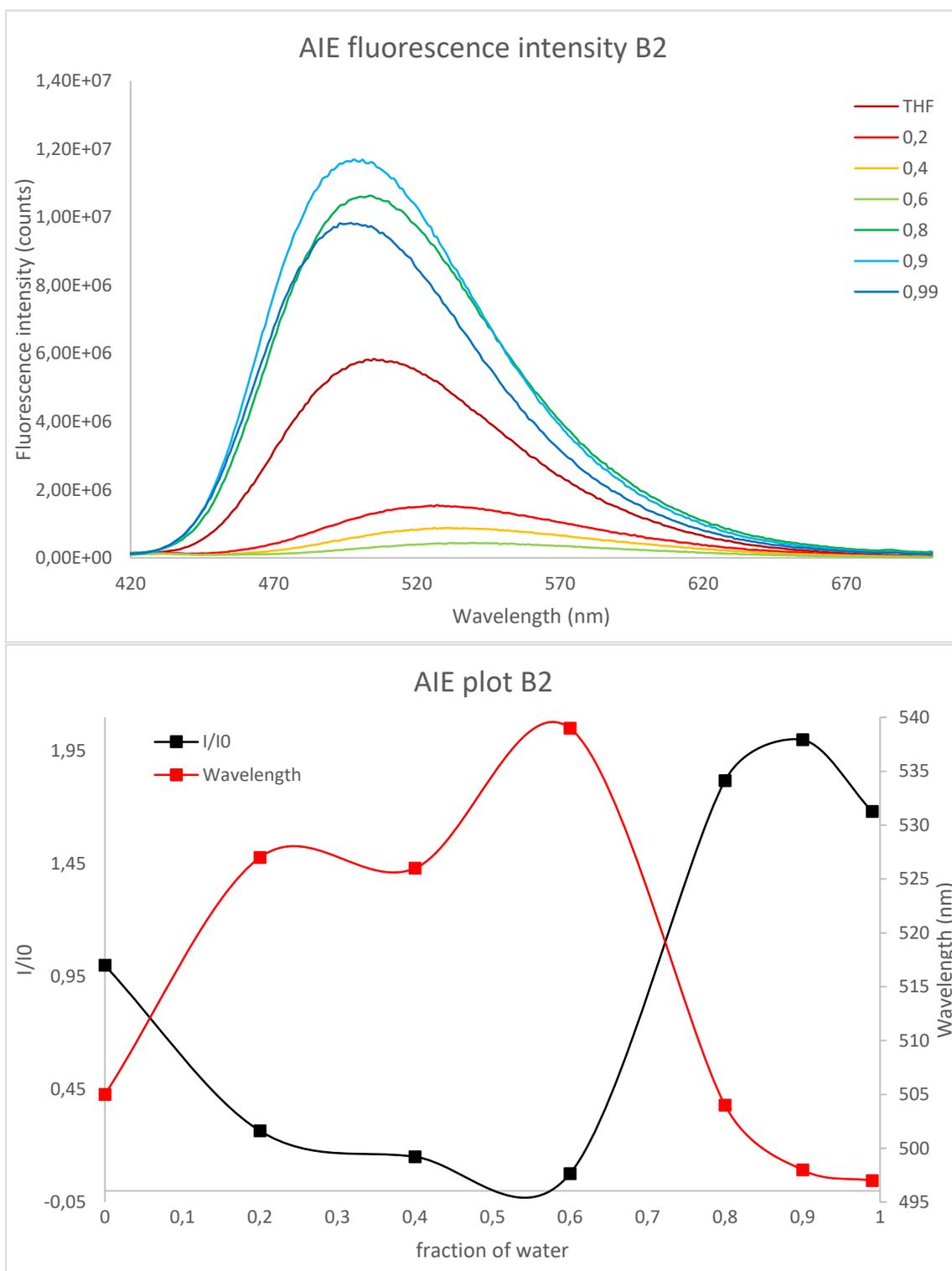
**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* calculated for C<sub>68</sub>H<sub>61</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 965.4795, found 965.4793.



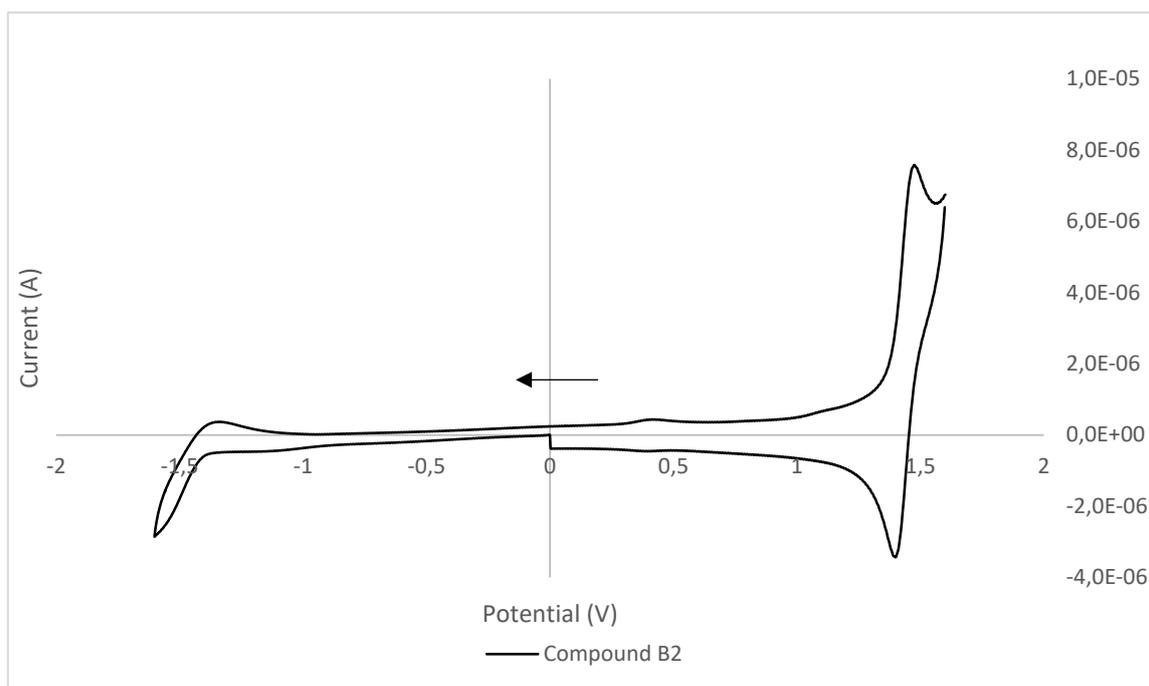
Complementary Figure 5 Fluorescence spectra of **B2** in solution (black, excited at 370 nm) and in PMMA (red, excited at 390 nm)



Complementary Figure 6 Photoluminescence decay of **B2** (excitation at 410 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

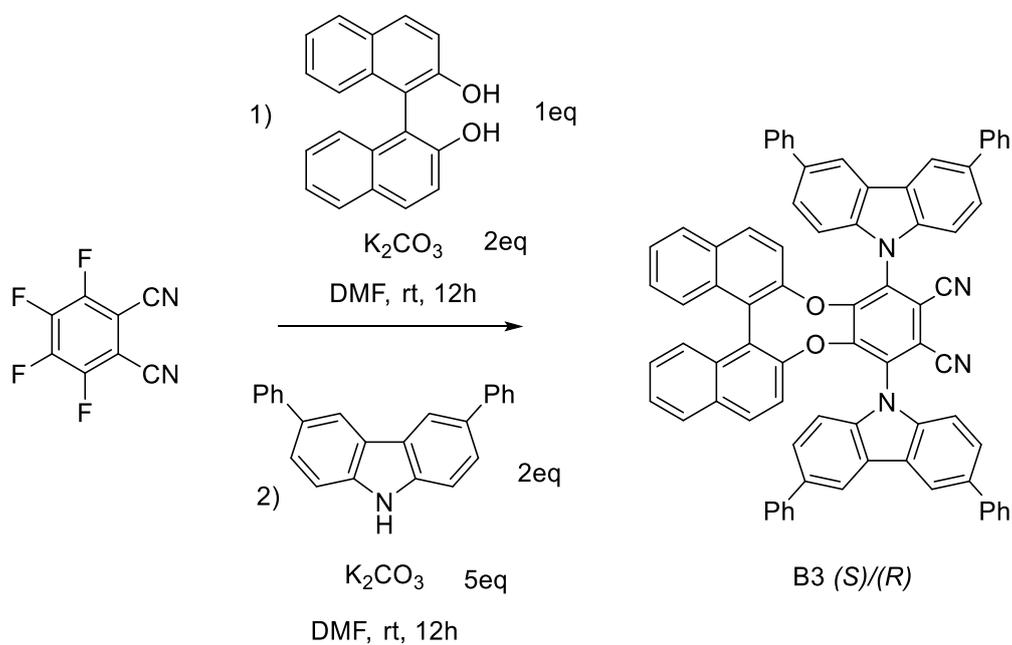


Complementary Figure 7 AIEE plots for **B2**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with I0 luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 8 Cyclic voltammetry for compound **B2**

Compound **B3** (*S*)/(*R*):



**Synthesis :**

To a 5 mL flask with a magnetic stirrer, (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (72 mg, 0.25 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (50 mg, 0.25 mmol, 1 eq) and anhydrous potassium carbonate (70 mg, 0.51 mmol, 2 eq) were added. Then under nitrogen and stirring, dry DMF (1.3 mL, 0.2 mol/L) was added to dissolve organic compounds. The reaction mixture became pale yellow and was left for 12 h.

After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (10 mL) and quenched with water (5 mL) at 0°C. The aqueous layer was extracted 3 times with methylene chloride (3\*10 mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a yellowish/transparent solid. This solid was dissolved in a small amount of methylene chloride (10 mL), then passed through a small pad of silica (eluted with methylene chloride, 100 mL). The resulting product was dried under vacuum to give a yellowish/transparent solid.

Then the solid was introduced into a 10 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen with 3,6-diphenylcarbazole (160 mg, 0.5 mmol, 2 eq) and anhydrous potassium carbonate (173.1 mg, 1.25 mmol, 5 eq) were added. Then dry DMF (3.33 mL, 0.075 mol/L) was added under argon and stirring. The reaction is let for 24h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture is quenched with water (5 mL), and diluted with methylene chloride (10 mL). The aqueous layer is extracted 3 times with dichloromethane (3\*20 mL). Organic layers are combined and washed with brine (20 mL), then dried over magnesium sulfate. The solvent was then removed under vacuum and the solid was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 4:96). The resulting orange solid is then purified by HPLC to give **B3** (135.7 mg, 0.13 mmol, 52% yield) as a yellow powder.

#### HPLC conditions :

Column Interchim Utpisphere HDO C18 (150x21mm), 5µm. Eluent A : H<sub>2</sub>O + 1/1000 formic acid. Eluent B : acetonitrile + 1/1000 formic acid., flowrate : 21mL/min.

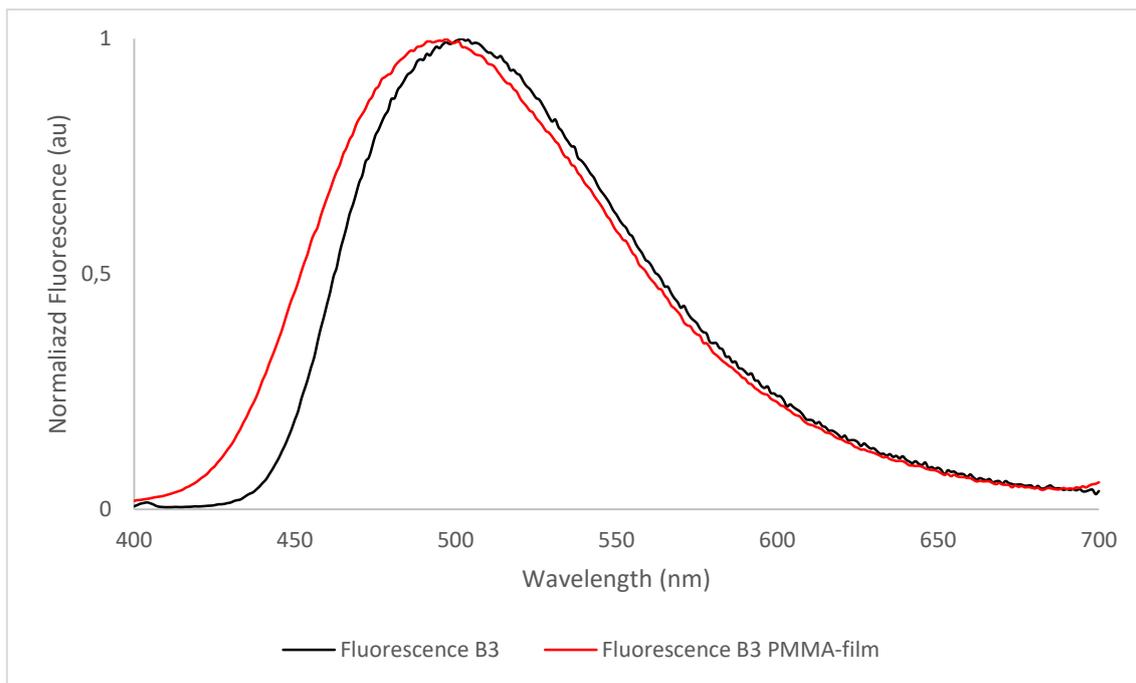
Gradient :

t=0min	%A 20	%B80
t=24min	%A 0	%B 100
t=30 min	%A 0	%B 100

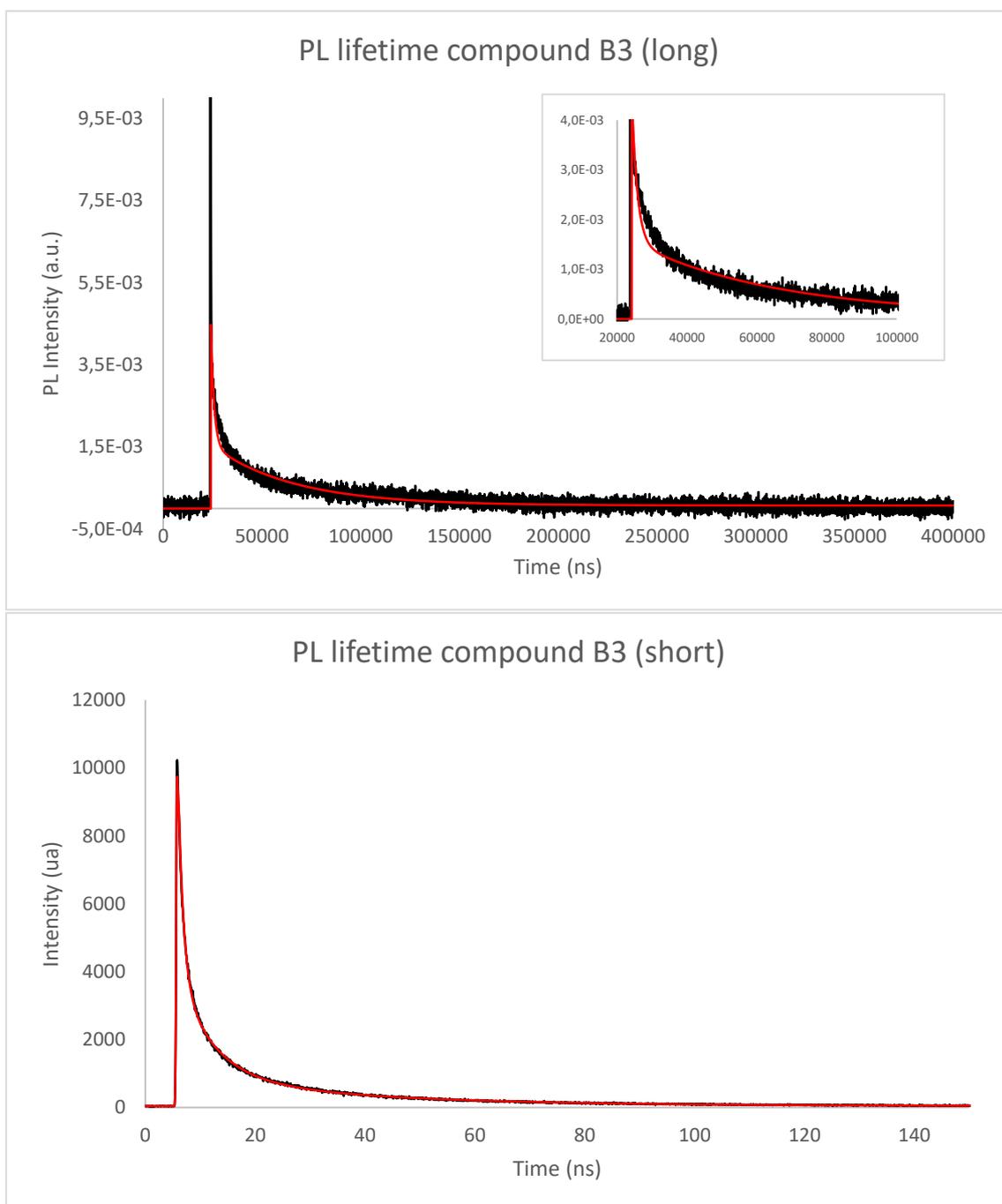
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.50 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H), 8.37 (d, *J* = 1.5 Hz, 3H), 7.96 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 3H), 7.84 (dt, *J* = 10.7, 8.3 Hz, 12H), 7.62 – 7.52 (m, 15H), 7.44 (ddt, *J* = 11.5, 9.7, 5.3 Hz, 15H), 7.28 (ddd, *J* = 10.5, 7.7, 5.3 Hz, 10H), 6.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 6.68 (d, *J* = 8.9 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.0, 149.1, 141.53, 141.48, 140.6, 140.4, 135.6, 135.4, 135.3, 132.2, 131.8, 131.7, 129.1, 128.9, 128.5, 127.6, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.6, 126.5, 125.3, 124.9, 124.8, 119.94, 119.89, 119.4, 114.3, 112.3, 110.5, 109.9.

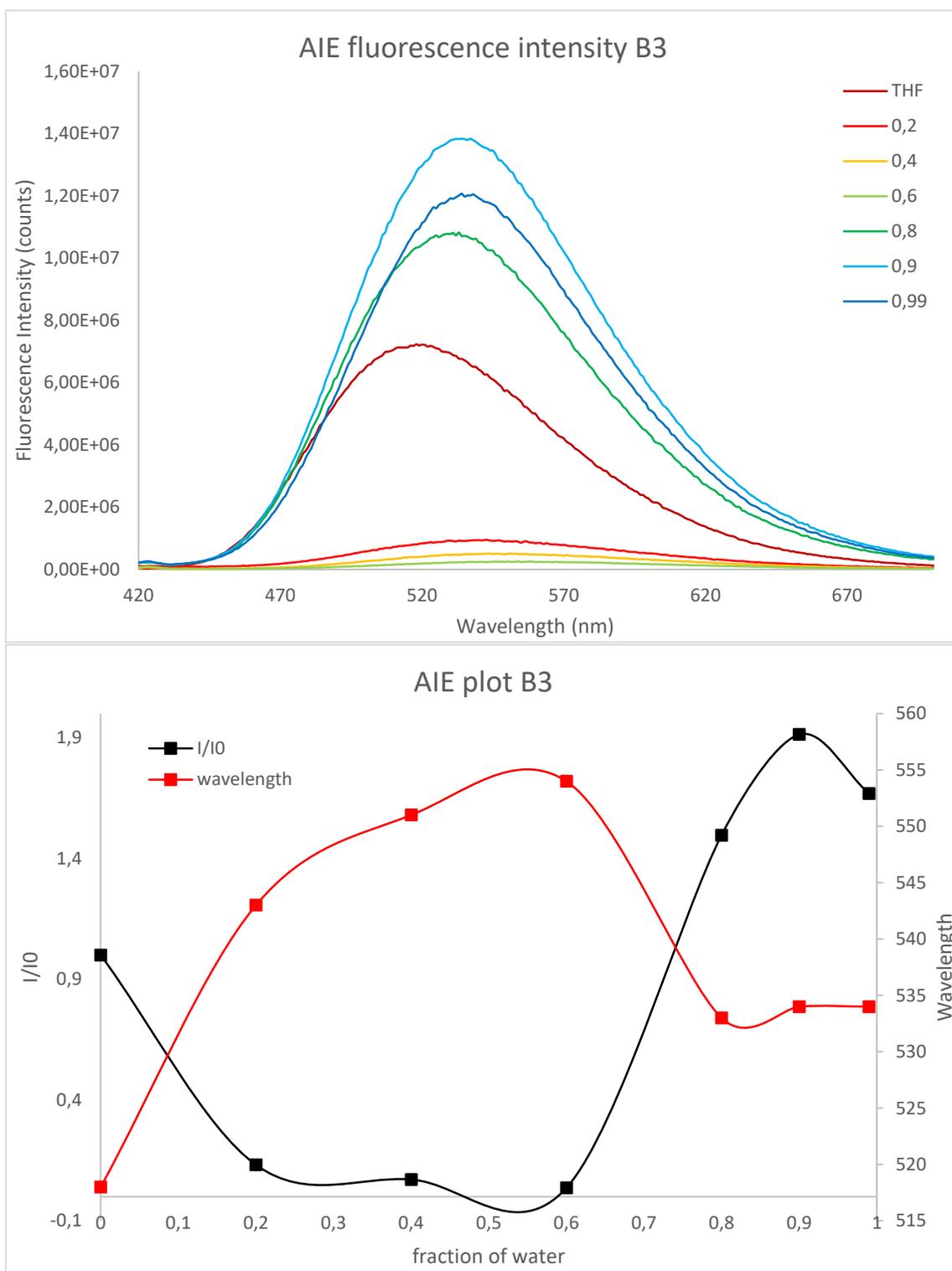
**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* calculated for C<sub>76</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 1045.3543, found 1045.3538.



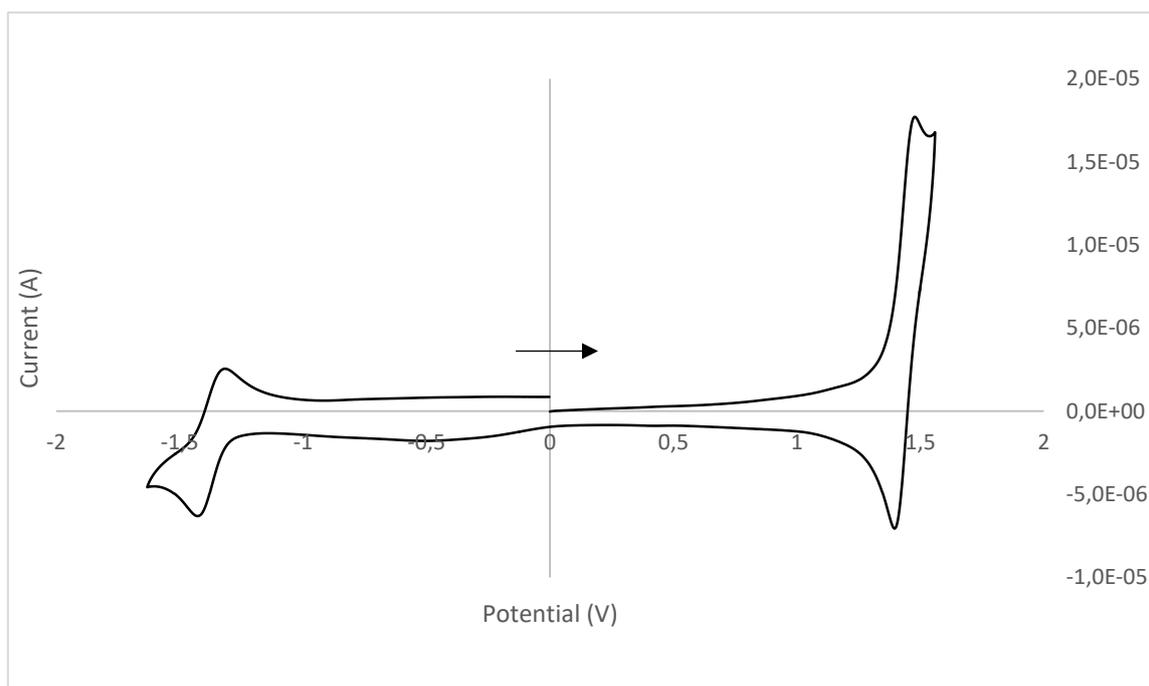
Complementary Figure 9 Fluorescence spectra of **B3** in solution (black, excited at 360 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 10 Photoluminescence decay of **B3** (excitation at 410 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

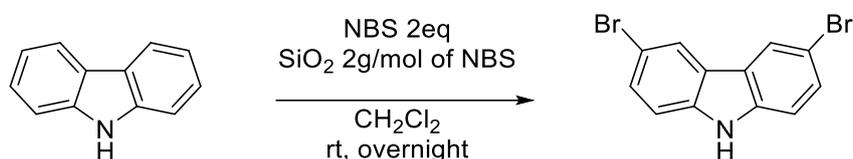


Complementary Figure 11 AIEE plots for **B3**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 12 Cyclic voltammety for compound **B3**

### 3,6-dibromocarbazole



### **Synthesis :**

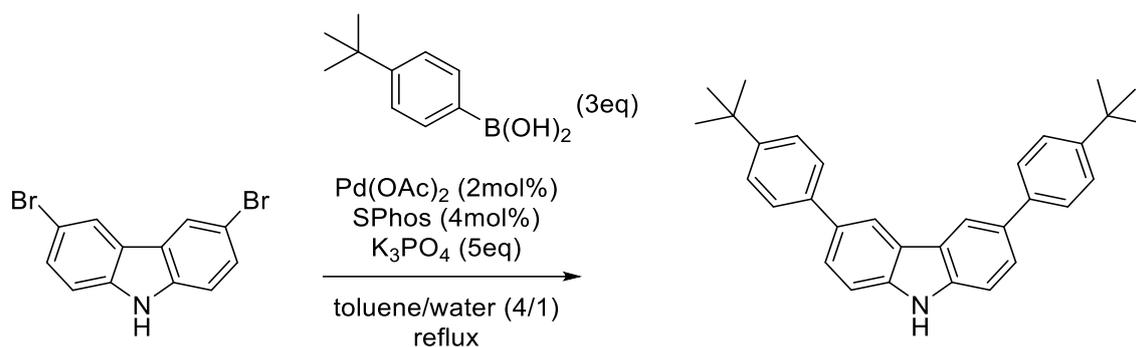
In a flame dried 1 L flask with a stirrer under argon covered with aluminium foil, carbazole (1.67 g, 10 mmol, 1 eq) is solubilized in dry methylene chloride (250 mL). Then beforehand flame dried silica (40 g, 2g/mmol of NBS) is added to the solution. N-bromosuccinimide solution (3.56 g, 20 mmol, 2 eq in 250 mL of methylene chloride), is added dropwise over 1h30. The reaction is let stirred at room temperature overnight. Then the reaction mixture is filtrated over sintered funnel and washed with methylene chloride (100 mL). Organic layers are washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. The resulting solid is then purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 1:9) to give the expected product as a beige powder (2.9 g, 17.8 mmol, 89% yield). The spectroscopic data were in accordance with the one reported in the literature.

NMR data were in accordance with the literature: Yu, H.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, R.; He, C.; Duan, C. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 4040-4044.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 10.58 (d, *J* = 49.1 Hz, 1H), 8.35 (s, 2H), 7.60 – 7.42 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 140.0, 129.8, 124.8, 124.1, 113.9, 112.5.

### Compound I-1d :



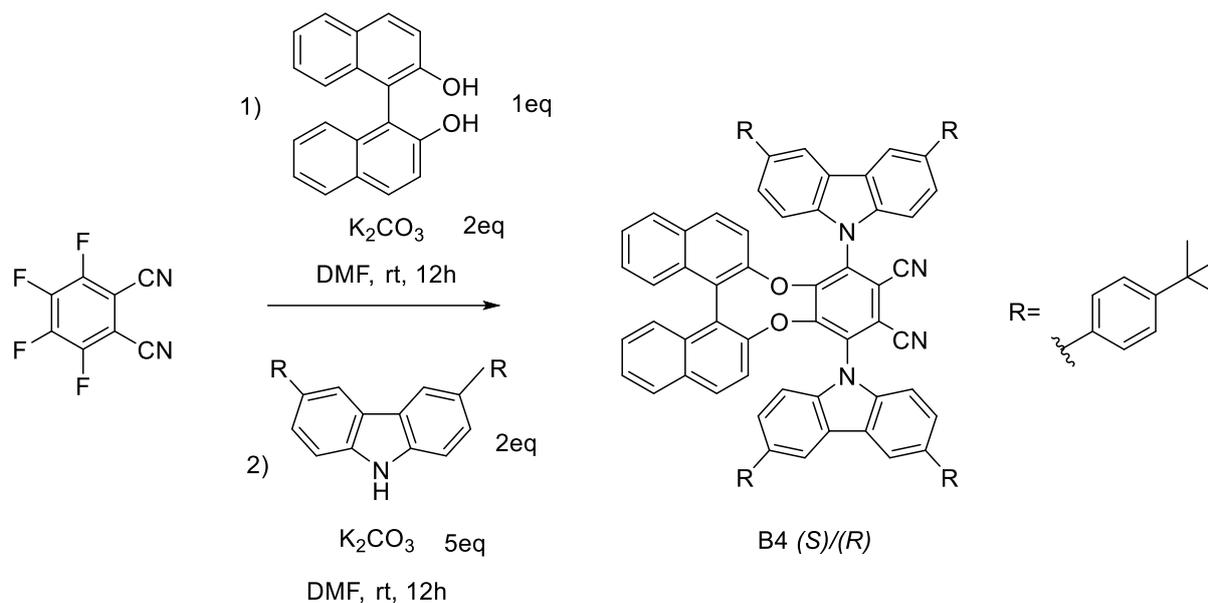
### **Synthesis :**

In a flame dried Schlenk under nitrogen, 3,6-dibromocarbazole (500 mg, 1.538 mmol, 1 eq), 4-*tert*-butylphenylboronic acid (821 mg, 4.61 mmol, 3 eq), palladium acetate (7 mg, 0.0031 mmol, 2 mol%), SPhos (25.3 mg, 0.062 mmol, 4 mol%) and tripotassium triphosphate (1.63 g, 7.67 mmol, 5 eq) are loaded. Then toluene (6 mL) and water (1 mL) are added. The reaction mixture is heated to reflux (around 110°C) overnight. The content of the Schlenk is then diluted with methylene chloride (20 mL) and water (15 mL). Organic layers are extracted 7 times with methylene chloride (7\*20 mL) and thus washed with brine (20 mL) and dried over MgSO<sub>4</sub>. The resulting solid is then purified by flash chromatography (EA/Cy, 3:97 to 15:85) to give product **I-1d** as a white powder (240 mg, 0.554 mmol, 36% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.32 (s, 2H), 8.09 (s, 1H), 7.67 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H), 1.39 (s, 18H).

Due to the lack of solubility of this product in common deuterated organic solvents (CDCl<sub>3</sub>, acetone-*d*<sub>6</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub>, DMF-*d*<sub>7</sub>), no suitable <sup>13</sup>C spectrum can be exhibited

### Compound B4 (*S*)/(*R*):



### Synthesis :

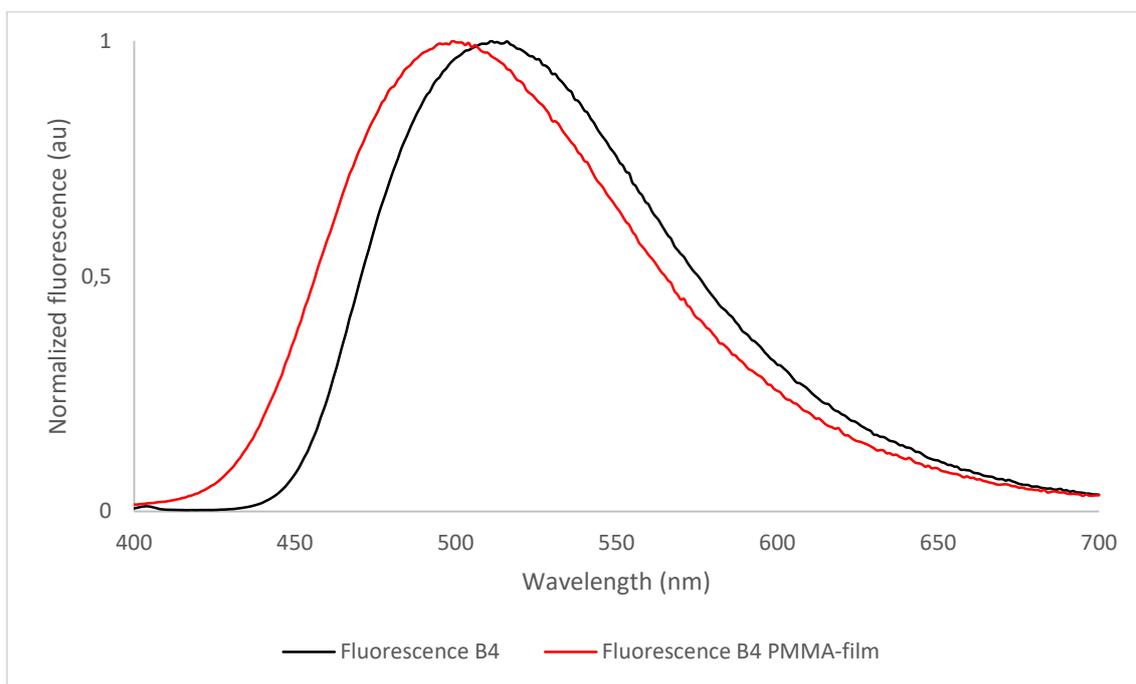
To a 5 mL flask with a magnetic stirrer, (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (57 mg, 0.2 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (40 mg, 0.2 mmol, 1 eq) and anhydrous potassium carbonate (55 mg, 0.4 mmol, 2 eq) were added. Then under nitrogen and stirring, dry DMF (1 mL, 0.2 mol/L) was added to dissolve organic compounds. The reaction mixture became pale yellow and is left for 12 h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (10 mL) and quenched with water (5 mL) at 0°C. The aqueous layer was extracted 3 times with methylene chloride, after organic layers were combined and washed with brine, then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a yellowish/transparent solid. This solid was dissolved in a small amount of methylene chloride (10 mL), then passed through a small pad of silica (eluted with methylene chloride, 100 mL). The resulting product was dried under vacuum to give a yellowish/transparent solid.

Then the solid was introduced into a 10 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen with 3,6-para-tertbutyldiphenylcarbazole (172 mg, 1 mmol, 2 eq) and anhydrous potassium carbonate (138 mg, 1 mmol, 5 eq) were added. Then dry DMF (1 mL, 0.2 mol/L) was added under argon and stirring. The reaction is left for 24 h. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture is quenched with water (2 mL), and diluted with methylene chloride (5 mL). The aqueous layer is extracted 3 times with dichloromethane (3\*20 mL). Organic layers are combined and washed with brine (20 mL), then dried over magnesium sulfate. The solvent was then removed under vacuum and the solid was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 3:97) to give product B4 as a yellow solid (62 mg, 0.048 mmol, 24% yield).

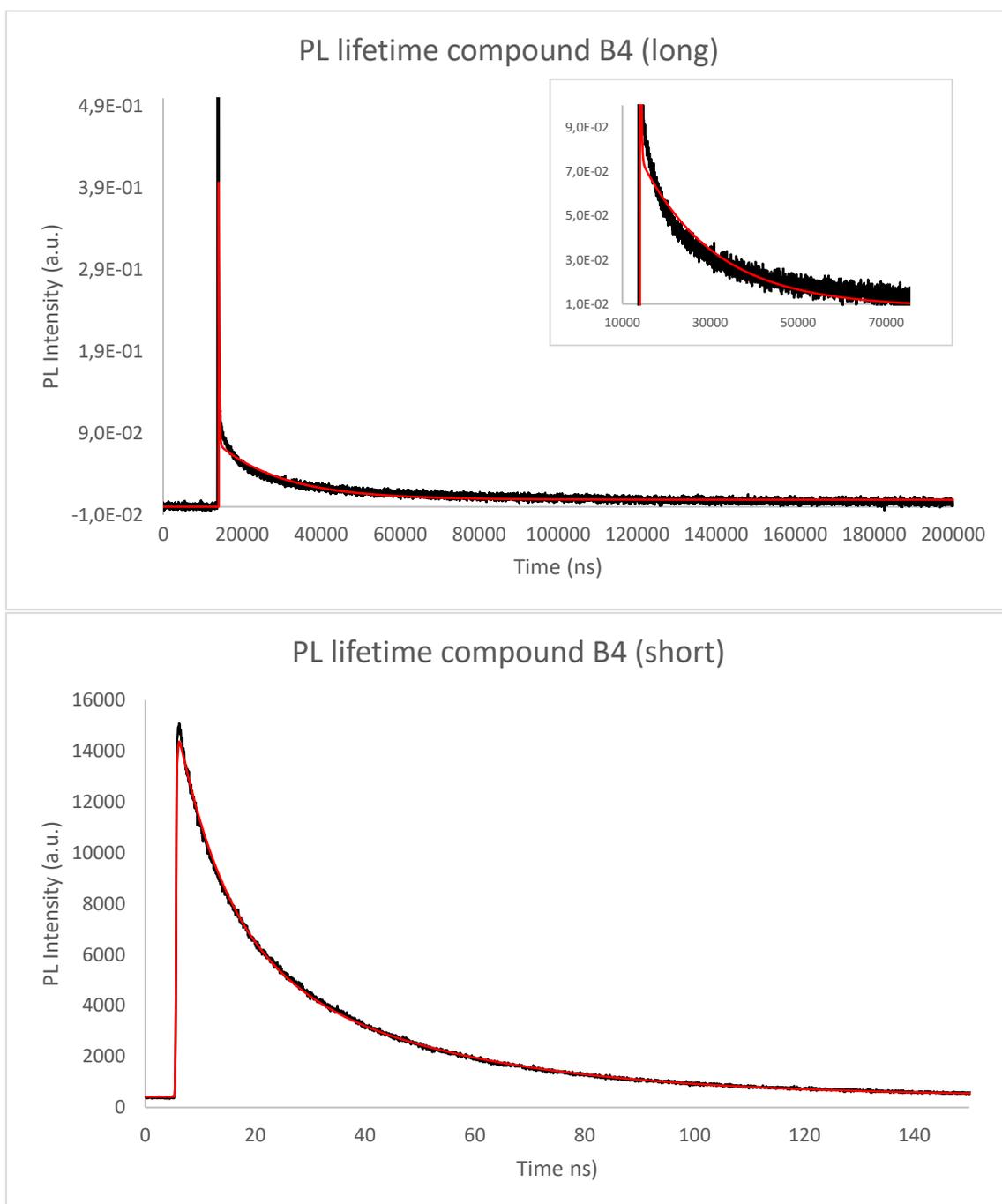
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 8.79 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 8.62 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 8.04 (ddd, *J* = 26.1, 13.1, 5.2 Hz, 8H), 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.62 (dd, *J* = 10.2, 8.4 Hz, 8H), 7.54 – 7.43 (m, 8H), 7.26 (dd, *J* = 11.7, 7.3 Hz, 4H), 7.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 1.43 (s, 18H), 1.34 (d, *J* = 8.9 Hz, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 153.9, 150.7, 150.5, 150.0, 142.0, 139.4, 139.3, 136.6, 135.8, 135.6, 133.1, 132.5, 132.5, 129.5, 128.3, 127.8, 127.7, 127.1, 126.9, 126.7, 126.5, 125.9, 125.6, 125.4, 121.1, 120.2, 119.3, 116.7, 113.8, 111.8, 111.6, 35.1, 35.0, 31.74, 31.65.

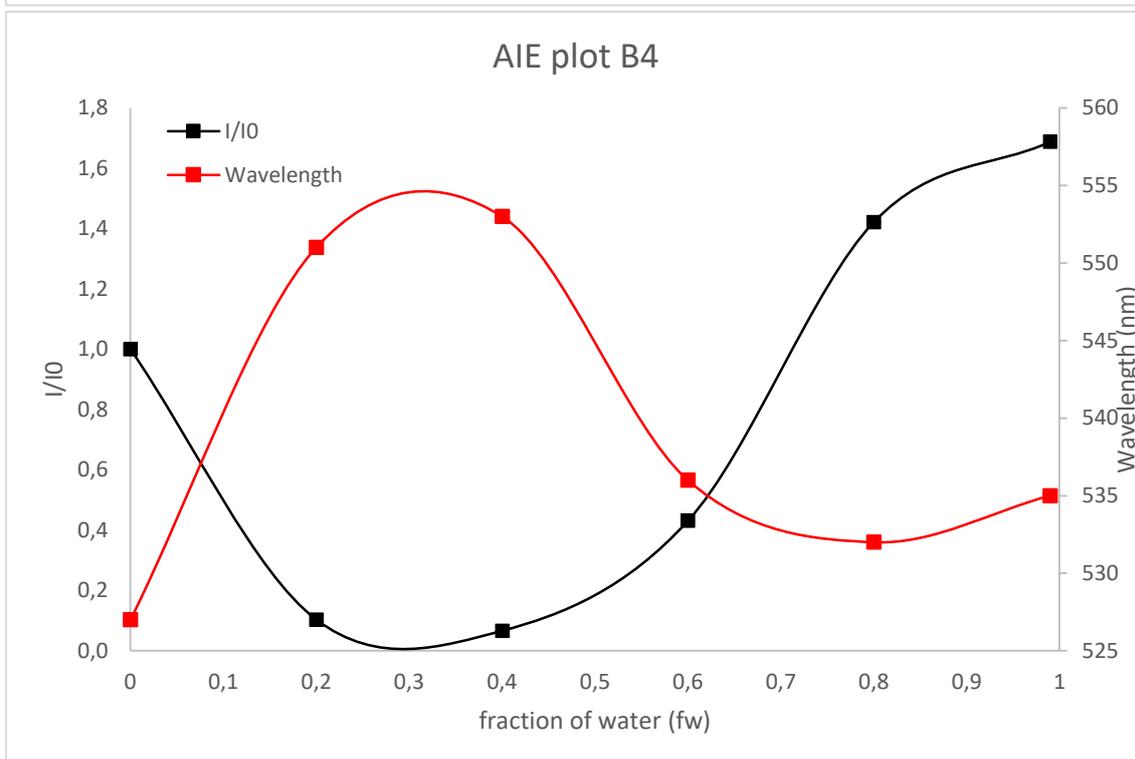
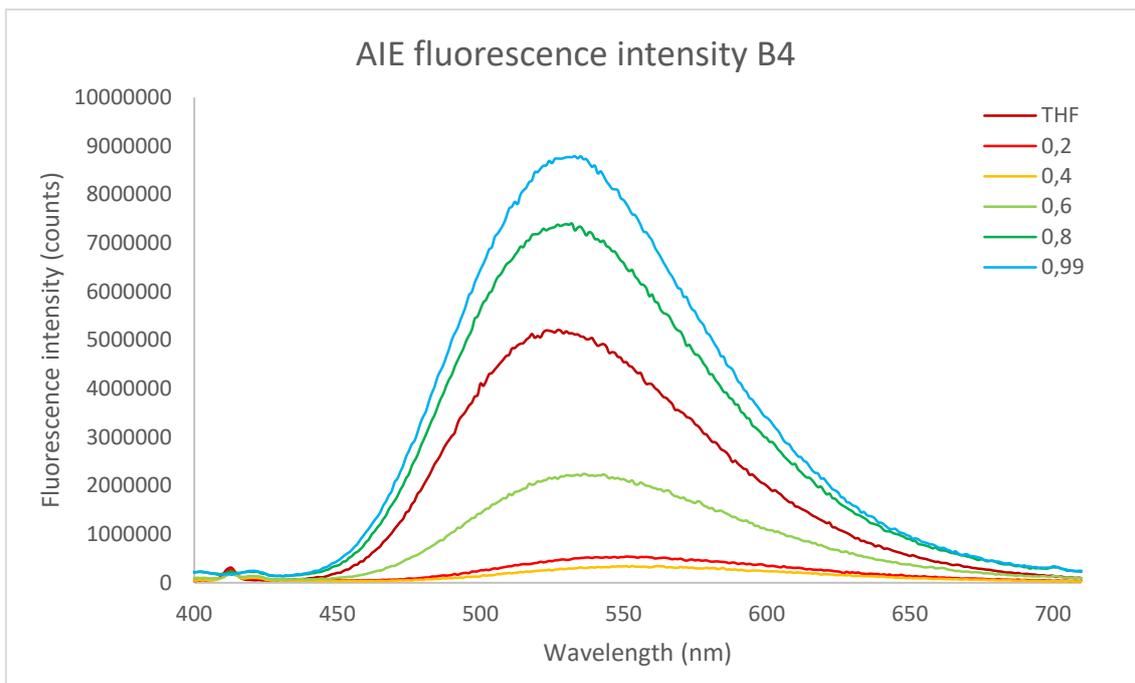
**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $C_{92}H_{77}N_4O_2$   $[M+H]^+$ : 1269.6047, found 1269.6041.



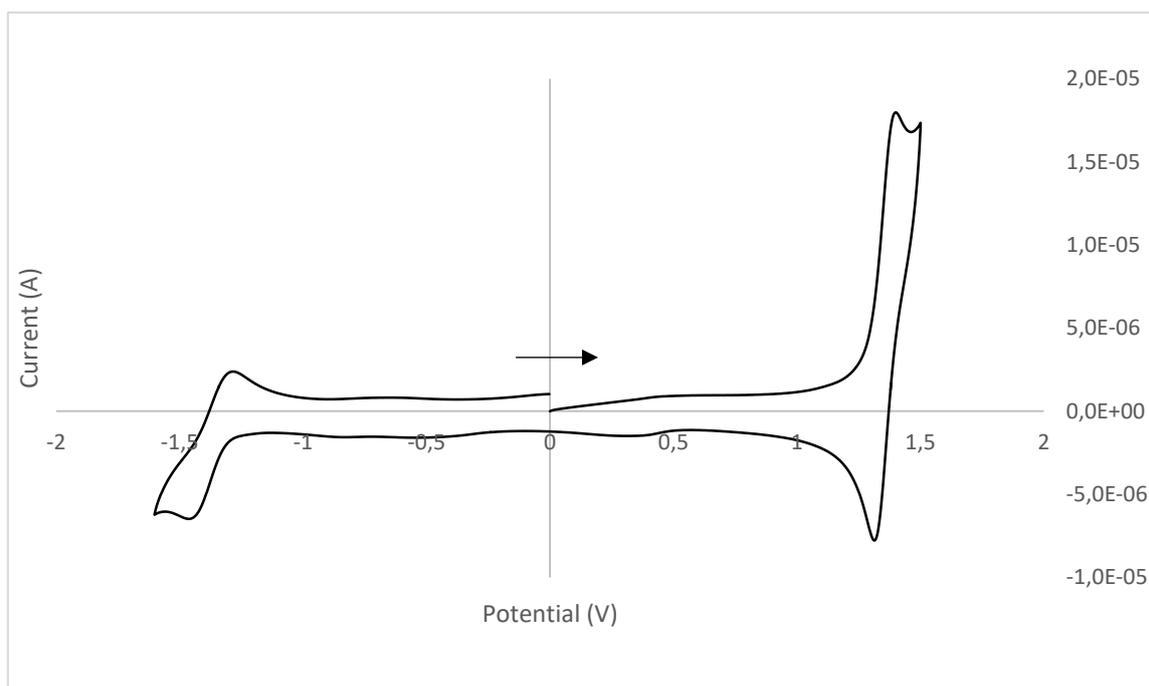
Complementary Figure 13 Fluorescence spectra of **B4** in solution (black, excited at 360 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 14 Photoluminescence decay of **B4** (excitation at 363 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)



Complementary Figure 15 AIEE plots for **B4**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 16 Cyclic voltammetry for compound **B4**

#### Compound I-2a (R=H)

##### **Synthesis :**

**I-2a** is obtained following the general procedure A product with carbazole (669 mg, 4 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (800 mg, 4 mmol, 1 eq) and cesium carbonate (1.56 g, 4.8 mmol, 1.2 eq) in 20 mL of acetonitrile. The crude product is purified by flash chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cy, 4/6) to give a yellow solid.

#### Compound I-2b (R=*t*Bu)

##### **Synthesis :**

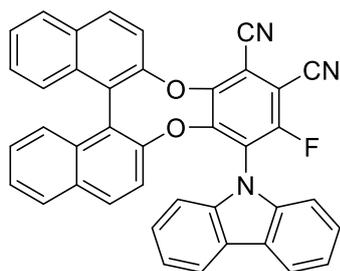
**I-2b** is obtained following the general procedure A with 3,6-ditertbutylcarbazole (279 mg, 1 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (200 mg, 1 mmol, 1 eq) and cesium carbonate (391 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) in 5 mL of acetonitrile. The crude product is purified by flash chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cy, 4/6) to give a yellow solid.

#### Compound I-2b (R=Ph)

##### **Synthesis :**

**I-2c** is obtained following the general procedure A with 3,6-diphenylcarbazole (319 mg, 1 mmol, 1 eq), tetrafluorophthalonitrile (200 mg, 1 mmol, 1 eq) and cesium carbonate (391 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) in 5 mL of acetonitrile. The crude product is purified by flash chromatography (EA/Cy, 5/95) to give a yellow solid.

### Compound C'1



### Synthesis :

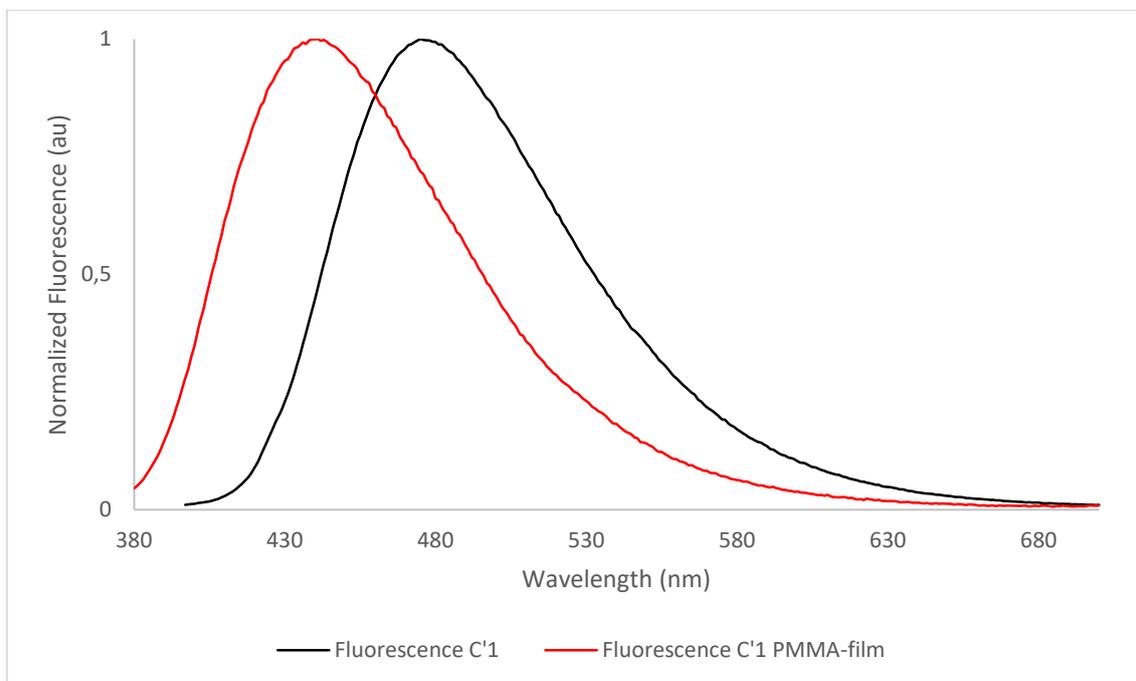
**C'1** (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure B with **I-2a** (100 mg, considered as 1 eq), (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (106 mg, 0.37 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (102 mg, 0.74 mmol, 2 eq) in 2 mL of DMF. Flash chromatography was performed (AE/Cy, 1/9) to give compound **C'1** as a yellow solid (122 mg, 0.206 mmol, 23% yield over two steps).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.18 (dd, *J* = 16.8, 8.3 Hz, 2H), 8.06 (dd, *J* = 19.2, 7.9 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.64 – 7.52 (m, 2H), 7.52 – 7.31 (m, 6H), 7.24 – 7.12 (m, 3H), 6.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H).

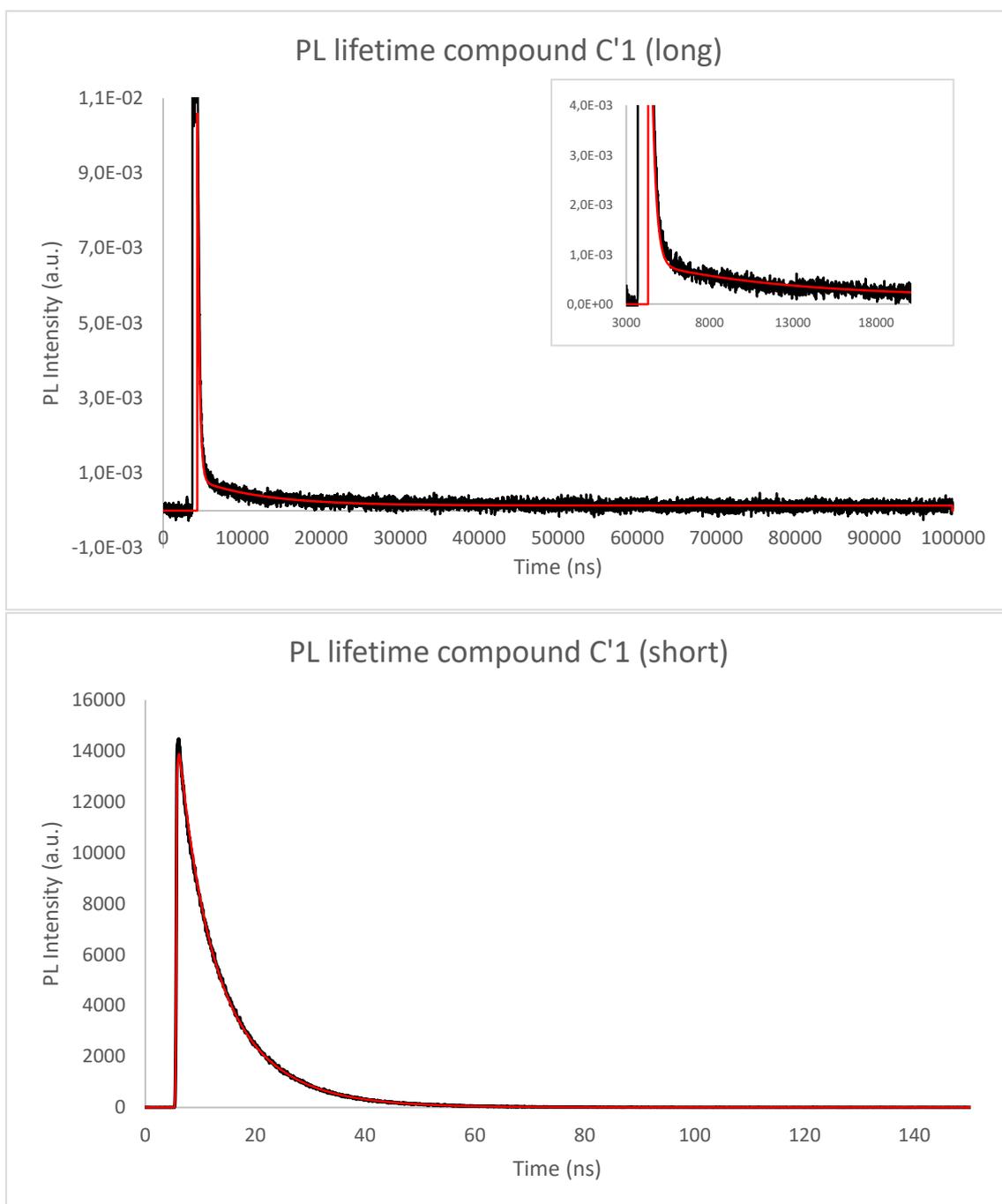
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.9, 156.2, 152.7, 152.7, 150.2, 150.2, 149.3, 148.9, 140.3, 140.2, 132.5, 132.18, 131.96, 131.91, 131.84, 131.7, 128.7, 128.6, 127.5, 126.98, 126.96, 126.74, 126.73, 126.6, 121.8, 121.3, 121.1, 120.6, 120.2, 120.1, 111.8, 111.8, 110.2, 110.1, 109.4, 100.8, 100.6.

**<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -109.49.

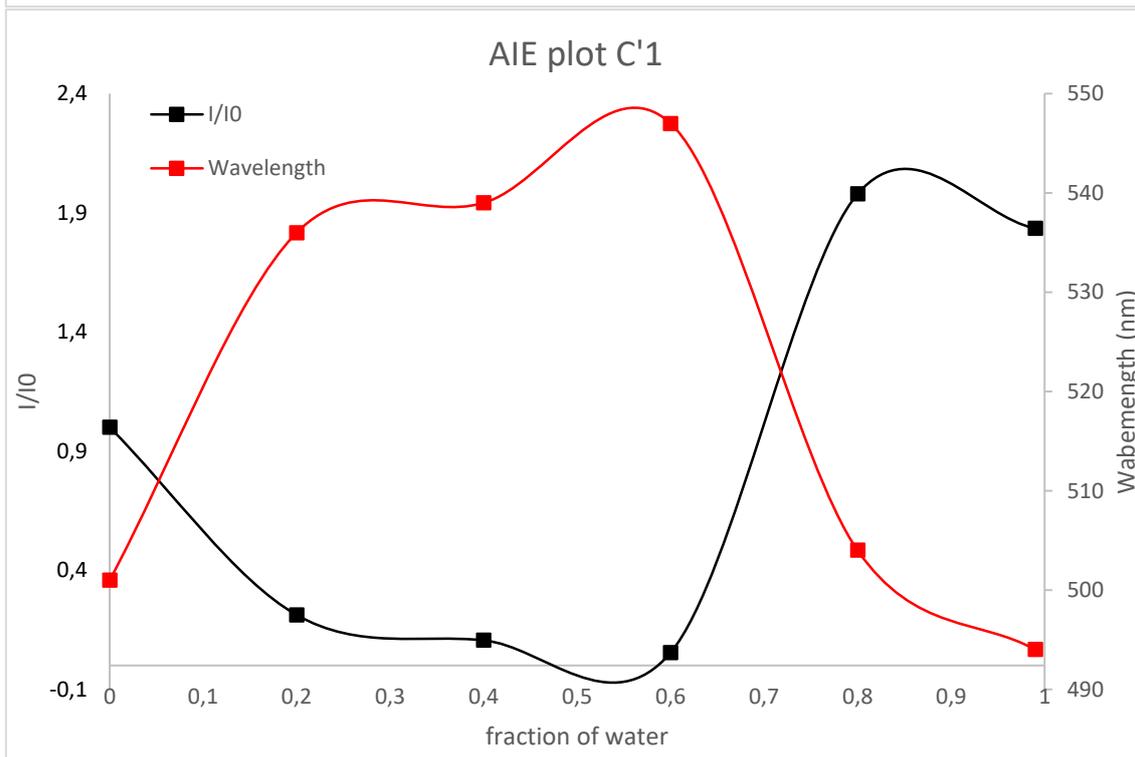
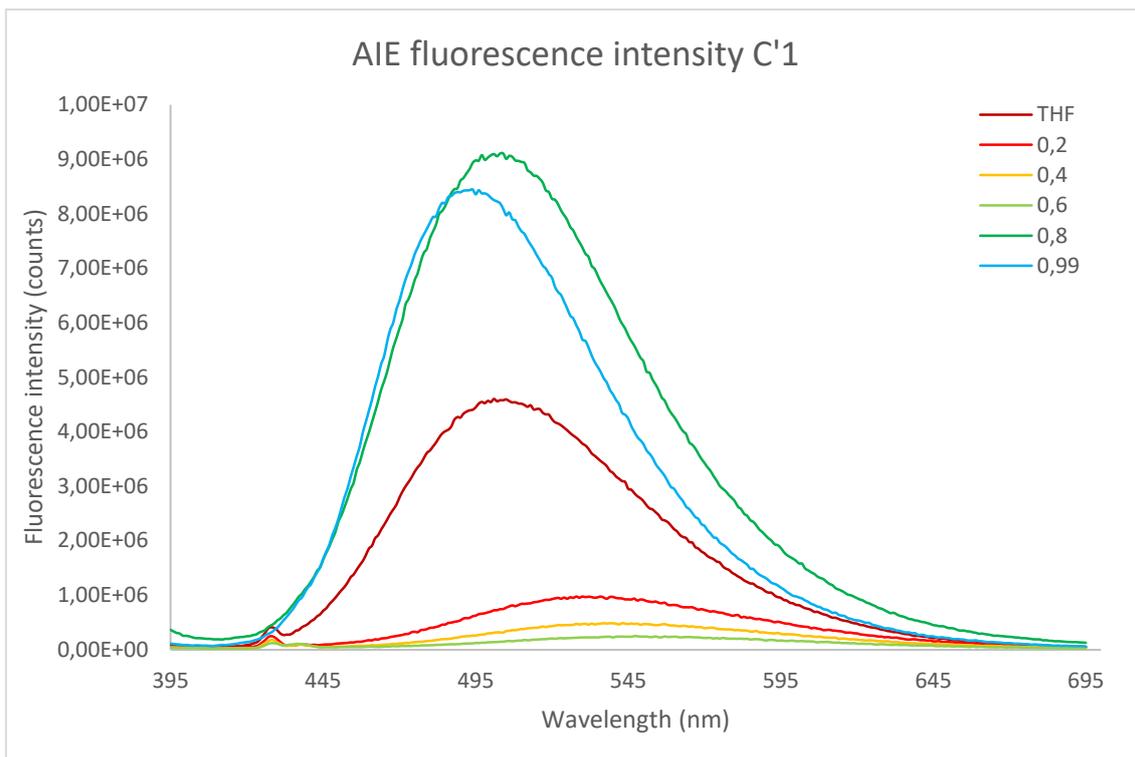
**HRMS (ESI-TOF):** *m/z* calculated for C<sub>40</sub>H<sub>21</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 594.1618, found 594.1607.



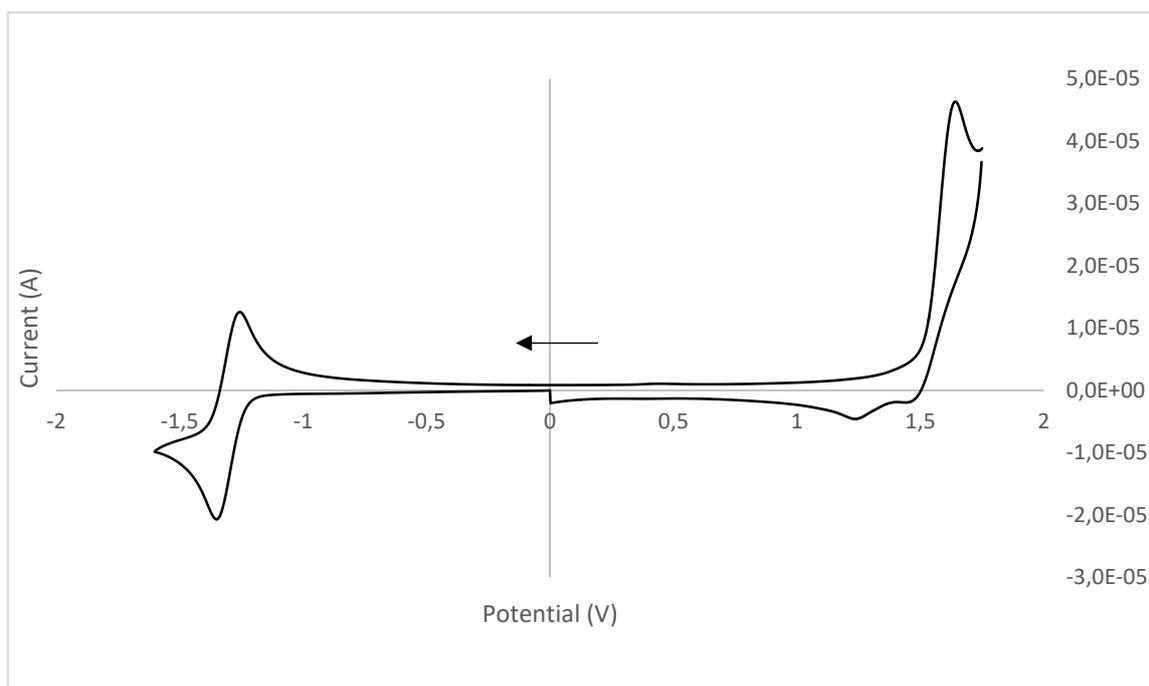
Complementary Figure 17 Fluorescence spectra of **C'1** in solution (black, excited at 370 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 18 Photoluminescence decay of **C'1** (excitation at 380 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

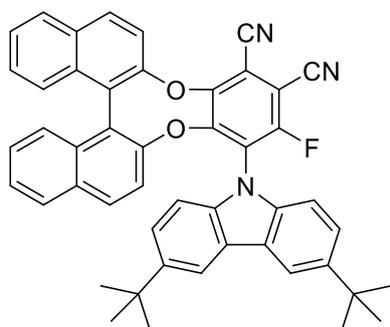


Complementary Figure 19 AIEE plots for **C'1**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 20 Cyclic voltammety for compound **C'1**

### Compound **C'2**



### Synthesis :

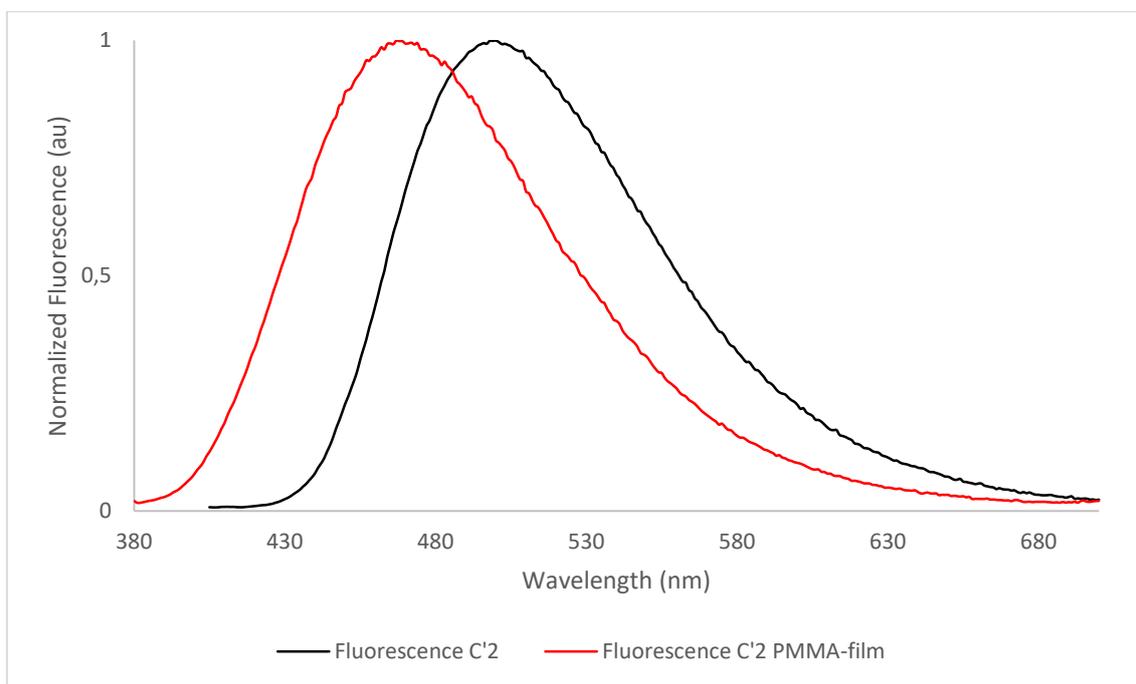
**C'2** (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure B with **I-2b** (100 mg, considered as 1 eq), (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (63 mg, 0.22 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (60 mg, 0.44 mmol, 2 eq) in 1.1 mL of DMF. Flash chromatography was performed (AE/Cy, 1/9) to give compound **C'2** as a yellow solid (49 mg, 0.069 mmol, 45% yield over two steps).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.16 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.06 (dd, *J* = 8.3, 4.9 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.64 – 7.54 (m, 2H), 7.46 (d, *J* = 22.6 Hz, 2H), 7.41 – 7.35 (m, 3H), 7.19 (dd, *J* = 8.7, 1.9 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 8.5, 2.6 Hz, 1H), 6.60 (dd, *J* = 10.6, 8.8 Hz, 2H), 1.53 (s, 10H), 1.34 (s, 9H).

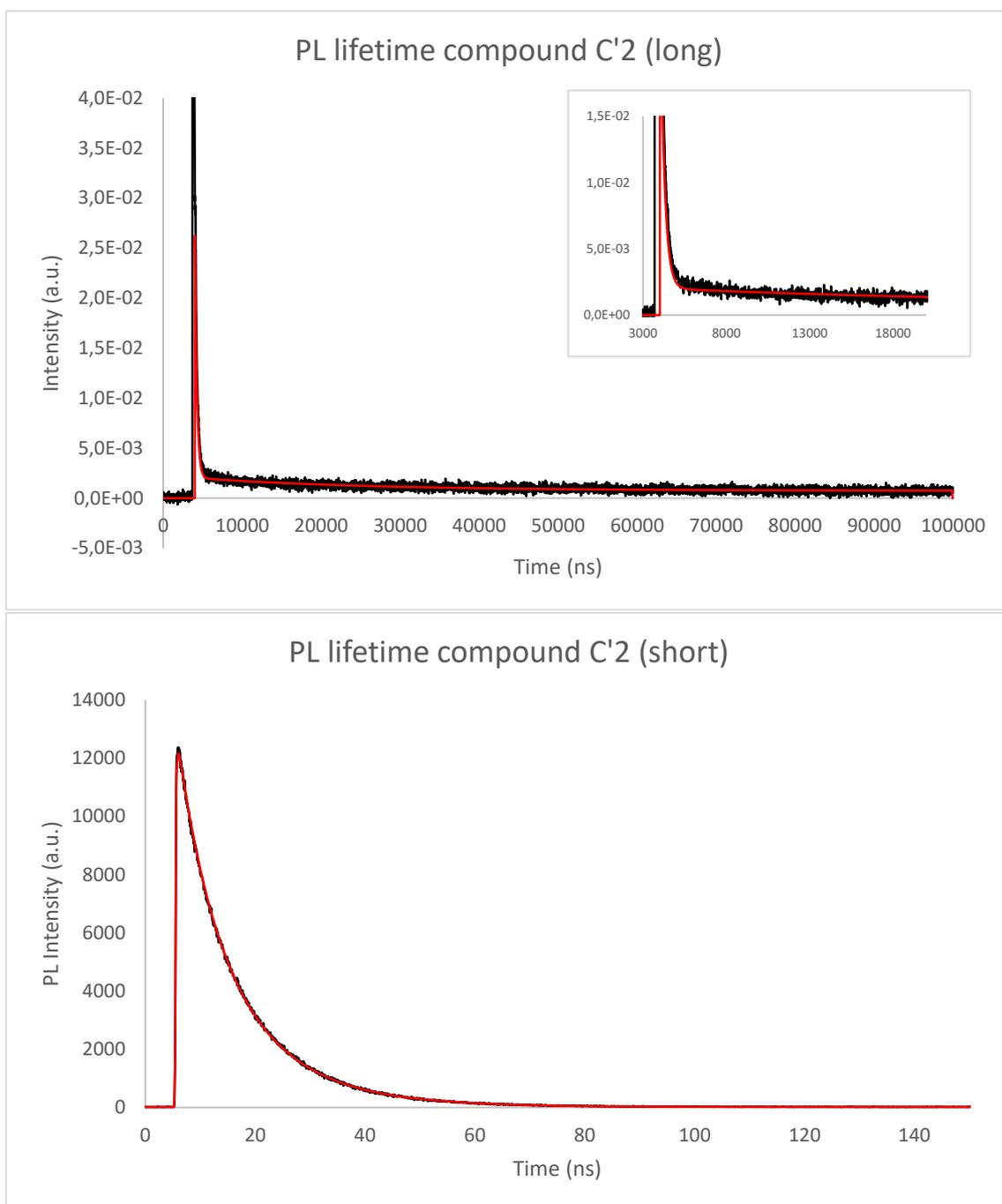
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.2, 152.5, 150.2, 149.4, 149.1, 144.8, 144.4, 138.7, 138.7, 132.5, 132.2, 132.0, 131.9, 131.8, 131.6, 128.7, 128.5, 127.6, 127.4, 127.0, 126.8, 126.6, 126.5, 125.9, 125.8, 125.0, 124.9, 124.6, 124.5, 124.4, 124.3, 120.4, 117.1, 116.6, 111.9, 110.2, 109.6, 109.0, 100.7, 100.5, 35.1, 34.8, 32.1, 32.0.

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -109.00.

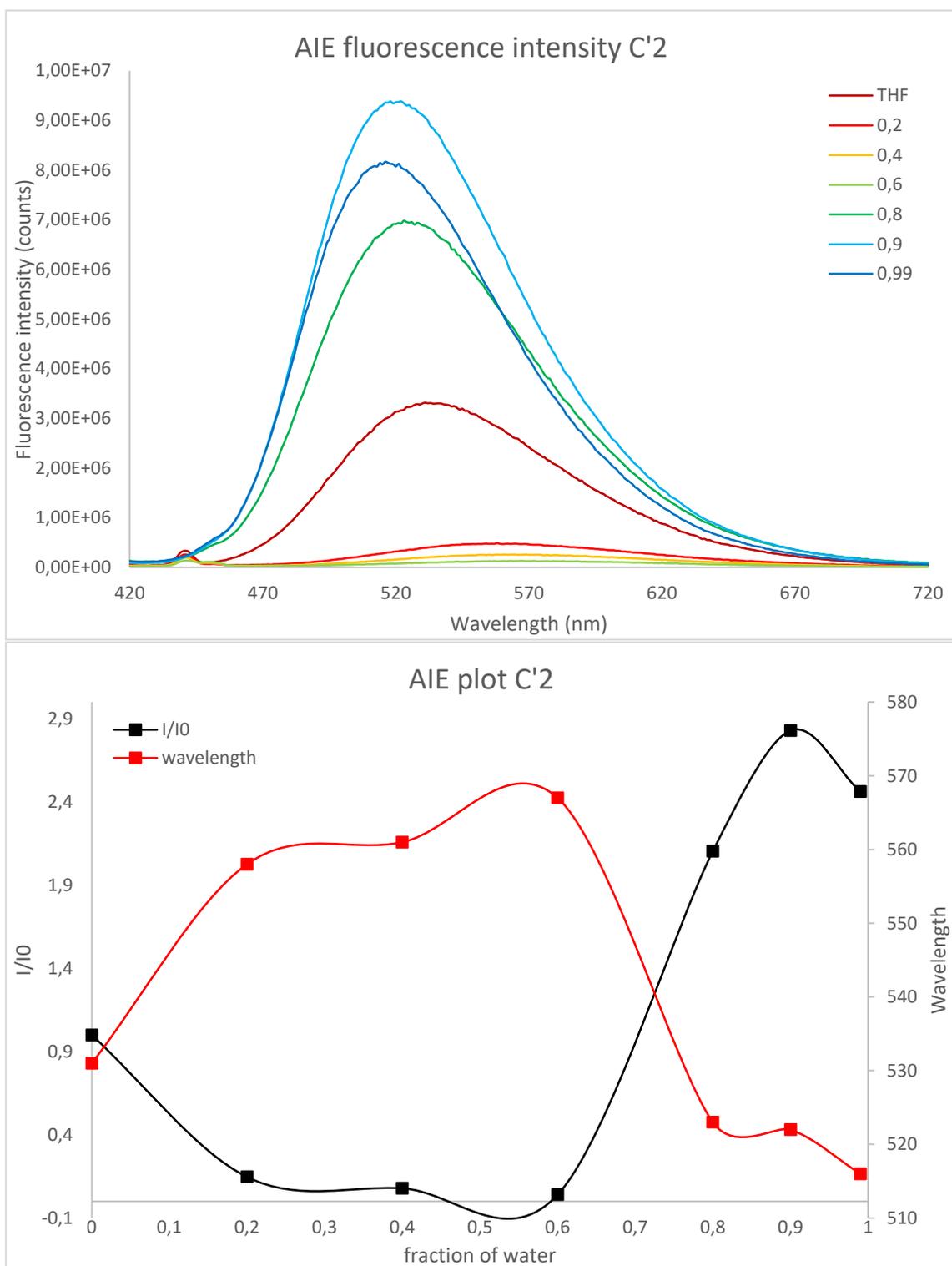
HRMS (ESI-TOF):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{FN}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 706.2870, found 706.2859.



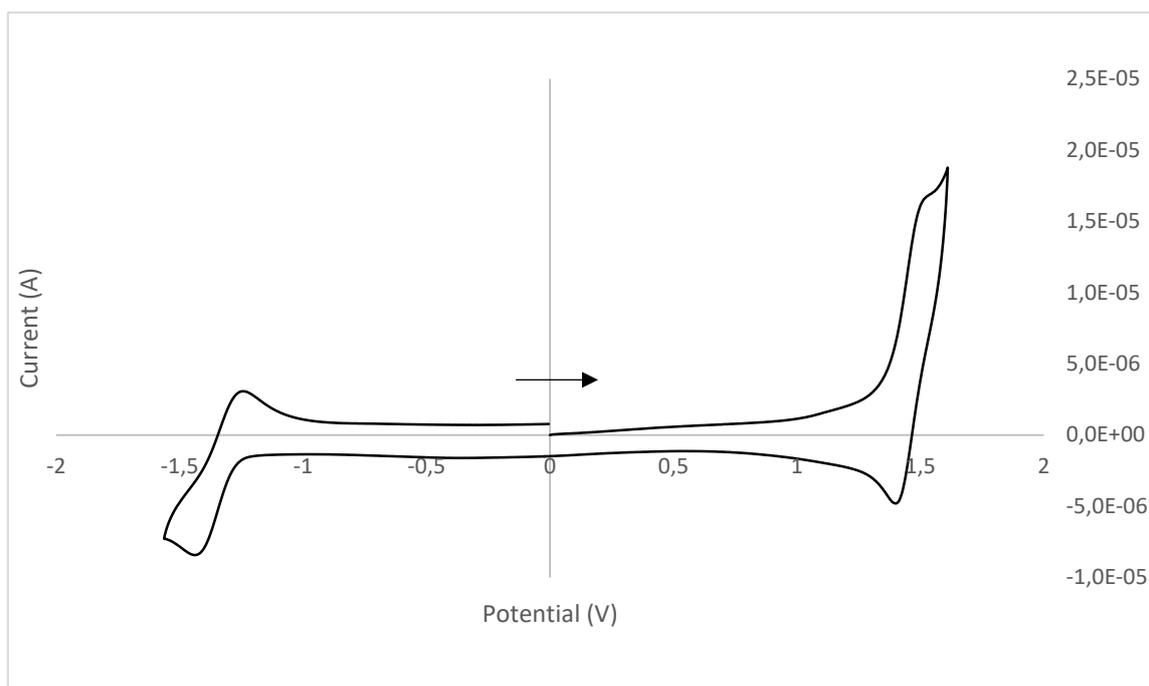
Complementary Figure 21 Fluorescence spectra of **C'2** in solution (black, excited at 395 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 22 Photoluminescence decay of C'2 (excitation at 410 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

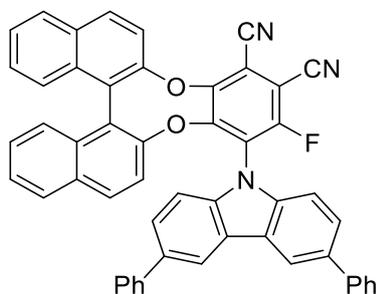


Complementary Figure 23 AIEE plots for **C'2**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with I<sub>0</sub> luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 24 Cyclic voltammety for compound C'2

### Compound C'3



### Synthesis :

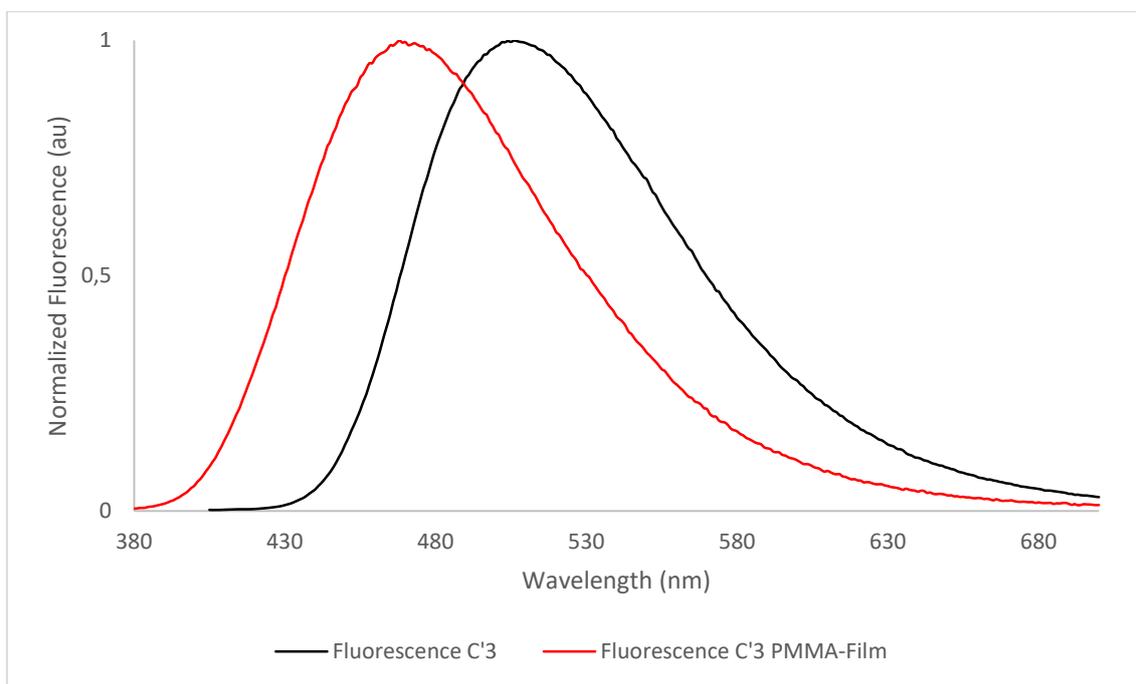
C'3 (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure B with **I-2c** (100 mg, considered as 1 eq), (*S*)/(*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) (57 mg, 0.2 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (55 mg, 0.4 mmol, 2 eq) in 1 mL of DMF. Flash chromatography was performed (AE/Cy, 1/9) to give compound C'3 as a yellow solid (85 mg, 0.114 mmol, 55% yield over two steps).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.44 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.32 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.85 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 7.82 – 7.75 (m, 3H), 7.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.58 – 7.35 (m, 14H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 6.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.59 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H).

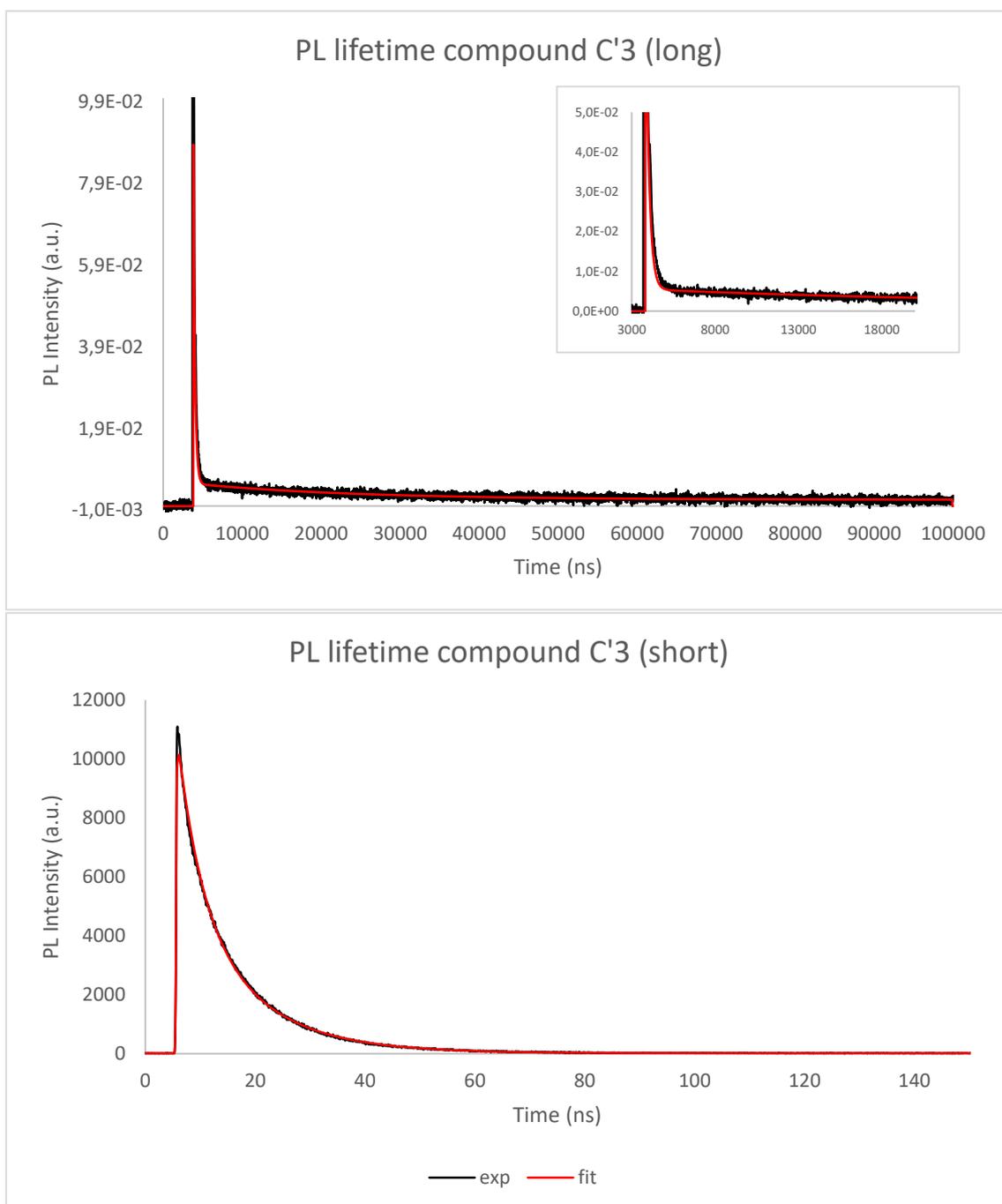
<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.8, 156.1, 152.6, 152.6, 150.3, 150.3, 149.4, 148.9, 141.43, 141.38, 140.2, 140.0, 135.6, 135.2, 132.5, 132.2, 132.00, 131.99, 131.88, 131.8, 129.1, 128.9, 128.7, 128.6, 127.7, 127.59, 127.55, 127.4, 127.3, 127.0, 127.0, 126.8, 126.67, 126.65, 126.61, 126.5, 125.23, 125.19, 125.05, 125.00, 124.89, 124.87, 120.3, 120.1, 119.7, 119.2, 111.84, 111.81, 110.6, 110.2, 109.9, 109.59, 109.55, 100.9, 100.7.

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -109.52.

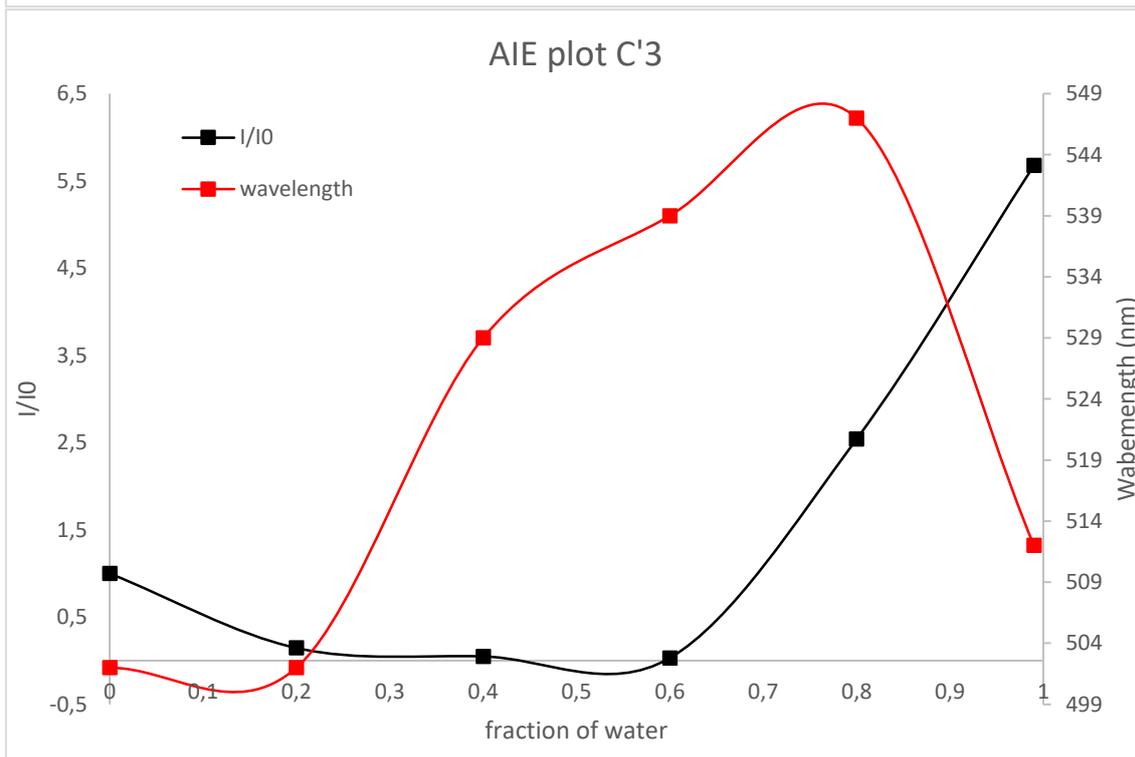
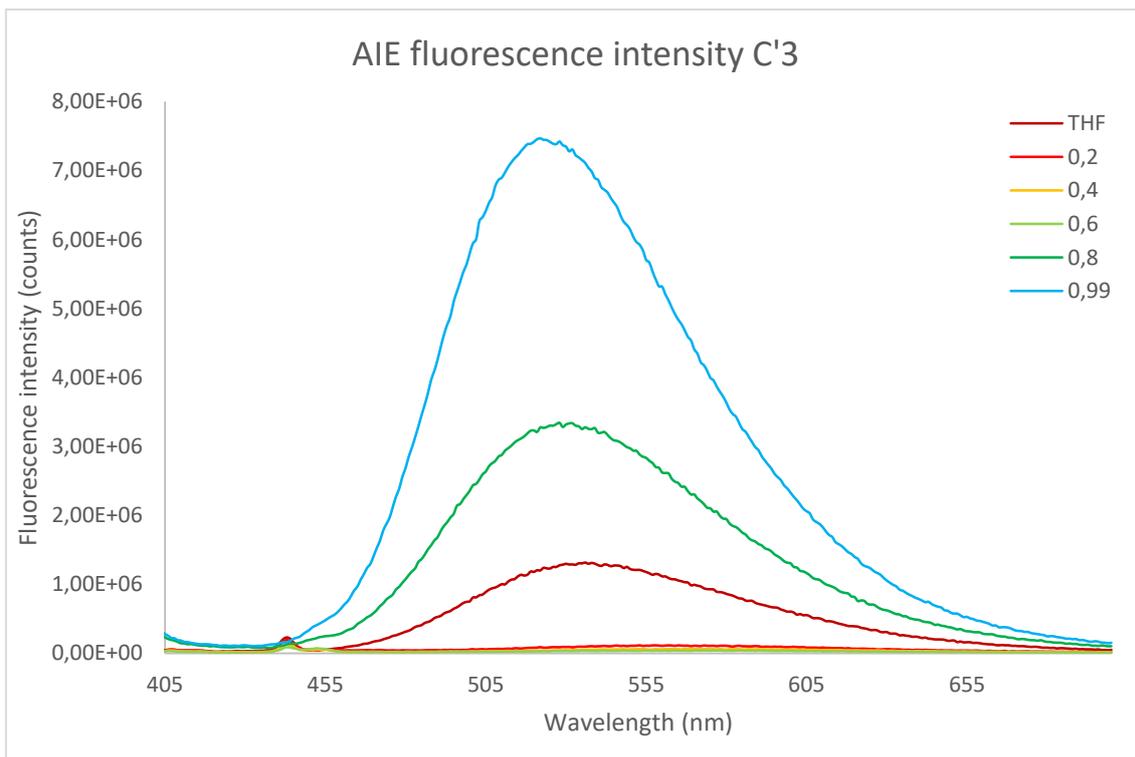
HRMS (ESI-TOF):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{52}\text{H}_{29}\text{FN}_3\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 746.2244, found 746.2233.



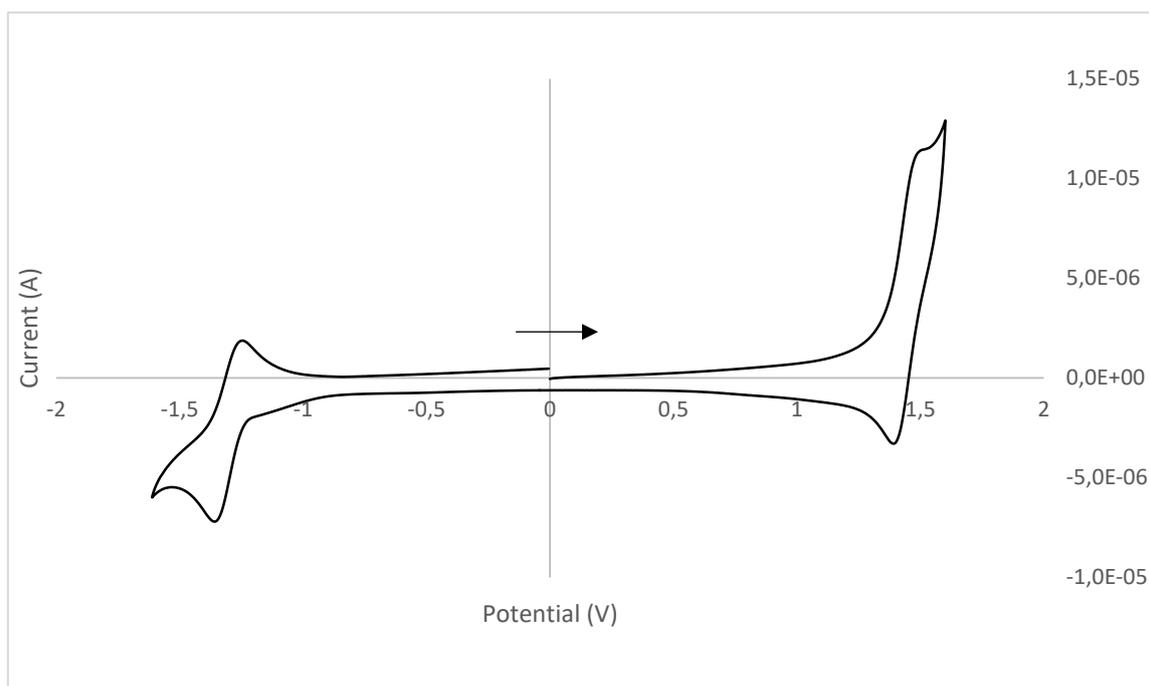
Complementary Figure 25 Fluorescence spectra of **C'3** in solution (black, excited at 395 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 26 Photoluminescence decay of C'3 (excitation at 390 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

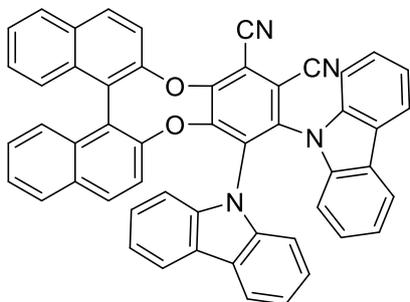


Complementary Figure 27 AIEE plots for **C'3**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 28 Cyclic voltammety for compound C'3

### Compound C1



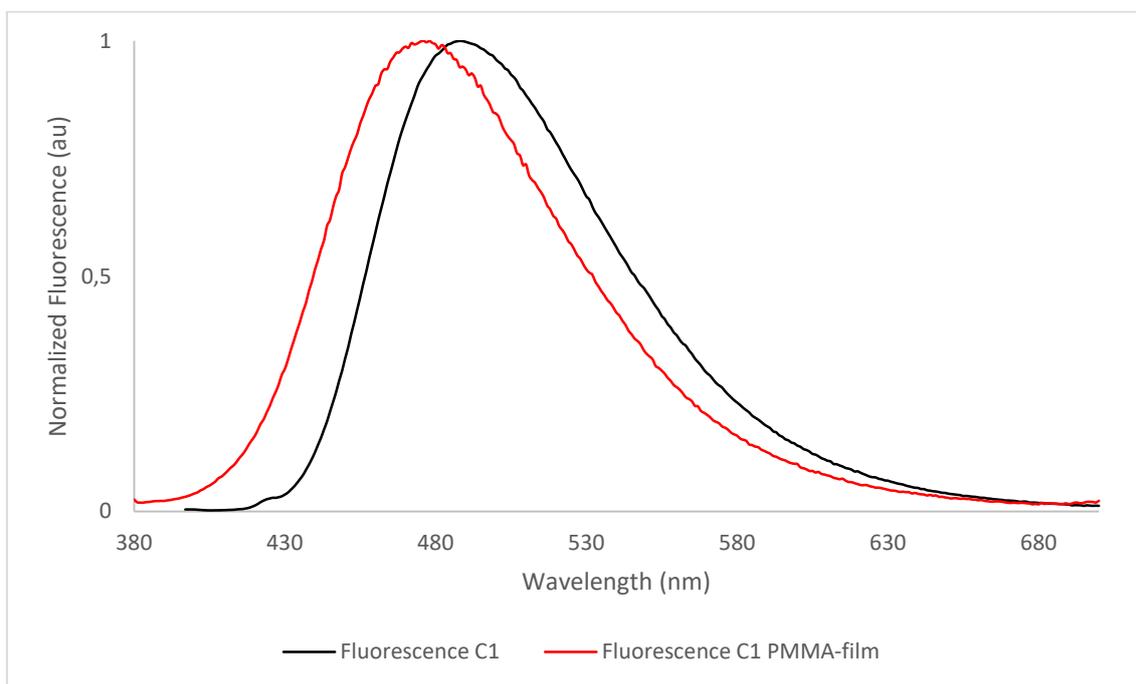
### Synthesis :

**C1** (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure C with compound **C'1** (50 mg, 0.08 mmol, 1 eq), carbazole (14 mg, 0.08 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (14 mg, 0.1 mmol, 1.2 eq) in 1 mL of DMF. Flash chromatography was performed ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cy}$ , 4:6) to give compound **C1** as a yellow solid (56 mg, 0.076 mmol, 99% yield).

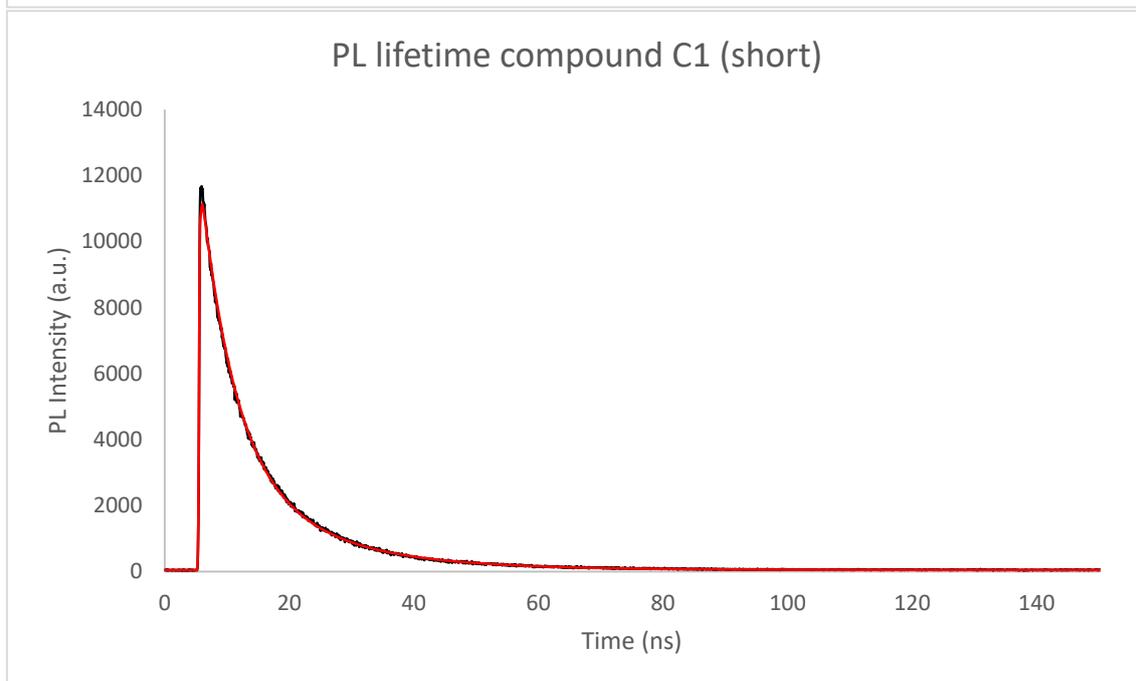
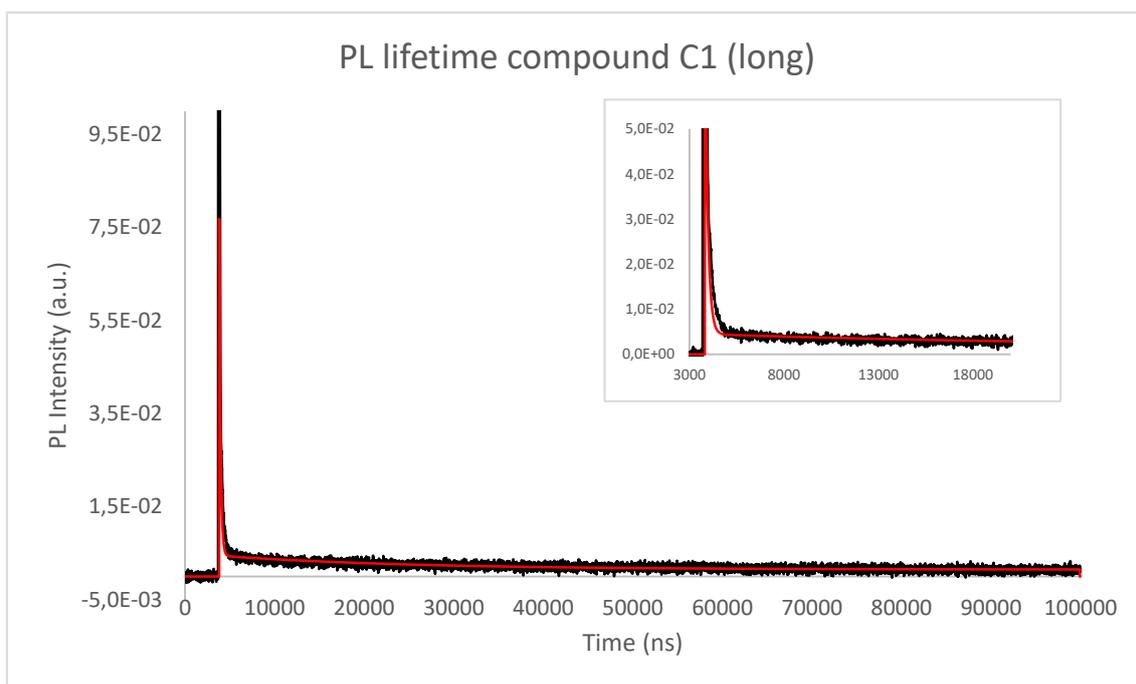
**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.24 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.83 (dd,  $J = 8.3, 3.7$  Hz, 2H), 7.78 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.68 (dd,  $J = 11.5, 8.3$  Hz, 2H), 7.62 – 7.44 (m, 7H), 7.39 (dd,  $J = 13.3, 6.2$  Hz, 3H), 7.30 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.13 (dt,  $J = 14.7, 7.7$  Hz, 2H), 6.87 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.83 – 6.74 (m, 1H), 6.64 – 6.48 (m, 2H), 6.42 (dd,  $J = 8.4, 5.4$  Hz, 3H).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.7, 152.1, 149.4, 149.2, 139.8, 139.2, 138.19, 138.17, 136.7, 135.2, 132.6, 132.1, 132.0, 131.9, 131.6, 128.7, 128.6, 127.6, 127.5, 127.1, 126.8, 126.6, 126.5, 126.34, 126.30, 125.03, 124.99, 124.7, 124.5, 124.2, 124.0, 123.9, 121.7, 121.07, 121.06, 120.1, 120.7, 120.6, 120.23, 120.17, 119.9, 119.7, 113.2, 112.8, 112.32, 110.8, 110.5, 110.1, 109.84, 109.77.

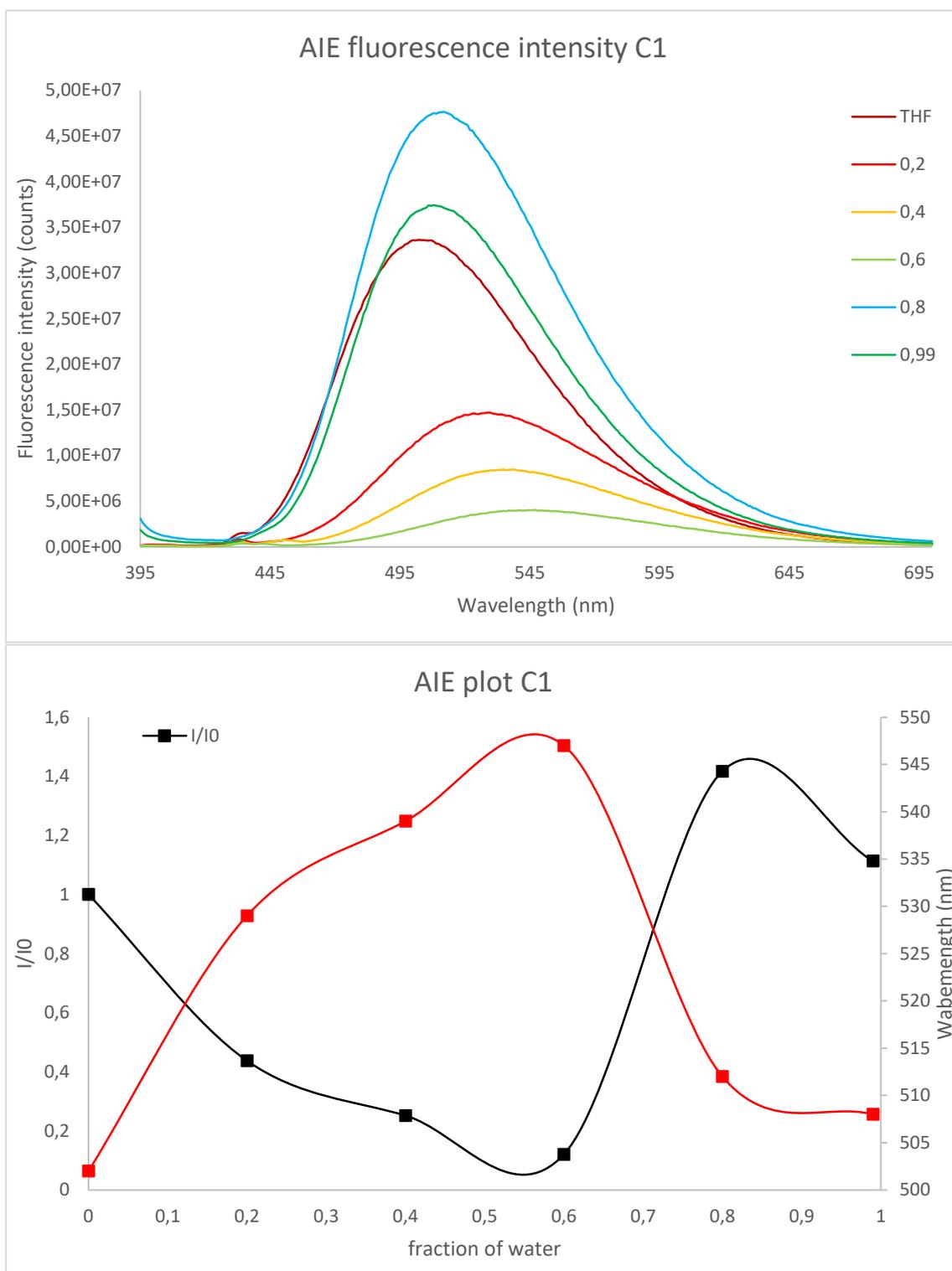
**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $C_{52}H_{29}N_4O_2$   $[M+H]^+$ : 741.2291, found 741.2278.



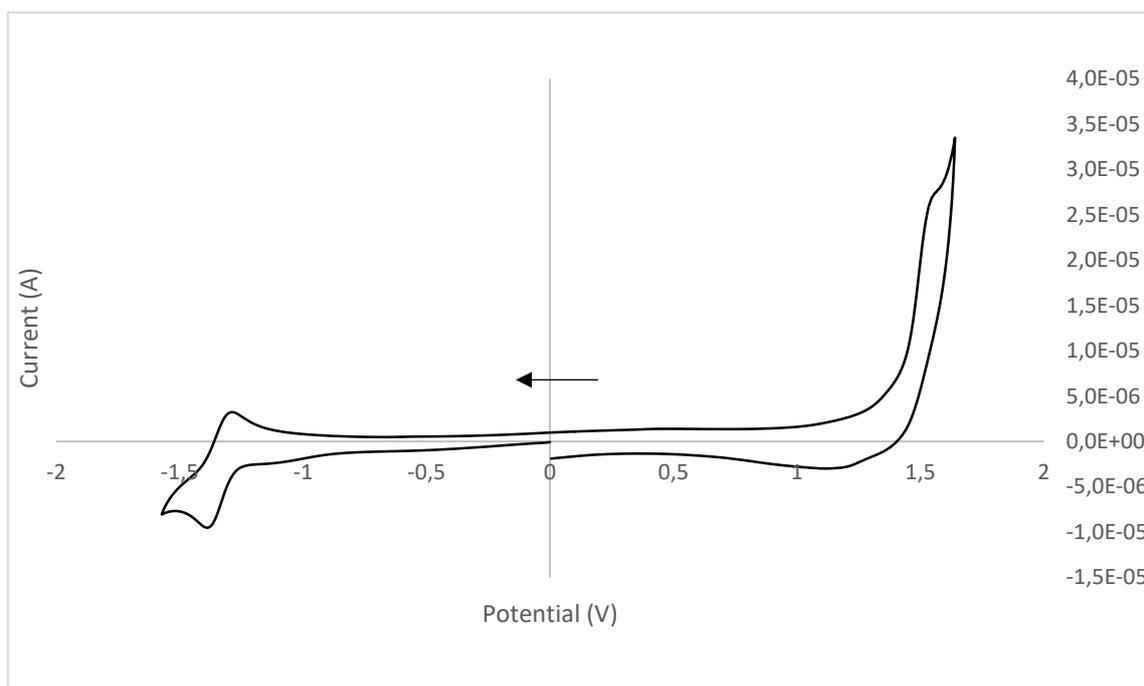
Complementary Figure 29 Fluorescence spectra of **C1** in solution (black, excited at 370 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 30 Photoluminescence decay of **C1** (excitation at 385 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

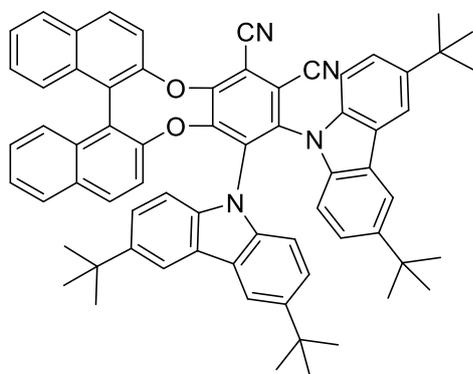


Complementary Figure 31 AIEE plots for **C1**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with I<sub>0</sub> luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 32 Cyclic voltammetry for compound **C1**

### Compound **C2**



### Synthesis :

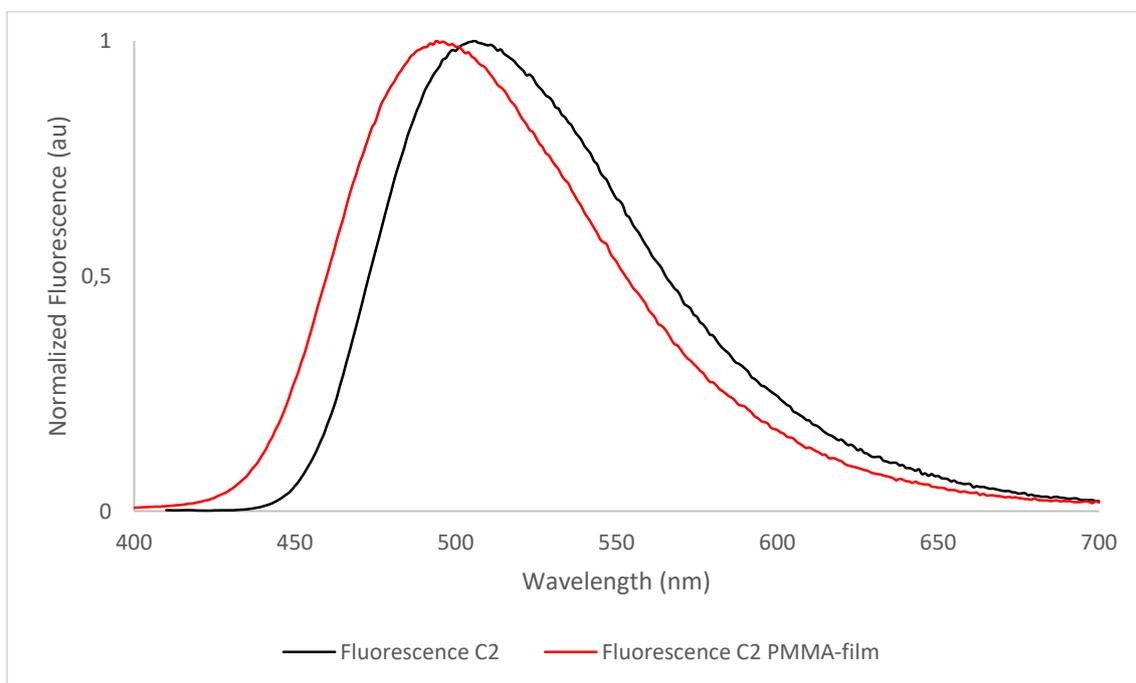
**C2** (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure C with compound **C'2** (30 mg, 0.043 mmol, 1 eq), 3,6-ditertbutylcarbazole (12 mg, 0.043 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (7 mg, 0.05 mmol, 1.2 eq) in 1mL of DMF. Flash chromatography was performed ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cy}$ , 3:7) to give compound **C2** a yellow solid (33 mg, 0.034 mmol, 79% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.25 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 8.11 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.85 (dd,  $J = 11.1, 8.5$  Hz, 2H), 7.74 – 7.30 (m, 13H), 7.21 (dd,  $J = 8.6, 1.9$  Hz, 1H), 6.69 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.25 (dd,  $J = 8.5, 1.9$  Hz, 1H), 6.11 (dd,  $J = 8.6, 1.9$  Hz, 1H), 6.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.86 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 1.48 (d,  $J = 3.3$  Hz, 9H), 1.34 (d,  $J = 3.3$  Hz, 9H), 1.26 – 1.20 (m, 10H), 1.19 (d,  $J = 3.4$  Hz, 9H).

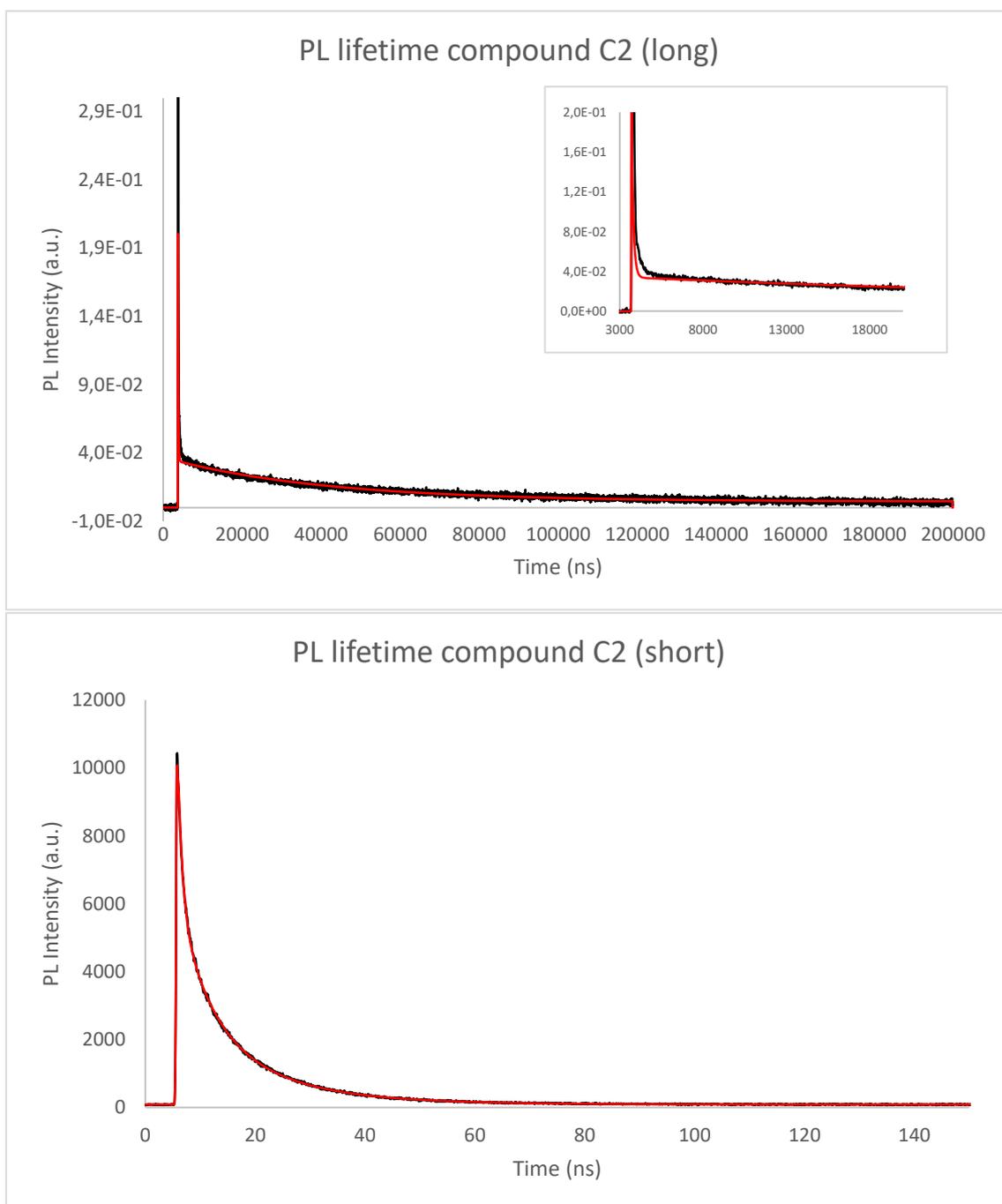
$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.3, 151.5, 149.62, 149.61, 144.6, 144.1, 143.7, 143.6, 138.1, 137.5, 136.3, 136.2, 136.2, 135.2, 132.6, 132.14, 132.09, 131.9, 131.8, 131.6, 128.7, 128.6, 127.5, 127.4, 127.2, 126.8, 126.5, 126.4, 125.15, 125.12, 125.08, 125.05, 124.2, 124.1, 123.9, 122.1, 121.9, 120.8,

120.5, 116.5, 116.0, 115.3, 115.0, 113.4, 112.8, 112.6, 110.2, 109.5, 109.5, 109.3, 109.3, 34.9, 34.8, 34.4, 34.4, 32.2, 32.0, 31.8, 31.8.

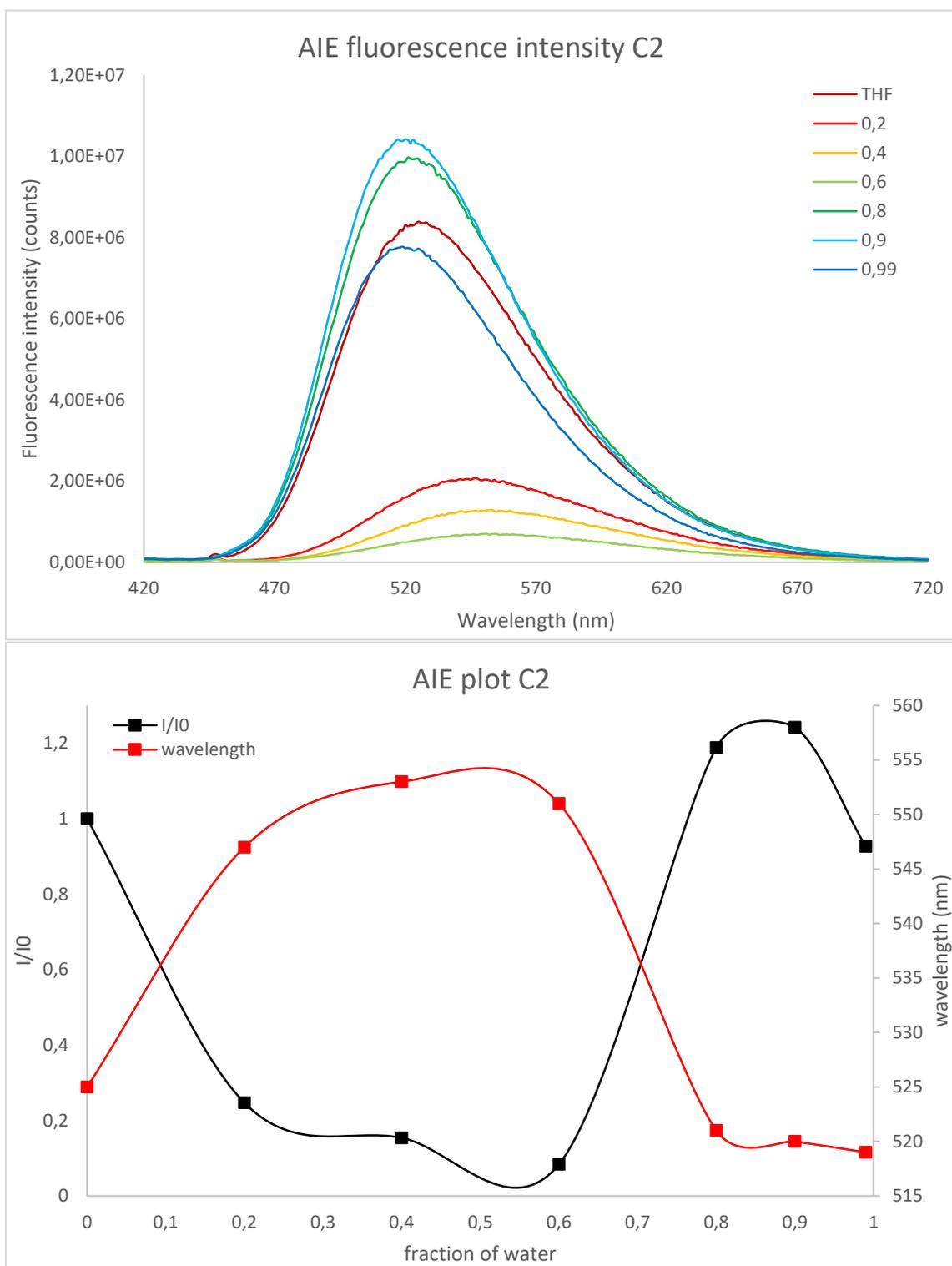
**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $C_{68}H_{61}N_4O_2$   $[M+H]^+$ : 965.4795, found 965.4783.



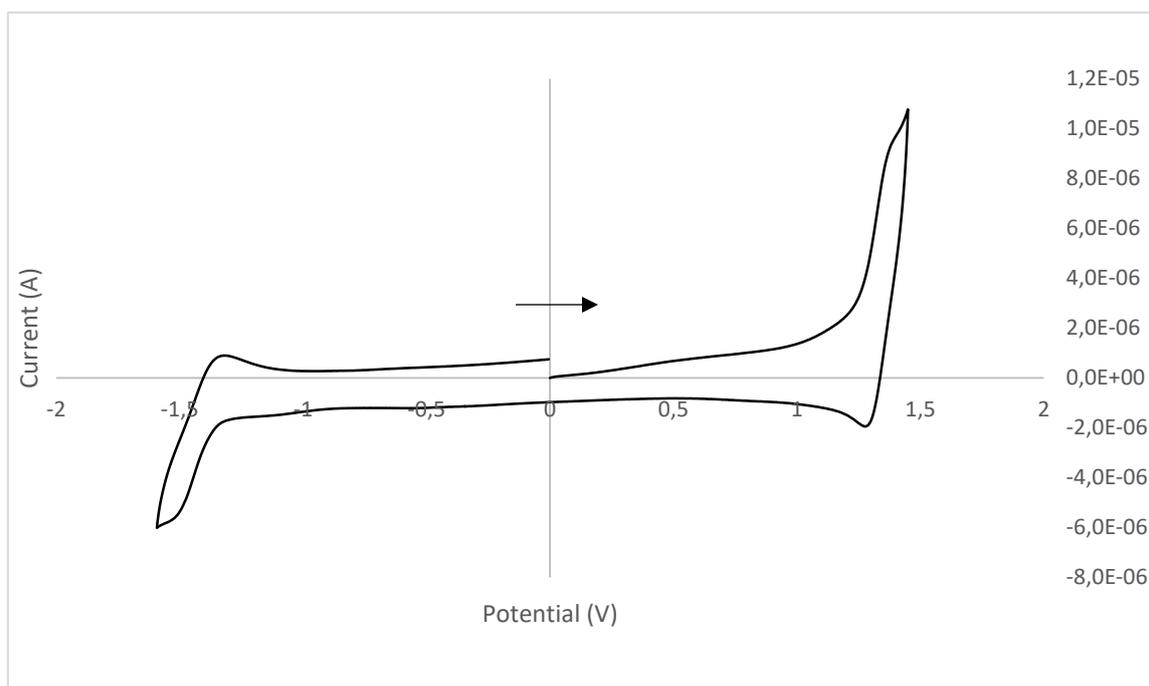
Complementary Figure 33 Fluorescence spectra of **C2** in solution (black, excited at 400 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 34 Photoluminescence decay of **C2** (excitation at 410 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

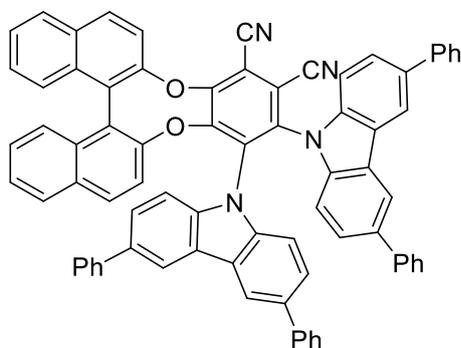


Complementary Figure 35 AIEE plots for **C2**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with I0 luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 36 Cyclic voltammetry for compound **C2**

### Compound **C3**



### Synthesis :

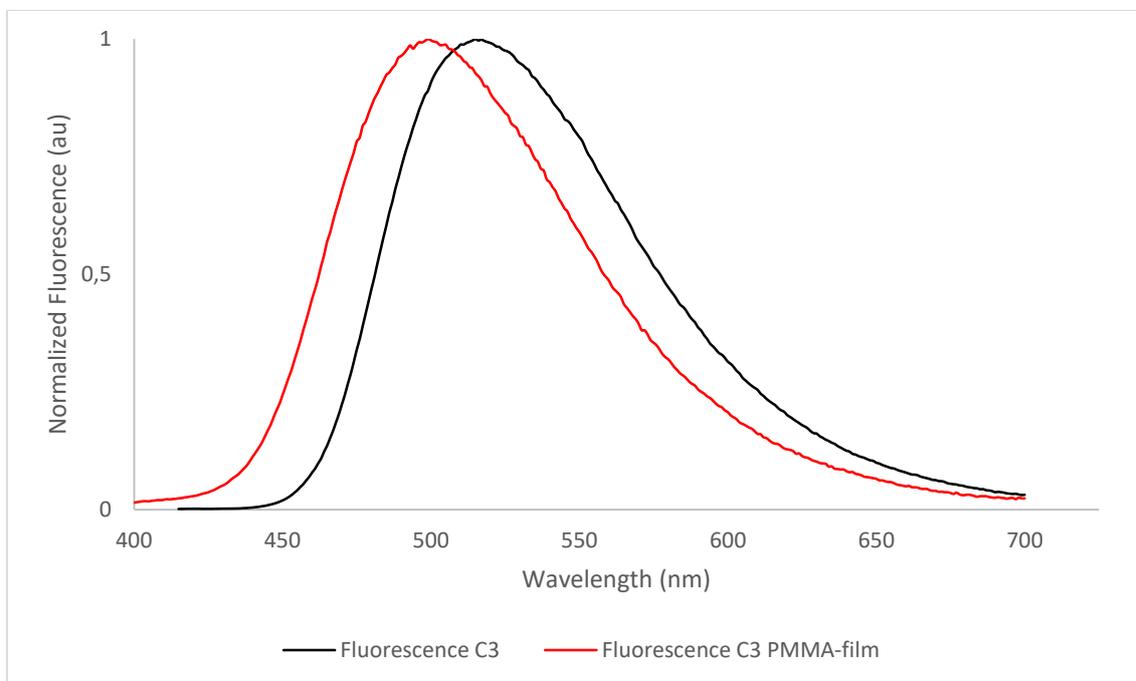
**C3** (*S*)/(*R*) was obtained following the general procedure C with compound **C'3** (50 mg, 0.07 mmol, 1 eq), 3,6-diphenylcarbazole (22 mg, 0.07 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (11 mg, 0.08 mmol, 1.2 eq) in 1 mL of DMF. Flash chromatography was performed (Toluene/Cy, 8:2) to give **C3** as a yellow solid (58 mg, 0.055 mmol, 79% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.28 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.92 – 7.81 (m, 5H), 7.72 (dd, *J* = 18.3, 5.1 Hz, 3H), 7.67 – 7.27 (m, 25H), 7.25 – 7.22 (m, 3H), 6.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.77 – 6.65 (m, 2H), 6.55 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 6.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

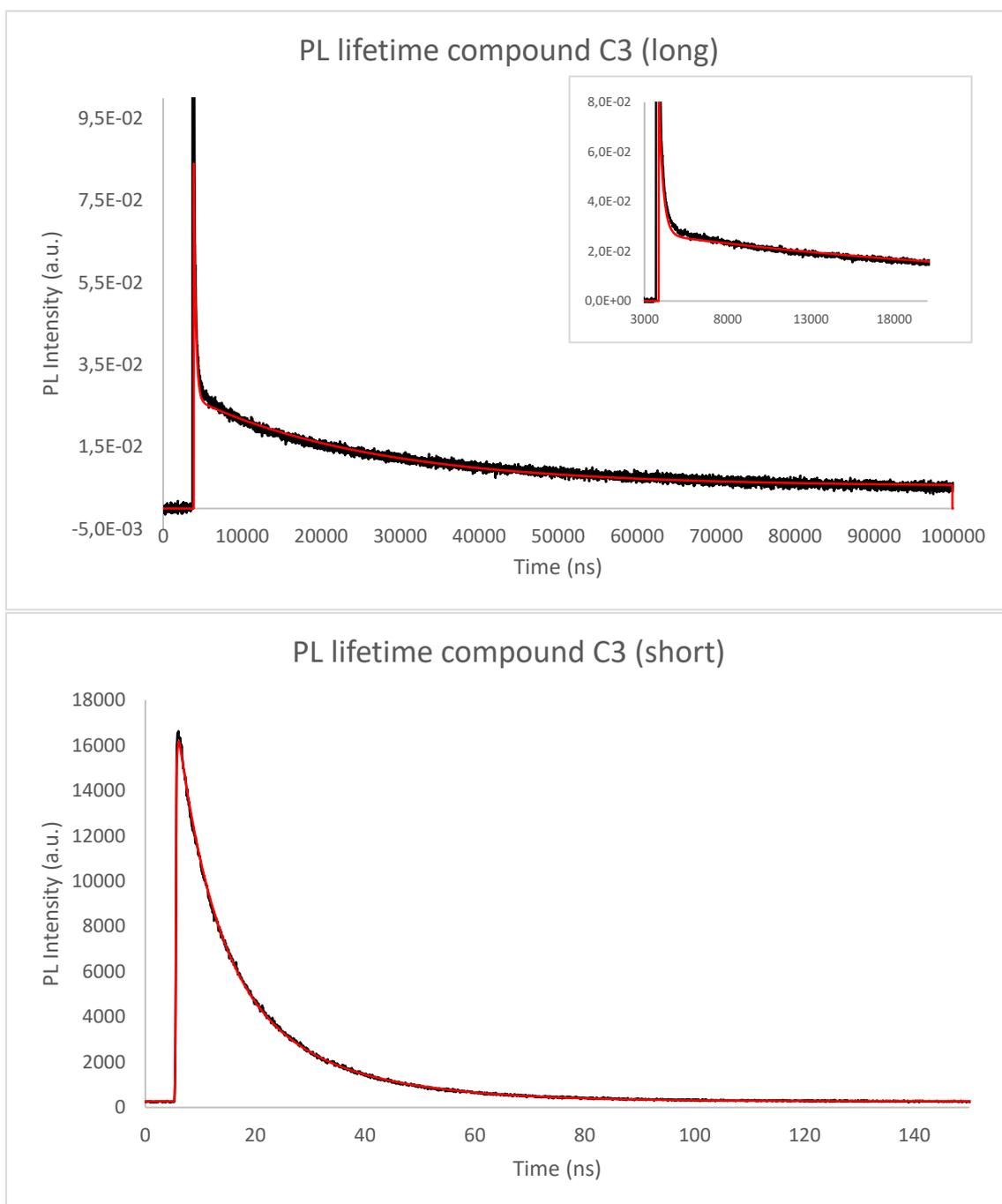
**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.0, 152.4, 149.5, 149.3, 141.5, 141.4, 141.3, 141.3, 140.2, 139.8, 138.4, 138.3, 137.4, 135.7, 135.5, 134.97, 134.95, 134.8, 132.6, 132.2, 132.1, 131.94, 131.91, 131.8, 129.0, 128.9, 128.83, 128.76, 128.72, 128.6, 127.7, 127.55, 127.52, 127.3, 127.29, 127.28, 127.1,

127.0, 126.93, 126.89, 126.82, 126.77, 126.67, 126.55, 125.9, 125.5, 125.08, 125.04, 124.97, 124.8, 124.1, 124.0, 120.7, 120.2, 119.3, 118.9, 118.2, 117.9, 113.5, 112.9, 112.4, 111.3, 111.2, 110.8, 110.71, 110.67.

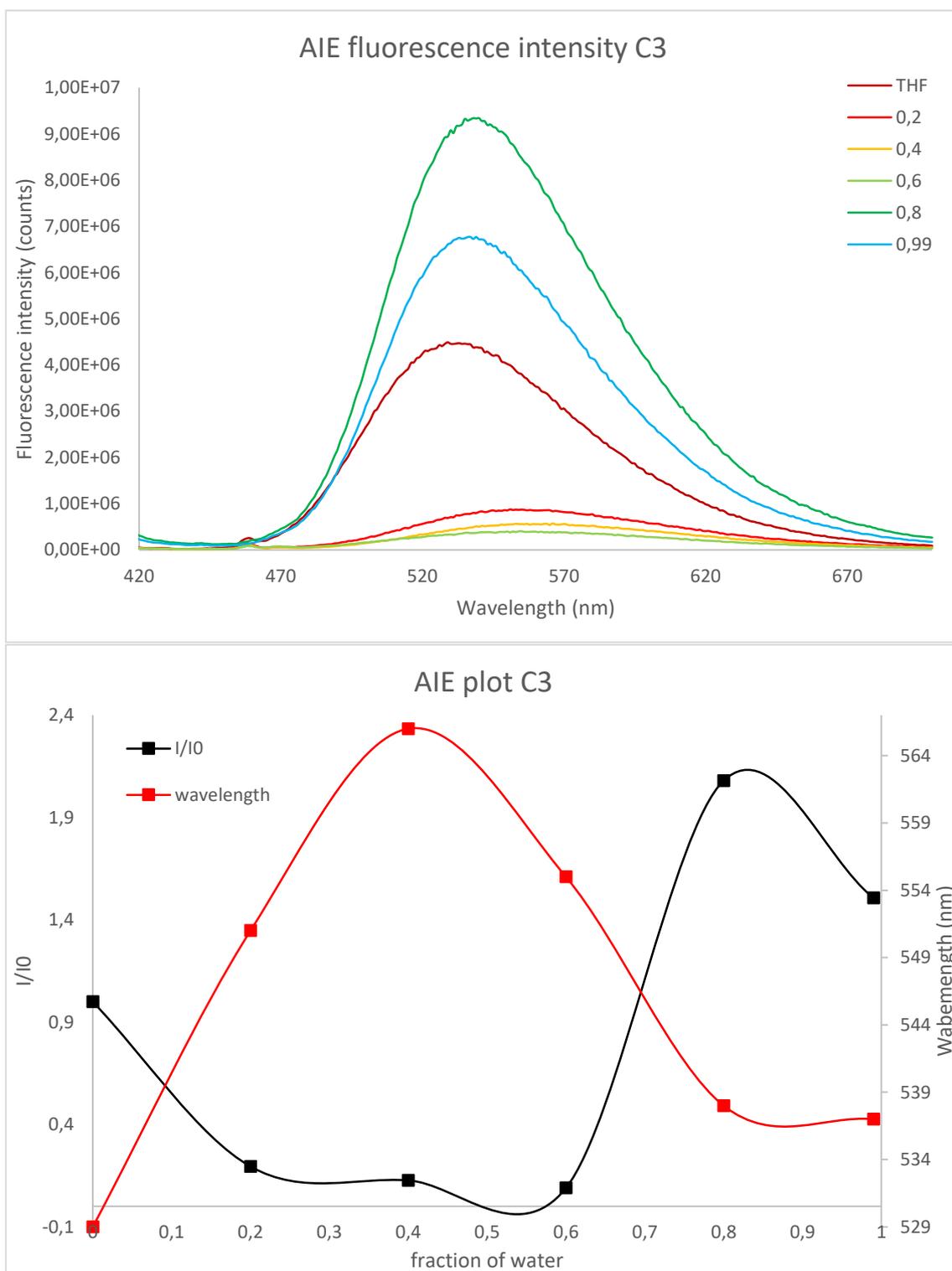
**HRMS (ESI):** m/z calculated for  $C_{76}H_{45}N_4O_2$  [M+H]<sup>+</sup>: 1045.3543, found 1045.3527.



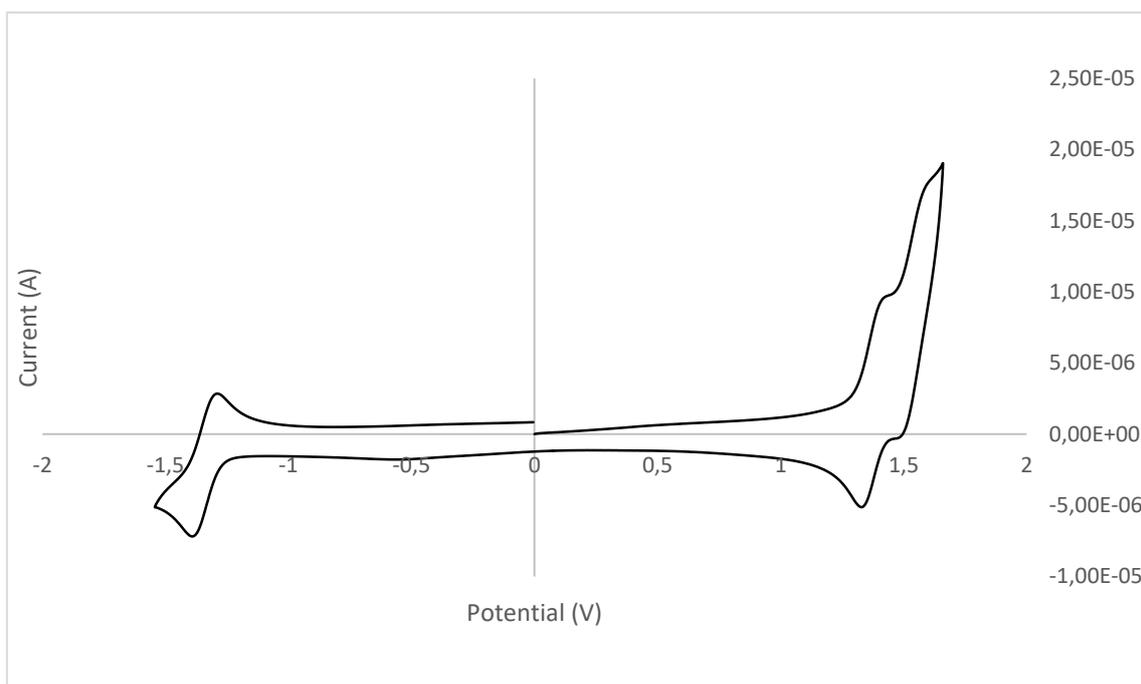
Complementary Figure 37 Fluorescence spectra of **C3** in solution (black, excited at 405 nm) and in PMMA (red, excited at 370 nm)



Complementary Figure 38 Photoluminescence decay of **C3** (excitation at 415 nm), black curve represents experimental data and red exponential fit (top long decay, bottom short decay)

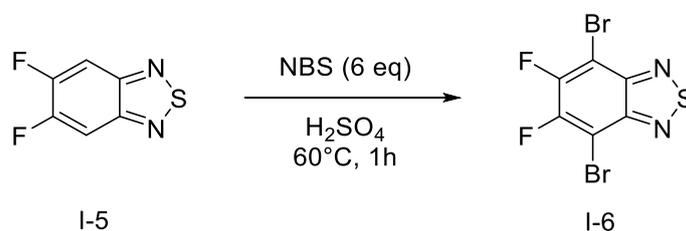


Complementary Figure 39 AIEE plots for **C3**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with I<sub>0</sub> luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$



Complementary Figure 40 Cyclic voltammetry for compound C3

**Compound I-6 :**

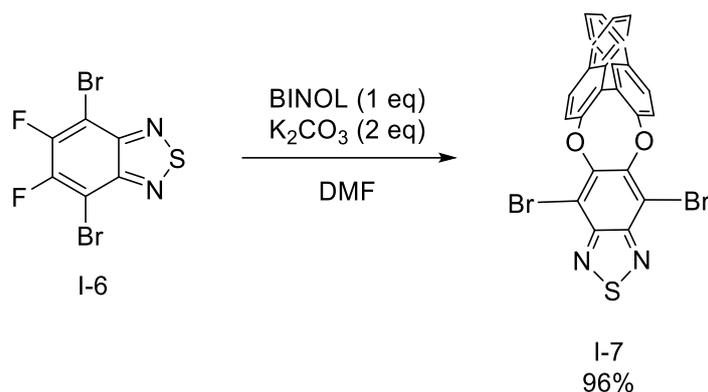


**Synthesis :**

To a 25 mL flask with a magnetic stirrer covered with aluminium foil, 5,6-Difluoro-2,1,3-benzothiadiazole **I-5** (150 mg, 0.871 mmol, 1 eq) and N-Bromosuccinimide (930 mg, 5.226 mmol, 6 eq) were added. Then H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96-98% (4.36 mL, 0.2 mol/L) was added and the mixture was heat to 60°C for 1h. After, the reaction mixture was poured into ice (25 mL) and slowly let back to room temperature. The aqueous layer was extracted with methylene chloride 5 times (5\*20 mL), then organic layer were combined and washed with brine (20 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a white/transparent solid which was purified by flash chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cy, 0:100 to 3:7) to give **I-6** as a transparent solid (118 mg, 0.358 mmol, 41% yield).

NMR data were in accordance with the literature: Yu, C.-Y.; Hsu, C.-C.; Weng, H.-C. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 12619-12627.

### Compound I-7 :



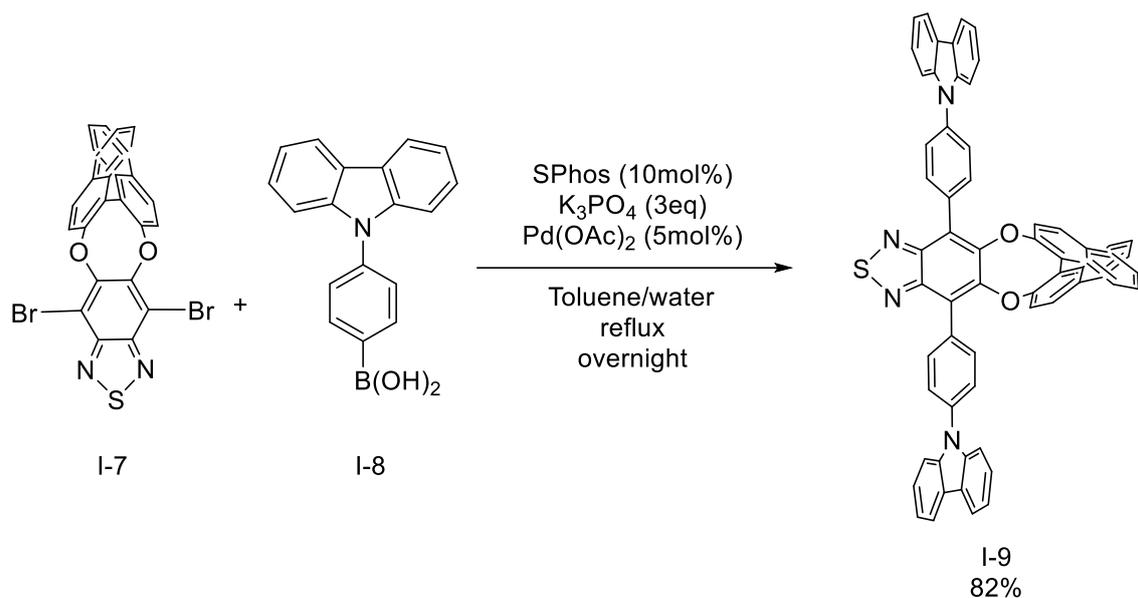
### **Synthesis :**

To a 5 mL flask with a magnetic stirrer under nitrogen, **I-6** (177 mg, 0.536 mmol, 1 eq), (*S*)/(*R*)-(-)-1,1'-bi(2-naphthol) (153 mg, 0.536 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (222 mg, 1.608 mmol, 2 eq) were added. Then dry DMF (2.68 mL, 0.2 mol/L) was added to dissolve organic compounds. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (10 mL) and quenched with water (5 mL). The aqueous layer was extracted 5 times with methylene chloride (5\*20 mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum to give a white/transparent solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 1:9) to give **I-7** as a transparent needles (297 mg, 0.515 mmol, 96% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.52 (ddd, *J* = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 2H), 7.42 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.6, 150.5, 150.1, 132.2, 131.9, 131.1, 128.6, 127.2, 126.8, 126.1, 125.2, 120.7, 105.3.

### Compound **I-9** :



### Synthesis :

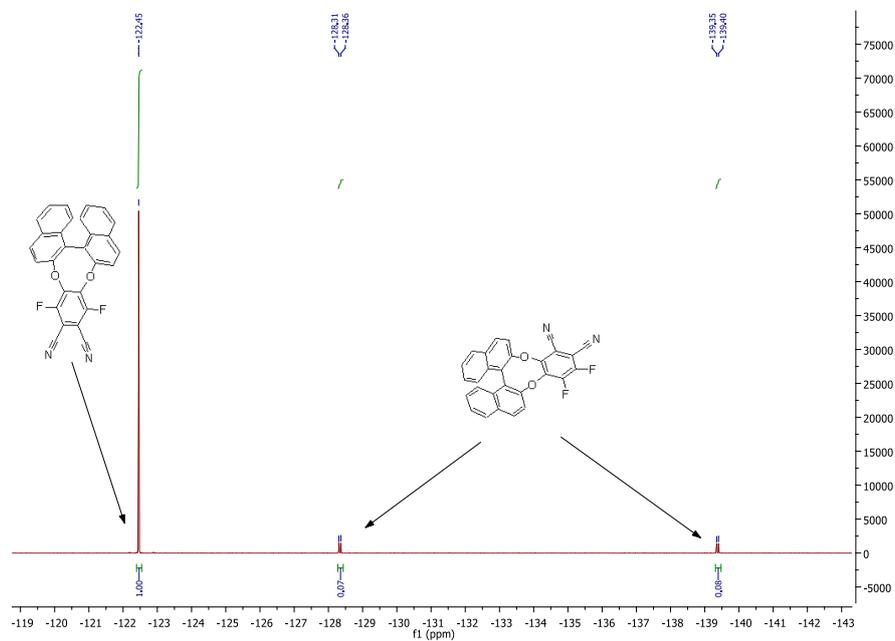
To a 5 mL flask with a magnetic stirrer, **I-7** (64 mg, 0.111 mmol, 1 eq), 4-(9H-carbazol-9-yl)phenylboronic acid **I-8** (96 mg, 0.333 mmol, 3 eq), SPhos (5 mg, 11.1  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq), tripotassium phosphate (71 mg, 0.333 mmol, 3 eq) and palladium acetate (1.25 mg, 5.55  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq) were added. Then toluene (0.88 mL) and water (0.22 mL) were added and the reaction mixture was heat to reflux overnight. After completion of the reaction monitored by thin layer chromatography, the reaction mixture was diluted with methylene chloride (10 mL) and quenched with water (5 mL). The aqueous layer was extracted 3 times with methylene chloride (3\*20 mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over  $\text{MgSO}_4$ , solvent was removed under vacuum to give a yellow solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 1:9), then a second flash chromatography (toluene/Cy, 1/1 to 7/3) was performed to afford the expected product **I-9** as a yellow solid (82 mg, 0.273 mmol, 82% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.09 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.96 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.88 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.66 (t,  $J = 9.3$  Hz, 2H), 7.60 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.52 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.42 (dd,  $J = 11.0, 3.9$  Hz, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 3H), 7.28 – 7.06 (m, 6H).

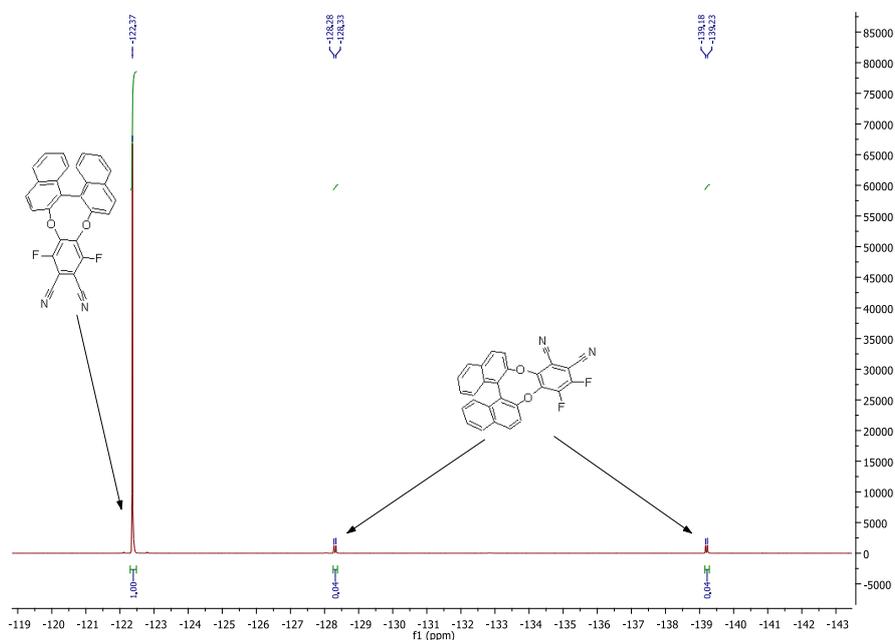
$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.9, 151.3, 149.2, 140.7, 137.7, 132.7, 132.0, 131.9, 130.8, 129.2, 128.6, 128.3, 127.0, 126.8, 126.5, 126.0, 125.7, 125.6, 123.6, 123.4, 120.6, 120.4, 120.1, 110.1.

## Complementary data for chapter I

### 19F NMR spectra from mixture **intermB** and **intermC**:

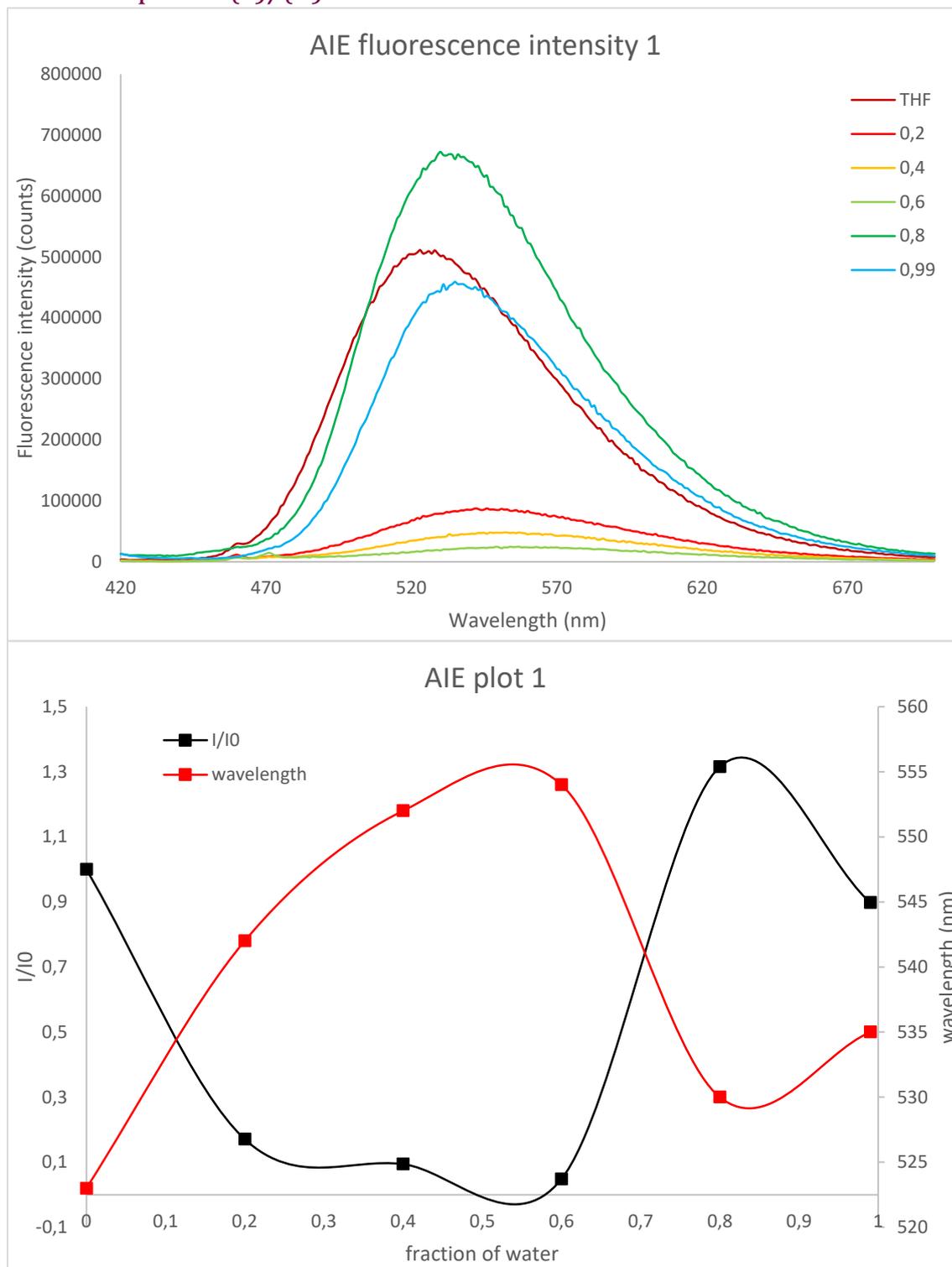


Complementary Figure 41 <sup>19</sup>F NMR of the crude at room temperature with **intermB** and **intermC**



Complementary Figure 42 <sup>19</sup>F NMR of the crude at 0°C with **intermB** and **intermC**

### AIEE compound (S)/(R)-1



Complementary Figure 43 AIEE plots for **1**. Top: fluorescence spectra depending on  $f_w$ , bottom: intensity ratio (with  $I_0$  luminescence intensity for  $f_w=0$ ) and wavelength shift against  $f_w$

### Cyclic voltammetry, summary table :

	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)
<i>compound B1</i>	1,55	-1,40
<i>compound B2</i>	1,44	-1,37
<i>compound B3</i>	1,44	-1,37
<i>compound B4</i>	1,36	-1,37
<i>compound C'1</i>	1,54	-1,30
<i>compound C'2</i>	1,47	-1,34
<i>compound C'3</i>	1,44	-1,30
<i>compound C1</i>	1,43	-1,34
<i>compound C2</i>	1,33	-1,40
<i>compound C3</i>	1,38 (1,54) <sup>a</sup>	-1,34

Complementary Table 1 Cyclic voltammetry summary

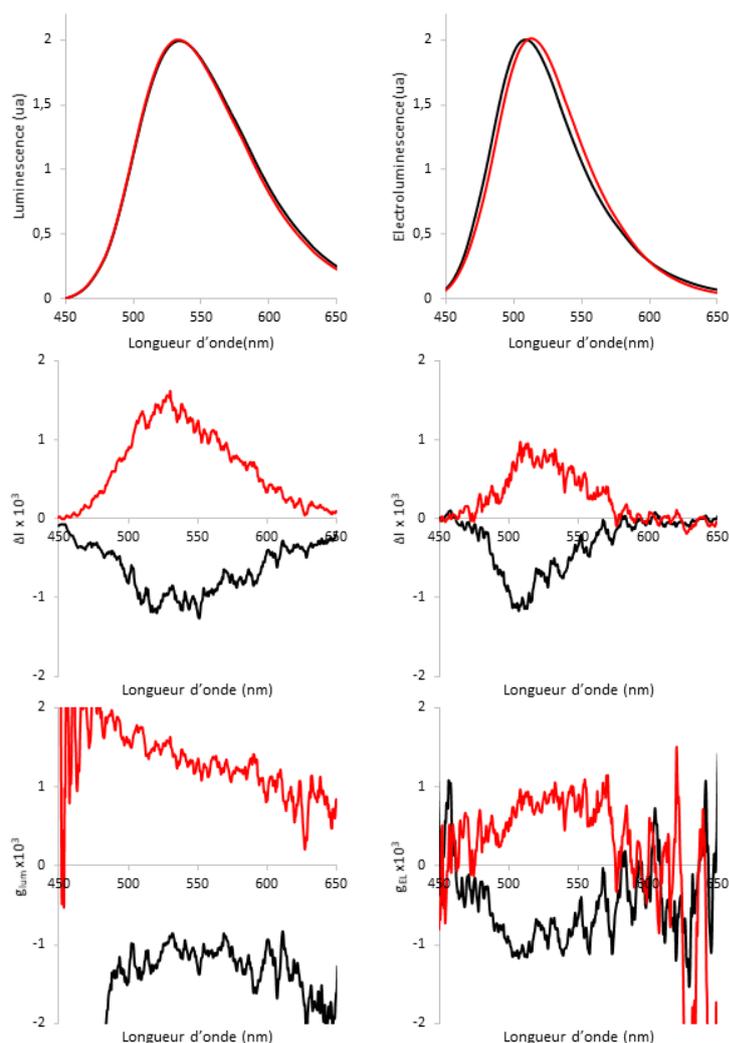
<sup>a</sup>Compound C3 presents two oxidative potentials

### Transition dipole moment for S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> transition

	<b>A1</b>	<b>B1</b>	<b>B4</b>	<b>C1</b>	<b>C'1</b>	<b>C2</b>	<b>C'2</b>	<b>C3</b>	<b>C'3</b>
$\mu_e$	0,0125	1,0213	1,3255	0,7054	1,0559	0,8065	0,3491	0,3302	0,0439
$\mu_m$	0,1606	0,2750	0,2451	0,1147	0,5118	0,0853	0,2274	0,7879	0,2084
$\theta$	18,6199	74,7882	74,9068	108,8830	70,4844	109,5550	32,4722	13,1682	86,5396
<b>g</b>	48,5742	0,2826	0,1926	-0,2106	0,6476	-0,1415	2,1978	9,2931	1,1457

Complementary Table 2 Transition dipole moment for S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> transition

## CPL measurements of thin film and OLED of compound C'3



Complementary Figure 44 CPL measurement of thin film (CVD, left column) and OLED (right column) for compound C'3. Red: S enantiomer; black : R enantiomer

## Crystallography

The data for compounds **B1**·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, **I-7**·CHCl<sub>3</sub> and **I-9** were collected at 100(2) K on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer<sup>102</sup> using graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The crystals were introduced into glass capillaries with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research). The unit cell parameters were determined from ten frames, then refined on all data. The data (combinations of  $\varphi$ - and  $\omega$ -scans with a minimum redundancy of at least 4 for 90% of the reflections) were processed with HKL2000.<sup>103</sup> Absorption effects were

<sup>102</sup> R. W. W. Hoof, COLLECT, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.

<sup>103</sup> Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods Enzymol.*, 1997, 276, 307.

corrected empirically with the program SCALEPACK<sup>103</sup> for compound **I-7**·CHCl<sub>3</sub>, and no correction was performed for the other two compounds. The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT<sup>104</sup> and refined by full-matrix least-squares on  $F^2$  with SHELXL-2014.<sup>105</sup> All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and they were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom. Voids in the structures of **B1**·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N and **I-9** indicate the presence of unresolved solvent molecules, whose contribution to the structure factors was taken into account with PLATON/SQUEEZE.<sup>106</sup>

**Crystal data for B1·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.** C<sub>62</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>,  $M = 898.98$ , monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $a = 13.1668(3)$ ,  $b = 14.5178(4)$ ,  $c = 14.6278(5)$  Å,  $\beta = 112.899(2)^\circ$ ,  $V = 2575.79(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 0.071$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 936$ . Refinement of 631 parameters on 5081 independent reflections out of 84843 measured reflections led to  $R_1 = 0.062$ ,  $wR_2 = 0.188$ ,  $S = 1.037$ . In the absence of a suitable anomalous scatterer, the refined Flack parameter was inconclusive, so that the Friedel pairs have been merged.

**Crystal data for I-7·CHCl<sub>3</sub>.** C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S,  $M = 695.62$ , monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $a = 8.6983(4)$ ,  $b = 18.5438(10)$ ,  $c = 16.5295(9)$  Å,  $\beta = 102.916(4)^\circ$ ,  $V = 2598.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 3.538$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1368$ . Refinement of 668 parameters on 9841 independent reflections out of 86244 measured reflections led to  $R_1 = 0.036$ ,  $wR_2 = 0.088$ ,  $S = 1.037$ , Flack parameter = 0.004(9).

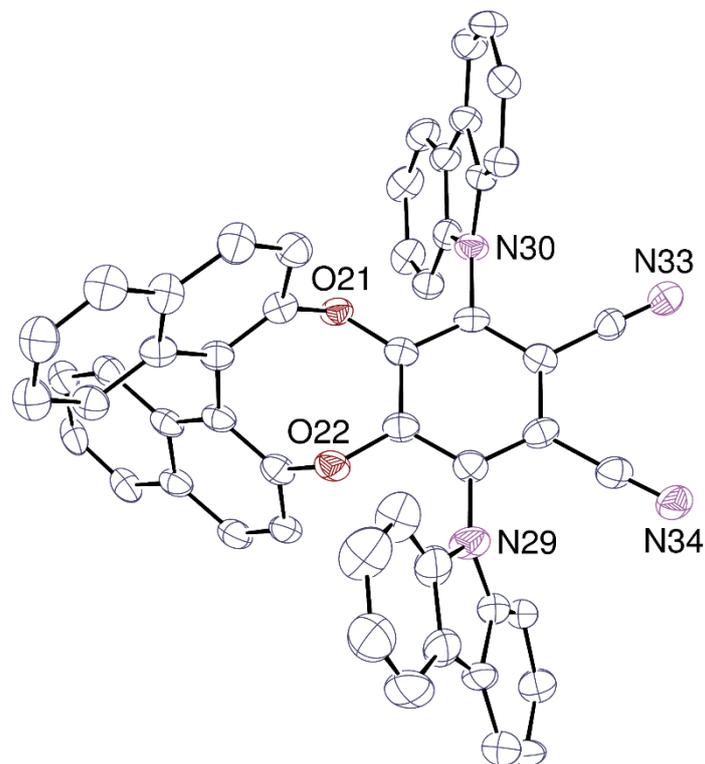
**Crystal data for I-9.** C<sub>62</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S,  $M = 901.01$ , triclinic, space group  $P1$ ,  $a = 10.4822(7)$ ,  $b = 13.7212(10)$ ,  $c = 18.6186(15)$  Å,  $\beta = 76.524(4)$ ,  $\gamma = 77.105(4)$ ,  $V = 83.300(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 0.111$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 936$ . Refinement of 1244 parameters on 18982 independent reflections out of 110941 measured reflections led to  $R_1 = 0.050$ ,  $wR_2 = 0.133$ ,  $S = 1.030$ , Flack parameter = 0.02(8).

---

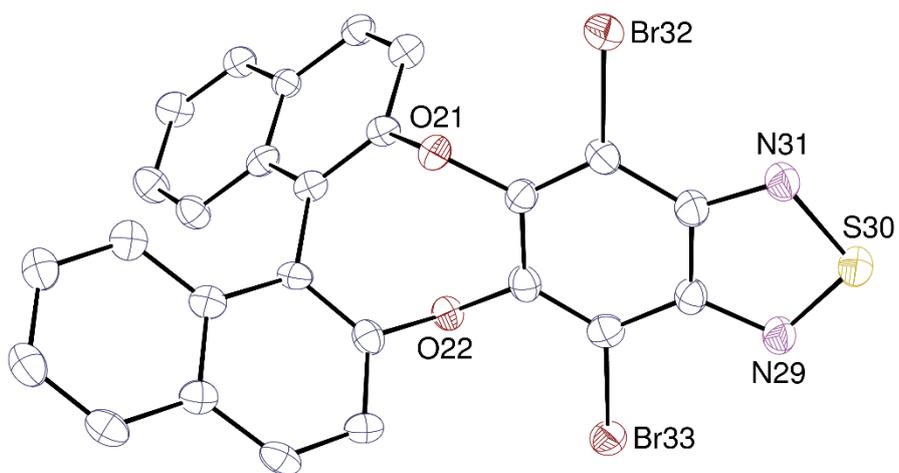
<sup>104</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2015**, *71*, 3.

<sup>105</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *71*, 3.

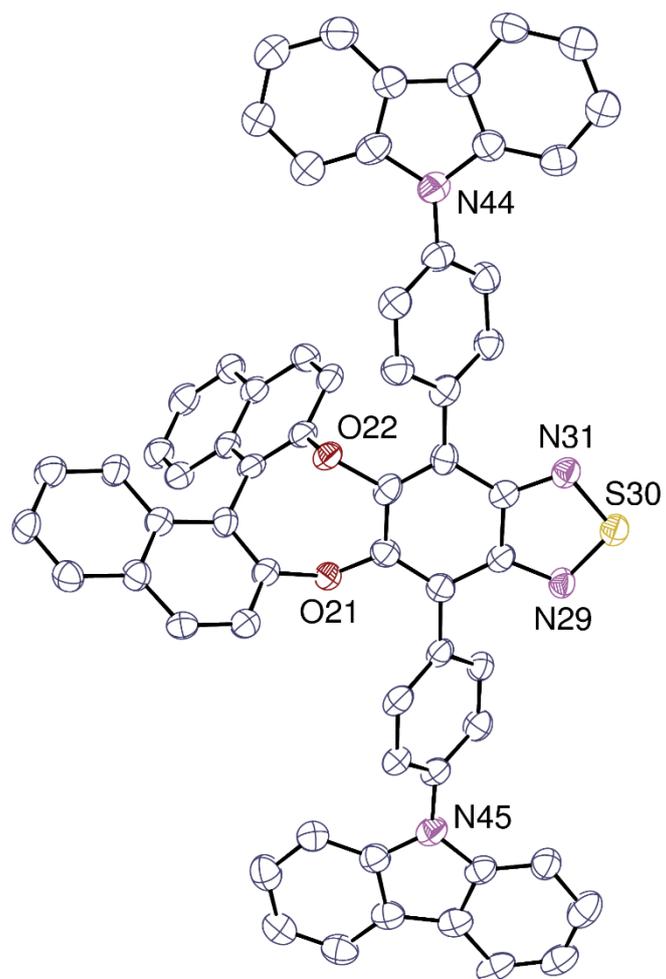
<sup>106</sup> A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, *71*, 9.



Complementary Figure 45 View of compound **B1** in the crystal structure of **B1**·2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Displacement ellipsoids are shown at the 30 % probability level. Hydrogen atoms are omitted.

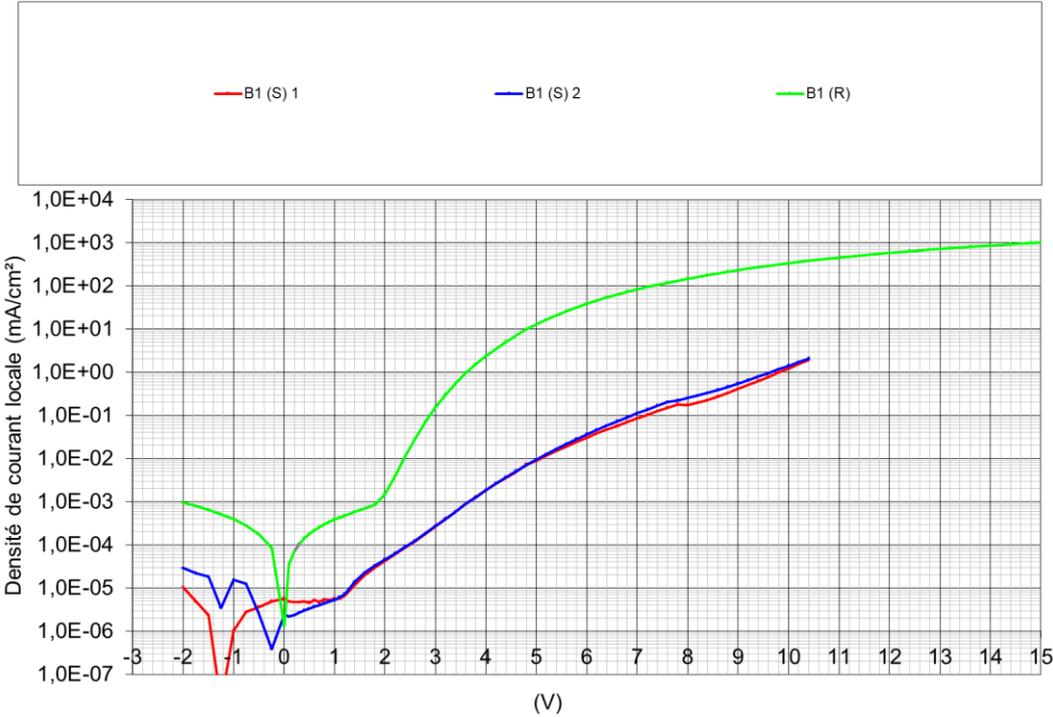


Complementary Figure 46 View of compound **I-7** in the crystal structure of **I-7**·CHCl<sub>3</sub>. Displacement ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms are omitted.

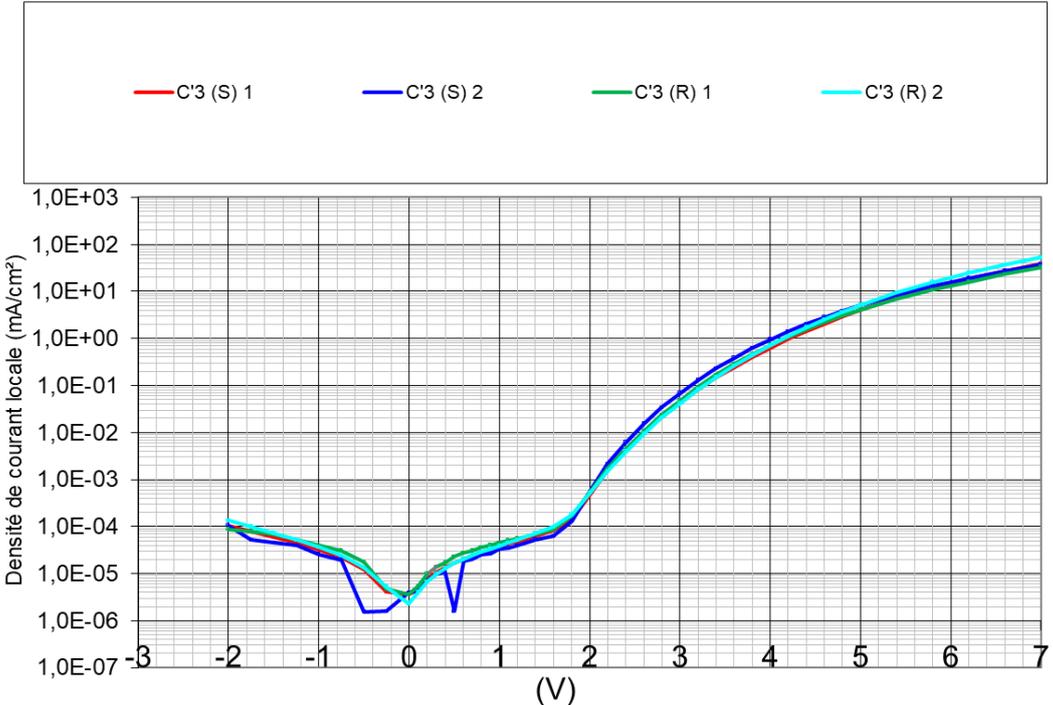


Complementary Figure 47 View of compound I-9. Displacement ellipsoids are shown at the 50 % probability level. Hydrogen atoms are omitted.

# OLED characterization



Complementary Figure 48 IVL data for OLED with **B1** (*S*) and (*R*)

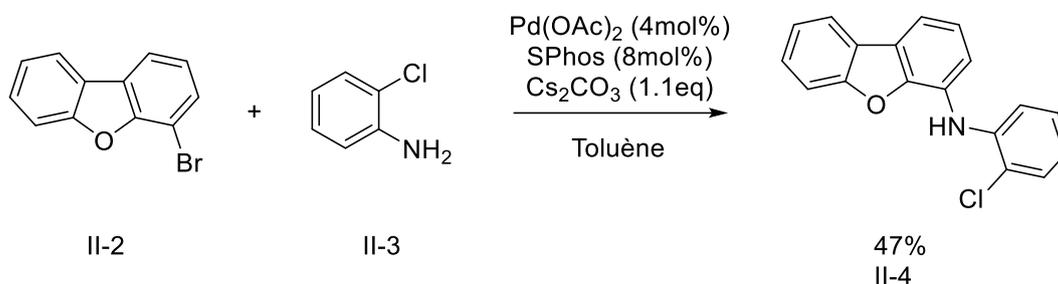


Complementary Figure 49 IVL data for OLED with **C'3** (*S*) and (*R*)

## Chapitre II

### Synthesis and characterisations

#### Compound II-4:

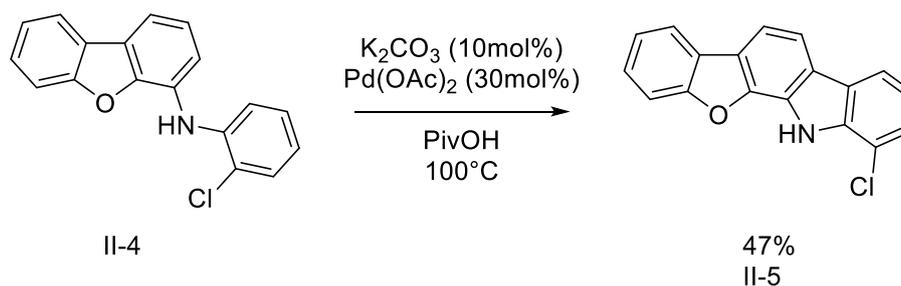


#### Synthesis :

In a flame-dried schlenk with a stirrer under argon atmosphere, 4-bromodibenzofuran **II-2** (250 mg, 1.01 mmol, 1 eq), cesium carbonate (149 mg, 0.458 mmol, 1.13 eq), SPhos (13 mg, 0.034 mmol, 0.08 eq), and palladium acetate (3.6 mg, 16  $\mu$ mol, 0.04 eq) are added. Then dry toluene is added (0.56 mL, C=0.728 mol/L) and the mixture is heat. When the temperature controller reach 40°C, aniline **II-3** (52 mg, 43  $\mu$ L, 0.405 mmol, 1 eq) is added through a syringe. The reaction mixture is heat to reflux (110°C) overnight. After, the schlenk is let cool to room temperature; some water is added (2 mL). The aqueous layer was extracted with methylene chloride 4 times (4\*10 mL), after organic layer were combined and washed with brine (10 mL), then dried over MgSO<sub>4</sub>, solvent was removed under vacuum and the black solid was purified by flash chromatography (pentane isocratic) to give **II-4** (56 mg, 0.19 mmol, 47% yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.01 – 7.94 (m, 1H), 7.67 – 7.58 (m, 2H), 7.51 – 7.27 (m, 6H), 7.21 – 7.12 (m, 1H), 6.92 – 6.85 (m, 1H), 6.54 (s, 1H).

#### Compound II-5:



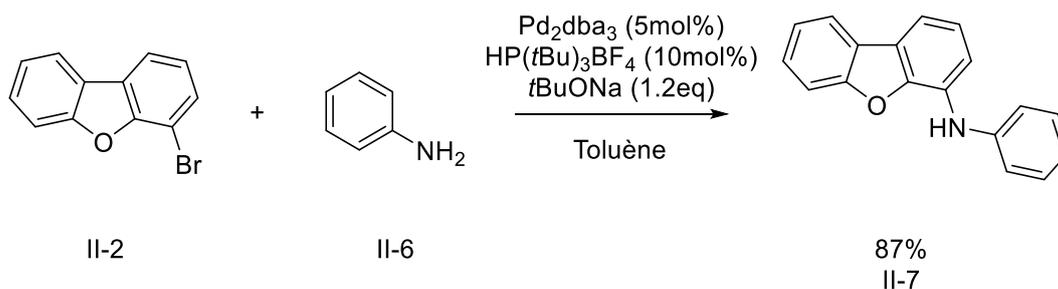
#### Synthesis :

In a flask with a stirrer, compound **II-4** (45 mg, 0.153 mmol, 1 eq), potassium carbonate (2 mg, 15.3  $\mu$ mol, 0.1 eq), palladium acetate (3 mg, 15  $\mu$ mol, 0.1 eq) and pivalic acid (138 mg, 1.35 mmol, 8.8 eq) are added. The reaction mixture is heat to 100°C for 20h, then an additional amount of palladium acetate (4 mg, 17  $\mu$ mol, 0.1 eq) is added and the reaction mixture is heat at 100°C until TLC does not show any more starting material. After completion of the reaction, the flask is let cooled to room temperature, then some potassium carbonate saturated solution (5 mL) is added to the reaction mixture. The aqueous layer is extracted with ethyl acetate 4 times (4\*10 mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over magnesium sulfate,

solvent were removed under vacuum to give a black solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 5:95) to give **II-5** (21 mg, 0.072 mmol, 47% yield) as a brown powder.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.71 (s, 1H), 8.06 – 7.97 (m, 3H), 7.85 – 7.78 (m, 1H), 7.69 – 7.61 (m, 1H), 7.54 – 7.30 (m, 3H), 7.23 (dd,  $J = 10.1, 5.5$  Hz, 1H).

#### Compound **II-7**:



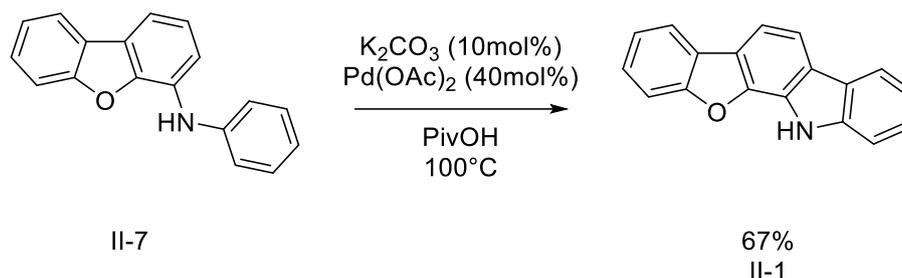
#### Synthesis :

In a flame-dried schlenk with a stirrer under argon atmosphere, 4-bromodibenzofuran **II-2** (250 mg, 1.01 mmol, 1 eq), sodium *tert*-butoxide (117 mg, 1.21 mmol, 1.2 eq), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (29 mg, 0.10 mmol, 0.1 eq), and tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0) (46 mg, 51  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq) are added. Then dry toluene is added (5 mL,  $C=0.2$  mol/L) and the mixture is heat. When the temperature controller reach  $40^\circ\text{C}$ , aniline **II-6** (94 mg, 92  $\mu\text{L}$ , 1.01 mmol, 1 eq) is added through a syringe. The reaction mixture is heat to reflux ( $110^\circ\text{C}$ ) overnight. After, the schlenk is let cool to room temperature; some water is added (2 mL). The aqueous layer was extracted with methylene chloride 4 times ( $4 \times 10$  mL), after organic layer were combined and washed with brine (10 mL), then dried over  $\text{MgSO}_4$ , solvent was removed under vacuum and the black solid was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 5:95) to give **II-7** (229 mg, 0.88mmol, 87% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.98 – 7.94 (m, 1H), 7.59 (dd,  $J = 11.0, 3.4$  Hz, 1H), 7.54 – 7.44 (m, 2H), 7.41 – 7.31 (m, 4H), 7.26 – 7.20 (m, 3H), 7.04 – 6.99 (m, 1H), 6.21 (s, 1H).

NMR Data were in accordance with literature: Yu, Y.; Srogl, J.; Liebeskind, L. S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2631-2634.

### Compound **II-1** :



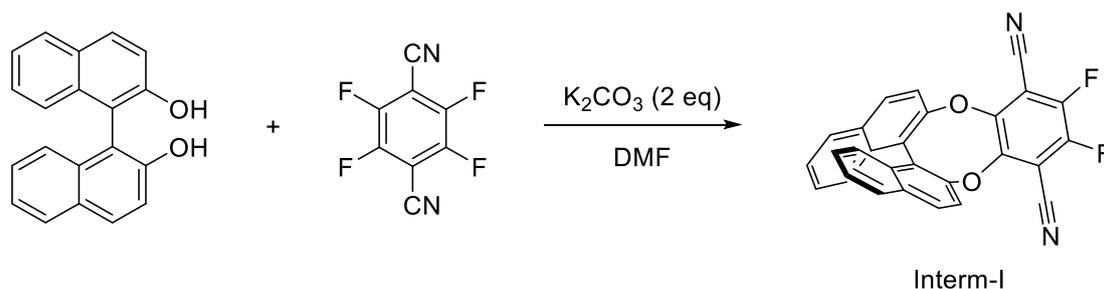
### Synthesis :

In a flask with a stirrer, compound **II-7** (37 mg, 0.141 mmol, 1 eq), potassium carbonate (2 mg, 14.1  $\mu$ mol, 0.1 eq), palladium acetate (6 mg, 28  $\mu$ mol, 0.2 eq) and pivalic acid (217 mg, 2.12 mmol, 15 eq) are added. The reaction mixture is heat to  $100^\circ C$  for 20h, then an additional amount of palladium acetate (6 mg, 28  $\mu$ mol, 0.2 eq) is added and the reaction mixture is heat at  $100^\circ C$  until TLC does not show any more starting material. After completion of the reaction, the flask is let cooled to room temperature, then some potassium carbonate saturated solution (5 mL) is added to the reaction mixture. The aqueous layer is extracted with ethyl acetate 4 times (4\*10 mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over magnesium sulfate, solvent were removed under vacuum to give a black solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 1:9) to give **II-1** (24 mg, 0.093 mmol, 67% yield) as a brown powder.

**H NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.52 (s, 1H), 8.15 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.04 (dd,  $J = 11.4, 4.5$  Hz, 2H), 7.81 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.55 (dt,  $J = 12.7, 6.3$  Hz, 1H), 7.51 – 7.43 (m, 2H), 7.40 (td,  $J = 7.5, 1.0$  Hz, 1H), 7.36 – 7.28 (m, 1H).

**$^{13}C$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  126.26, 125.85, 123.00, 120.51, 120.32, 120.13, 115.28, 111.89, 111.64, 111.16.

### Compound **Interm-I** :



### Synthesis :

In a flask with a stirrer, (*S*)/(*R*)-(-)-1,1'-bi(2-naphthol) (1.432 g, 5 mmol, 1 eq), tetrafluoroterephthalonitrile (1 g, 5 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (1.382 g, 10 mmol, 2 eq) are added, followed by DMF (25 mL,  $C = 0.2$  mol/L). The reaction mixture is stirred overnight at room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, water is added to the mixture (10 mL). Aqueous layer is extracted 3 times with methylene chloride (3\*25 mL), after organic layers were combined and washed with brine (25 mL), then dried over magnesium sulfate, solvent were removed under vacuum to give a transparent solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 1:9) to give **Interm-I** (2.195 g, 4.91 mmol, 98% yield) as a white powder.



(t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 6H), 6.99 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.83 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.36 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  133.2, 132.8, 132.6, 129.3, 128.2, 127.3, 127.2, 125.6, 125.3, 124.8, 124.7, 123.9, 121.9, 121.2, 121.1, 120.3, 115.8, 114.2, 112.5, 112.3, 110.2.

**Anti 2 :**

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.36 (t,  $J = 19.6$  Hz, 2H), 8.23 – 8.12 (m, 4H), 7.91 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 7.86 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.74 – 7.65 (m, 6H), 7.63 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.59 – 7.55 (m, 2H), 7.55 – 7.49 (m, 2H), 6.88 – 6.81 (m, 2H), 6.76 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.41 – 6.31 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.0, 152.1, 150.1, 142.0, 139.6, 136.8, 133.2, 132.8, 132.6, 129.3, 128.3, 127.6, 127.3, 125.9, 125.6, 125.5, 124.9, 124.7, 124.2, 123.7, 121.9, 121.5, 121.1, 120.4, 116.2, 115.6, 114.3, 112.4, 112.1, 109.9.

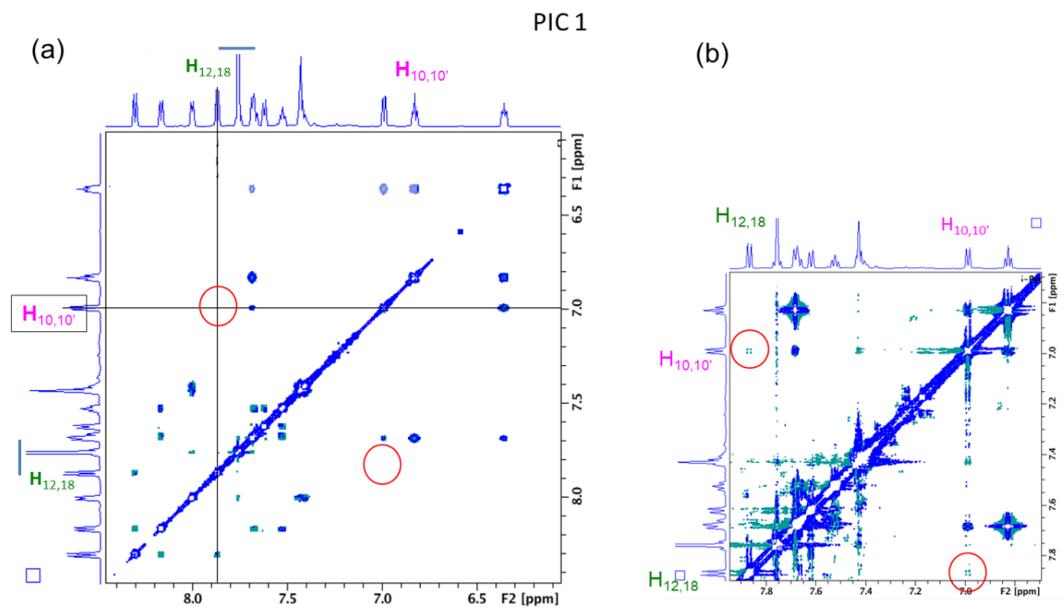
**Syn :**

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.46 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 8.31 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 8.25 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.15 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.09 (t,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 7.96 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.76 (dd,  $J = 5.5, 2.7$  Hz, 1H), 7.71 (ddd,  $J = 7.5, 6.5, 2.5$  Hz, 2H), 7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.59 – 7.50 (m, 3H), 7.48 (dd,  $J = 8.0, 4.0$  Hz, 2H), 7.44 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 7.34 (td,  $J = 7.7, 0.8$  Hz, 4H), 7.27 (dt,  $J = 7.5, 4.6$  Hz, 2H), 7.05 – 6.97 (m, 2H), 6.73 – 6.67 (m, 2H), 6.59 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.42 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  156.6, 155.7, 151.4, 150.24, 150.15, 141.8, 140.5, 139.3, 137.3, 136.7, 133.2, 133.2, 132.9, 132.8, 132.5, 129.31, 129.25, 128.8, 128.3, 128.2, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9, 126.4, 126.1, 125.9, 125.8, 125.7, 125.4, 125.2, 125.1, 124.8, 124.7, 124.4, 123.6, 123.4, 123.2, 123.0, 122.6, 122.0, 121.6, 121.3, 120.9, 120.8, 120.13, 120.10, 115.1, 114.9, 113.9, 113.7, 112.8, 112.6, 112.0, 111.7, 110.9, 110.8.

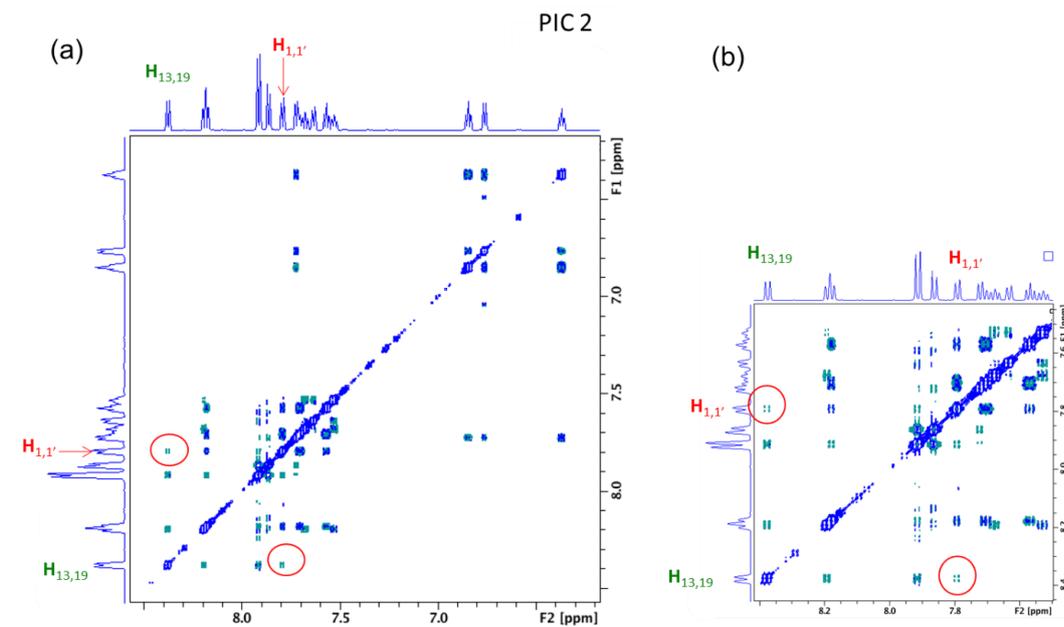
## Complementary data for chapter II

### NOESY experiment for first peak eluted



Complementary Figure 50(a) NOESY experiment for first eluted peak onto aromatic region, (b) Zoom between 7.9 ppm and 6.9 ppm

### NOESY experiment for second peak eluted

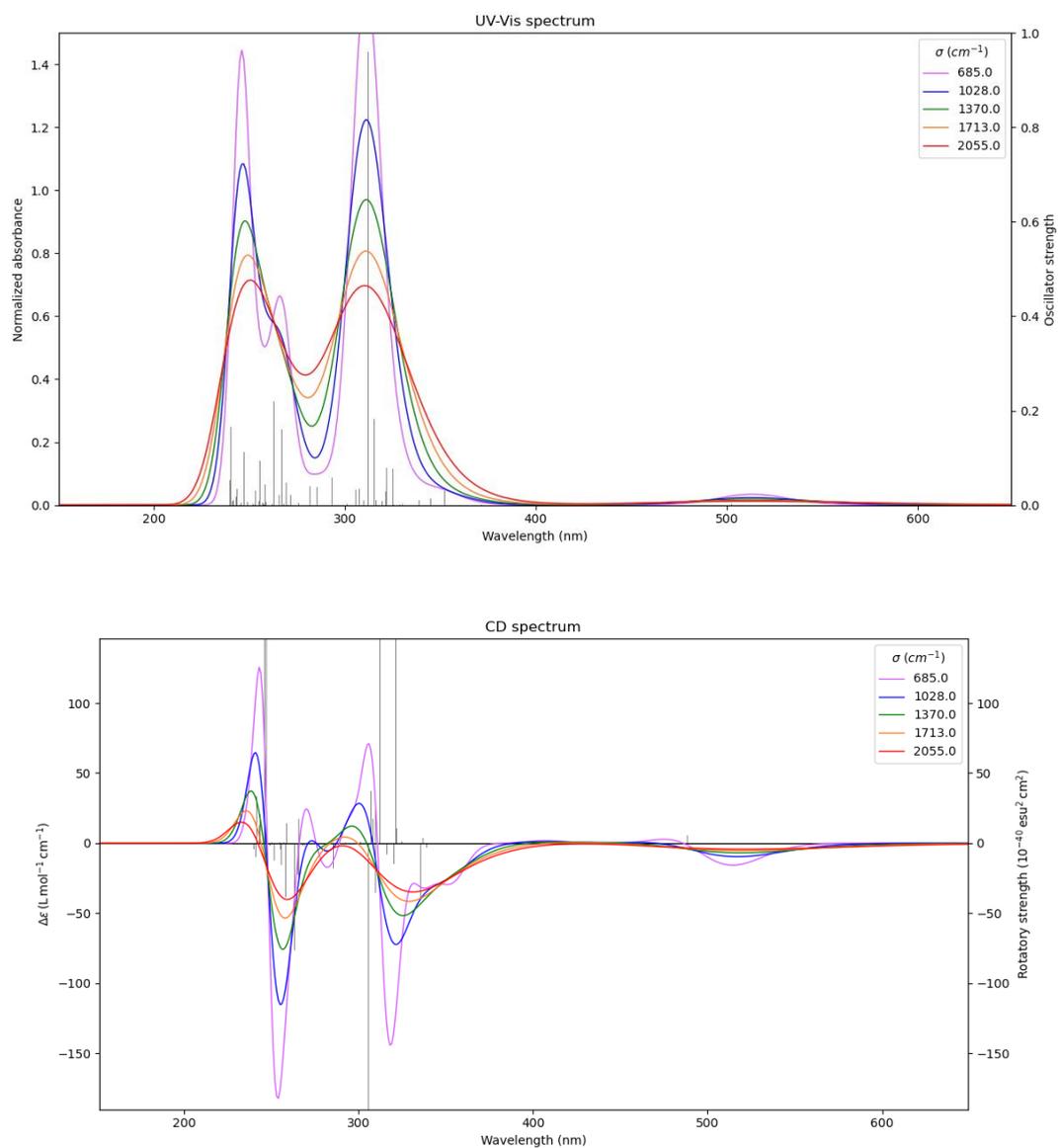


Complementary Figure 51(a) NOESY experiment for second eluted peak onto aromatic region, (b) Zoom between 7.9 ppm and 6.9 ppm

Following spectra were simulated with Gaussian 16 rev C.01, B3LYP 6-31+G(d,p) PCM-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

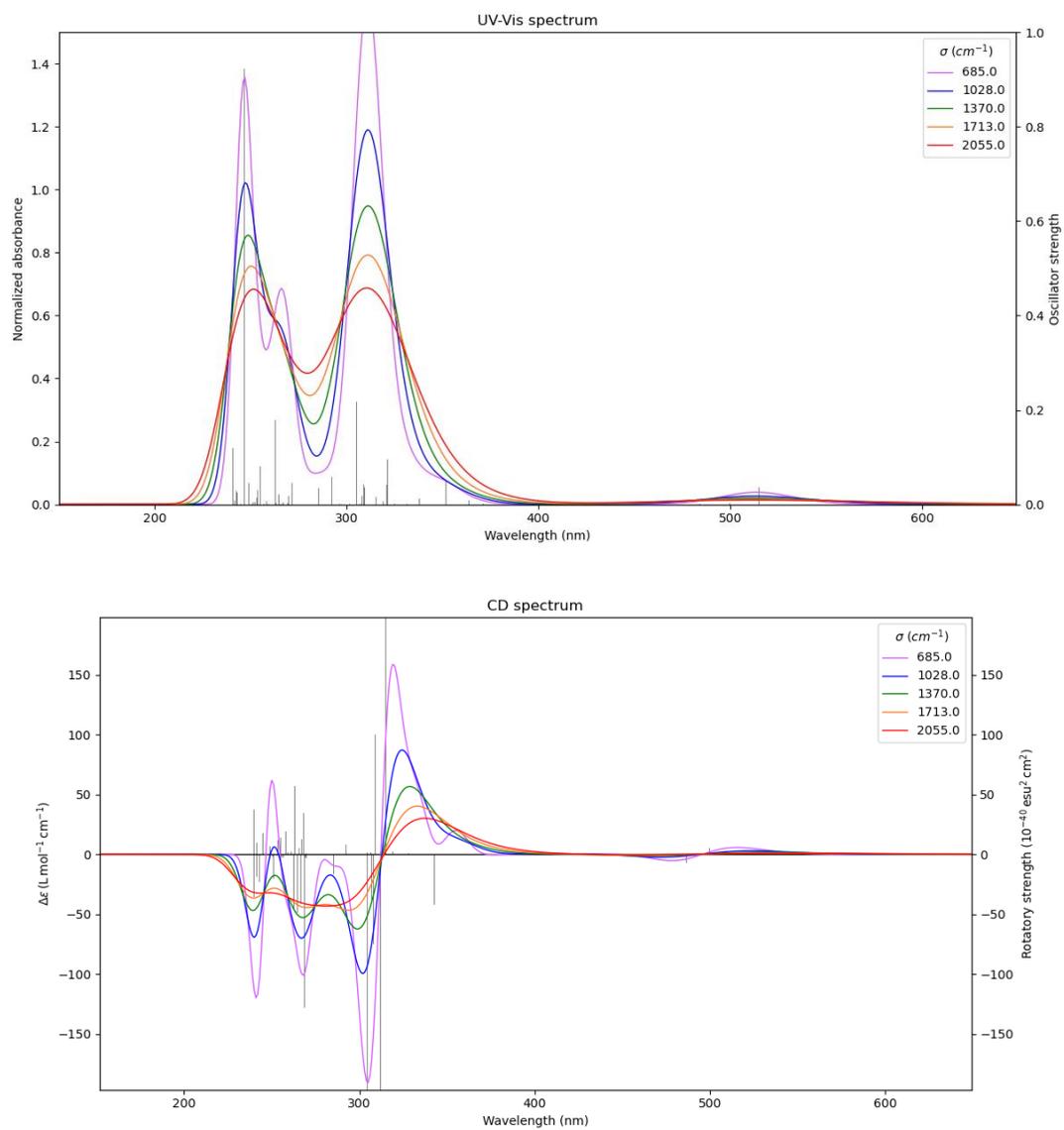
Different Gaussian width are plotted ( $\sigma = 1370 \text{ cm}^{-1}$  correspond to full width at half-maximum of 0.2 eV).

### Simulated UV and ECD spectra for compound **Anti 1**



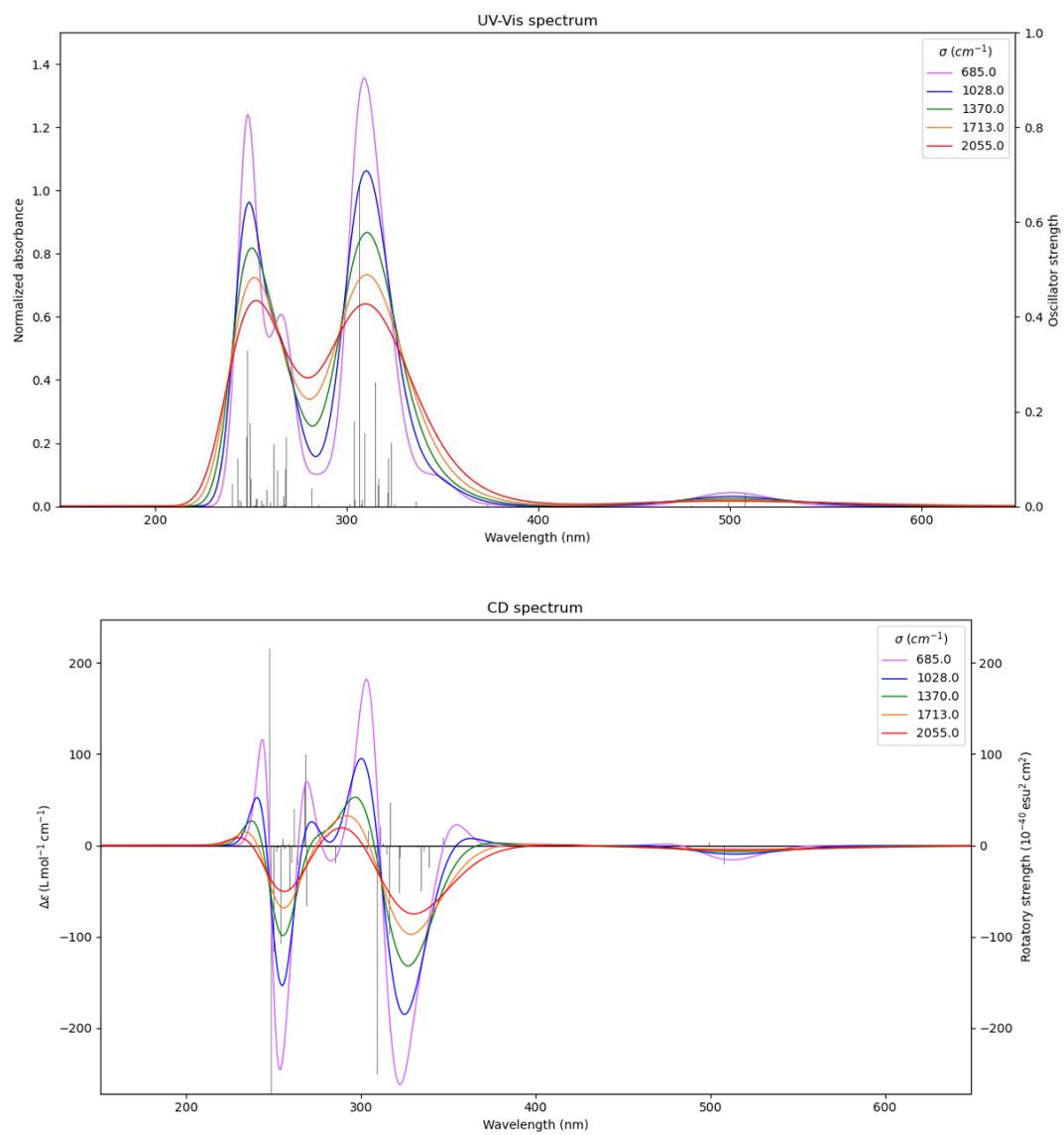
Complementary Figure 52 Simulated absorbance (top) and circular dichroism (bottom) for **Anti 1**

## Simulated UV and ECD spectra for compound **Anti 2**



Complementary Figure 53 Simulated absorbance (top) and circular dichroism (bottom) for **Anti 2**

## Simulated UV and ECD spectra for compound **Syn**



Complementary Figure 54 Simulated absorbance (top) and circular dichroism (bottom) for **Syn**

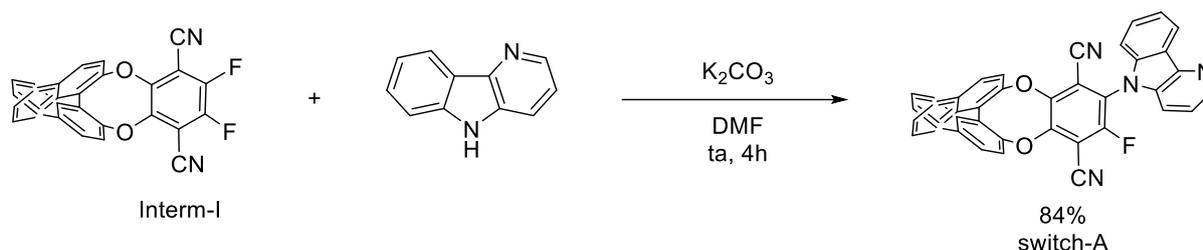
## Chapitre III

### Synthesis and characterisations

#### Compound Interm-I:

See chapter 2

#### Compound switch-A:



#### **Synthesis :**

In a flask with a stirrer, **Interm-I** (133 mg, 0.297 mmol, 1 eq),  $\delta$ -carboline (50 mg, 0.297 mmol, 1 eq) and potassium carbonate (62 mg, 0.446 mmol, 1.5 eq) are added, then DMF (4 mL,  $C=0.075$  mol/L) is poured. The reaction mixture is stirred at room temperature for 4h. After completion of the reaction monitored by TLC, water is added to the mixture (2 mL). Aqueous layer is extracted 3 times with methylene chloride ( $3 \times 15$  mL), after organic layers were combined and washed with brine (10 mL), then dried over magnesium sulfate, solvent was removed under vacuum to give an orange/yellow solid which was purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 3:7) to give **switch-A** (149 mg, 0.25 mmol, 84% yield) as a yellow solid.

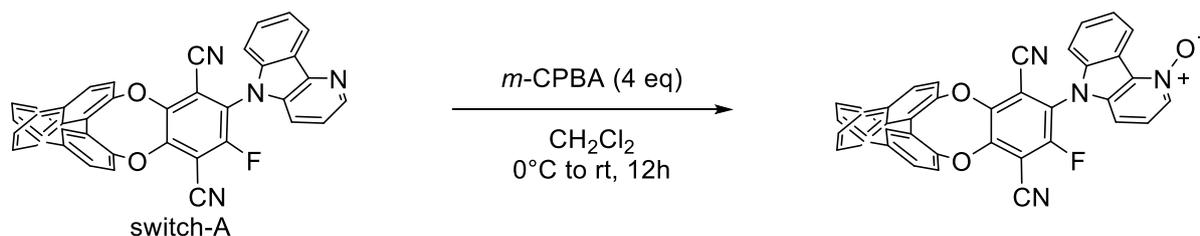
$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.70 (ddd,  $J = 16.0, 4.7, 1.3$  Hz, 1H), 8.47 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 8.12 (ddd,  $J = 14.1, 8.8, 3.7$  Hz, 2H), 8.02 (dd,  $J = 9.6, 4.6$  Hz, 2H), 7.68 – 7.40 (m, 11.5H), 7.38 – 7.31 (m, 0.5H), 7.25 – 7.21 (m, 0.5H), 7.17 (d,  $J = 7.8$  Hz, 0.5H).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  171.9, 149.2, 149.0, 144.3, 143.3, 143.2, 140.72, 140.66, 133.6, 133.5, 132.6, 132.5, 132.09, 132.05, 132.00, 128.88, 128.83, 128.7, 127.9, 126.8, 125.0, 123.5, 122.8, 121.60, 121.57, 120.9, 120.8, 120.4, 120.2, 116.95, 116.90, 109.9, 109.2.

$^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  -111.04, -111.39.

**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $C_{39}H_{20}FN_4O_2$   $[M+H]^+$ : 595.1570, found  $[M+H]^+$ : 595.1561.

#### Compound switch-A forme oxydée:



## Synthesis :

In a dry flask with a stirrer under nitrogen atmosphere, **switch-A** (25 mg, 42  $\mu$ mol, 1 eq) is solubilized in dry methylene chloride (1 mL, C=0.042 mol/L) at 0°C. Then m-CPBA (44 mg, 252  $\mu$ mol, 6 eq) is added and the reaction mixture is allowed to warm to room temperature. After completion of the reaction monitored by TLC, the reaction is diluted with methylene chloride (5 mL) and quenched with aqueous sodium hydroxide (20 mL, C=2 mol/L). The aqueous layer is extracted 3 times with methylene chloride (3\*20 mL). Organic layers are collected and washed with brine (10 mL) then dried over magnesium sulfate, solvent were removed under vacuum to give a yellow solid which was purified by flash chromatography (MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2:98) to give **switch-A forme oxydée** (20 mg, 0.032 mmol, 78% yield) as a yellow solid.

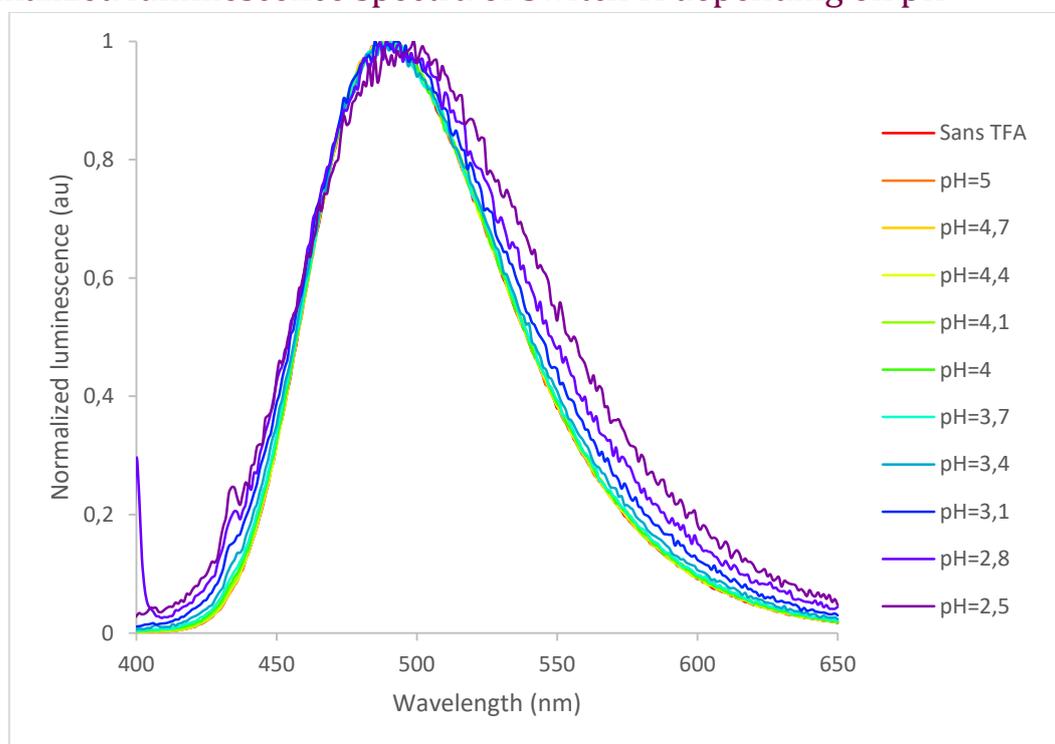
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.00 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 8.33 (dd,  $J$  = 16.1, 6.3 Hz, 1H), 8.13 (ddd,  $J$  = 15.2, 8.9, 3.4 Hz, 2H), 8.03 (dd,  $J$  = 7.4, 5.9 Hz, 2H), 7.73 – 7.43 (m, 10H), 7.36 (dd,  $J$  = 8.3, 6.4 Hz, 0.5H), 7.28 (dd,  $J$  = 8.0, 6.0 Hz, 0.5H), 7.18 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 0.5H), 7.11 (dd,  $J$  = 12.6, 8.5 Hz, 1H), 7.03 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 0.5H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  152.0, 149.0, 148.8, 139.3, 137.9, 136.8, 136.7, 133.8, 132.5, 132.4, 132.01, 131.98, 131.94, 131.86, 129.57, 129.52, 129.0, 128.6, 128.2, 127.8, 126.83, 126.78, 126.71, 125.3, 124.82, 124.78, 124.64, 124.61, 123.3, 121.74, 121.68, 120.2, 120.0, 118.54, 118.47, 109.1, 107.3.

**<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -111.10, -111.52.

## Complementary data for chapter III

### Normalized luminescence spectra of Switch-A depending on pH

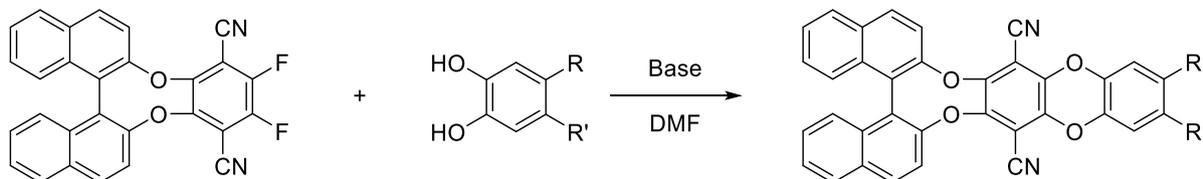


Complementary Figure 55 Normalized luminescence spectra for **Switch-A** depending on pH (excitation 390 nm)

## Chapitre IV

### General procedure IV-A (coupling Interm-I with catechol derivative)

#### Synthesis :



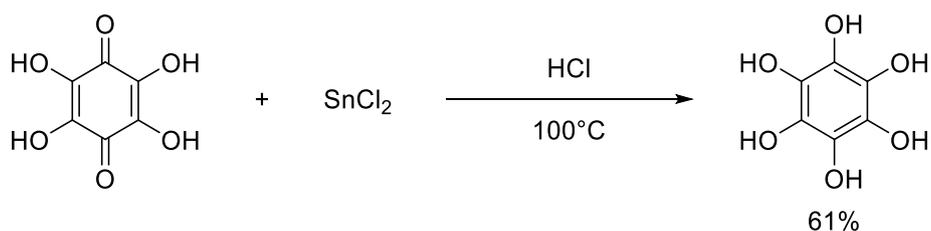
In a flask with a stirrer under nitrogen atmosphere are added a base and catechol derivative, then dry DMF ( $C=0.1$  mol/L) is poured. The reaction mixture is stirred for 5 min, then **(S)/(R)-Interm-I** is added. After completion of the reaction monitored by TLC, reaction mixture is quenched with water (scale 1mmol / 10 mL). Aqueous layer is extracted three times (scale 1 mmol / 20 mL), organic layers are collected and washed with brine (scale 1 mmol / 10 mL), then dry over  $MgSO_4$  and dry under reduced pressure. The yellow solid obtained is then purified by flash chromatography to give the expected product.

### Synthesis and characterisations

#### Compound Interm-I :

See chapter 2

#### Compound hexaphenol:

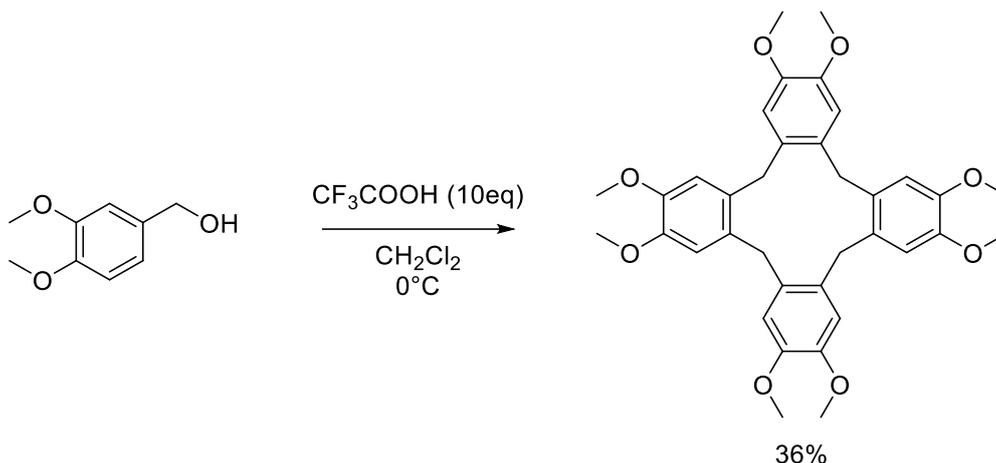


#### Synthesis :

Tetrahydroxyquinone (1.10 g, 5.8 mmol, 1 eq) is solubilized in HCl (20 mL,  $C=2.4$  mol/L) and heat to  $100^{\circ}C$  in a flask with a stirrer. Then  $SnCl_2$  (10.3 g, 5.4 mmol, 0.93 eq) is added to the boiling mixture. After 30 min, more HCl is added (25 mL,  $C=12$  mol/L) and refluxed for 30 more minutes. Then the reaction mixture is slowly cooled to room temperature then to  $-20^{\circ}C$ . After 30min, the precipitate is filtrated and the solid is dissolved in HCl (45 mL,  $C=2.4$  mol/L) containing  $SnCl_2$  (0.3 g, 1.6 mmol, 0.28 eq) and decolorizing carbon (0.1 g). The new reaction mixture is bring to reflux and filtrated while hot. The remaining carbon in washed with boiling water (75 mL) and the liquid is cooled to  $-20^{\circ}C$  overnight. The mixture is then filtrated and washed with EtOH/HCl (37%, 1/1 ratio). A brown solid is collected and dry in vacuo, corresponding to the expected product (616 mg, 3.5 mmol, 61 % yield).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  127.75. (in accordance with Zubarev, E. R.; Xu, J.; Gibson, J. D.; Sayyad, A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1367-13704)

**Compound 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo-[a,d,g]cyclononene:**

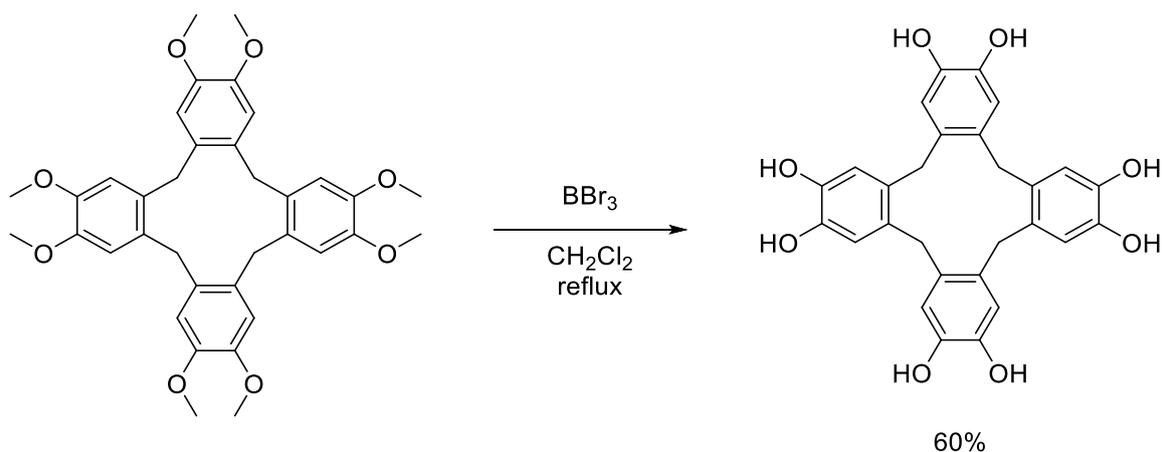


**Synthesis :**

Trifluoroacetic acid (25 mL, 0.32 mmol, 0.11 eq) is solubilized in methylene chloride (200 mL) at  $0^\circ\text{C}$ . Veratryl alcohol (5 g, 30 mmol, 1 eq) is solubilized in methylene chloride (20 mL) and added to the acidic solution over 20 min. The reaction mixture is stirred at  $0^\circ\text{C}$  for 4h. After aqueous sodium hydroxide ( $\text{C}=10$  mol/L) is added to quench the purple mixture. Organic layer is separated and solvent is removed under vacuum. The resulting solid is washed with water twice, then with acetone twice. The slightly yellow paste is then solubilized in a  $\text{CHCl}_3$ /benzene mixture (8/3, 75 mL) for recrystallization. The solid is then filtrated over cotton wool to give a white solid corresponding to the expected product (1.5 g, 2.5 mmol, 33% yield).

NMR data are in accordance with Sahoo, D.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Partridge, B. E.; Wilson, D. A.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A.; Percec, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13478-13487

### Compound cyclotetraveratrylene:

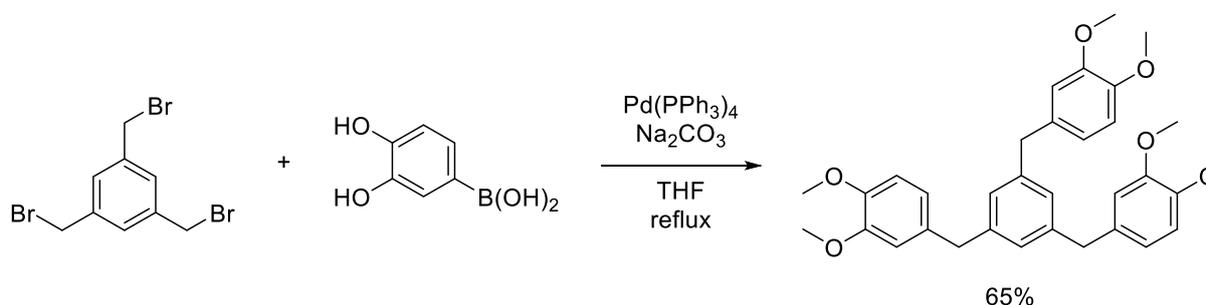


### **Synthesis :**

2,3,7,8,12,13-Hexamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo-[a,d,g]cyclononene (500 mg, 0.83 mmol, 1 eq) is solubilized in dry methylene chloride (11 mL, C=0.075 mol/L) under nitrogen atmosphere and cooled to 0°C. Then  $\text{BBr}_3$  in methylene chloride (8.3 mL, 1M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 eq) is slowly added to the solution. The resulting reaction mixture is heat to reflux for 3h. After cooled to room temperature, some water (10 mL) is slowly added to quench the mixture. Aqueous layer is extracted 6 times with ethyl acetate (6\*15 mL). Organic layers were combined and washed with brine (20 mL), dry over  $\text{MgSO}_4$  and solvent was removed under vacuum. The resulting solid was purified through recrystallization with  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (4/2, 100 mL) to give a beige solid corresponding to the expected product (244 mg, 0.50 mmol, 60% yield).

NMR data are in accordance with Sahoo, D.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Partridge, B. E.; Wilson, D. A.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A.; Percec, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13478-13487

### Compound 1,3,5-Tris(3,4-dimethoxybenzyl)benzene:



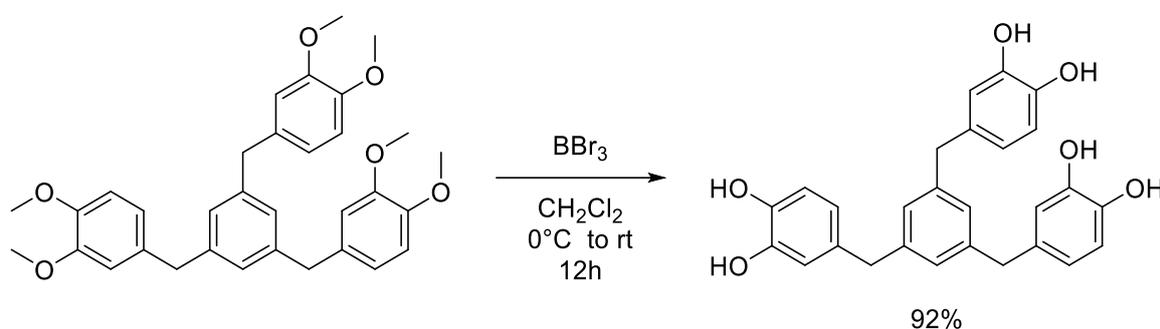
### **Synthesis:**

3,4-dimethoxyphenyl boronic acid (24 mg, 1.34 mmol, 3.2 eq) and sodium carbonate (267 mg, 2.52 mmol, 6 eq) are solubilized in THF/water mixture (75/25, 5.6 mL) and degazed with argon bubbling for 15 min. Then 1,3,5-tris-(bromomethyl)benzene (150 mg, 0.420 mmol, 1 eq) and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (49 mg, 45  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq) are added to the mixture. The reaction is refluxed over two

days. Then bring back to room temperature and diluted with water (10 mL). Aqueous layer is extracted 3 times with ethyl acetate (3\*15 mL). Organic layers are combined and washed with brine (15 mL), dry over MgSO<sub>4</sub>, solvent is removed under vacuum. The resulting black solid is purified by flash chromatography (EA/Cy, 0:100 to 3:7) to give **1,3,5-Tris(3,4-dimethoxybenzyl)benzene** (146 mg, 0.275 mmol, 65% yield) as a colorless solid.

NMR data were in accordance with Zhang, Q.; Peng, H.; Zhang, G.; Lu, Q.; Chang, J.; Dong, Y.; Shi, X.; Wei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5057-5064.

**Compound 1,3,5-Tris(3,4-dihydroxybenzyl)benzene:**



**Synthesis :**

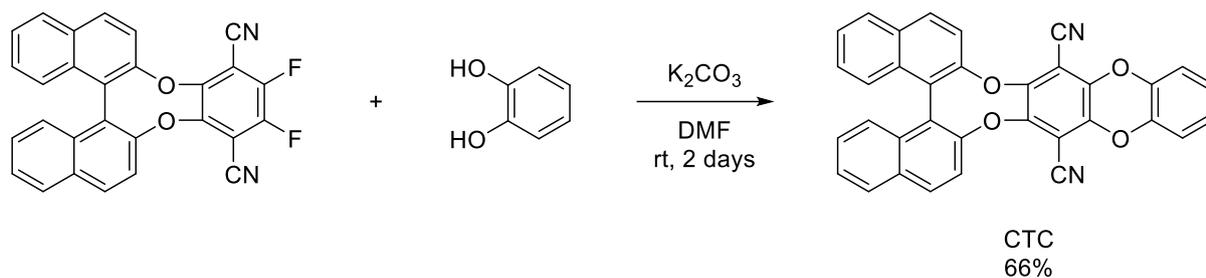
In a flame-dried flask with a stirrer, **1,3,5-Tris(3,4-dimethoxybenzyl)benzene** (172 mg, 0.325 mmol, 1 eq) is solubilized in dry methylene chloride (4.32 mL, C=0.075 mol/L) under nitrogen atmosphere and cooled to 0°C. Then BBr<sub>3</sub> in methylene chloride (2.6 mL, 1M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 8 eq) is slowly added to the solution. The resulting reaction mixture is let at room temperature overnight. Some water (10 mL) is slowly added to quench the mixture. Aqueous layer is extracted 3 times with ethyl acetate (3\*15 mL). Organic layers were combined and washed with brine (15 mL), dry over MgSO<sub>4</sub> and solvent was removed under vacuum to give a brown oil (insoluble in methylene chloride nor CDCl<sub>3</sub>). Dry under vacuum for several hours give a brown solid as the expected product (132 mg, 0.3 mmol, 92% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 7.62 (bs, 6H), 6.89 (s, 3H), 6.73(d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 6.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 3H), 6.54 (dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, 3H), 3.74 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ 145.1, 143.4, 142.2, 133.5, 127.2, 120.4, 116.1, 115.4, 41.2.

NMR data were in accordance with Albrecht, M.; Shang, Y.; Hasui, K.; Gossen, V.; Raabe, G.; Tahara, K.; Tobe, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9316-9322.

### Compound **CTC**:



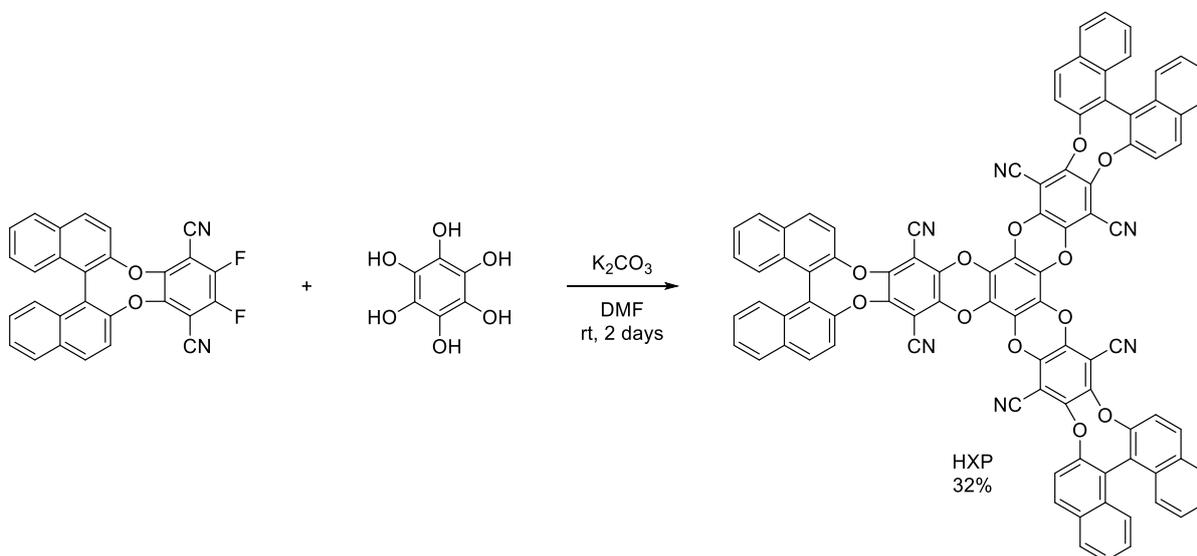
### Synthesis:

**CTC** is obtained following the general procedure IV-I with potassium carbonate (186 mg, 1.344 mmol, 3 eq) as base, pyrocatechol (49 mg, 0.448 mmol, 1 eq) and **(S)/(R)-Interm-I** (200 mg, 0.448 mmol, 1 eq). Flash chromatography was performed (Toluene/Cy, 8:2) to give **CTC** as a yellow solid (152 mg, 0.294 mmol, 66% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.62 – 6.48 (m, 6H), 6.46 – 6.39 (m, 2H), 6.09 – 5.96 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.6, 145.6, 139.9, 132.3, 132.2, 131.7, 128.6, 127.5, 126.8, 126.5, 126.0, 125.1, 120.6, 117.2, 110.5, 100.5.

### Compound **HXP**:



### Synthesis :

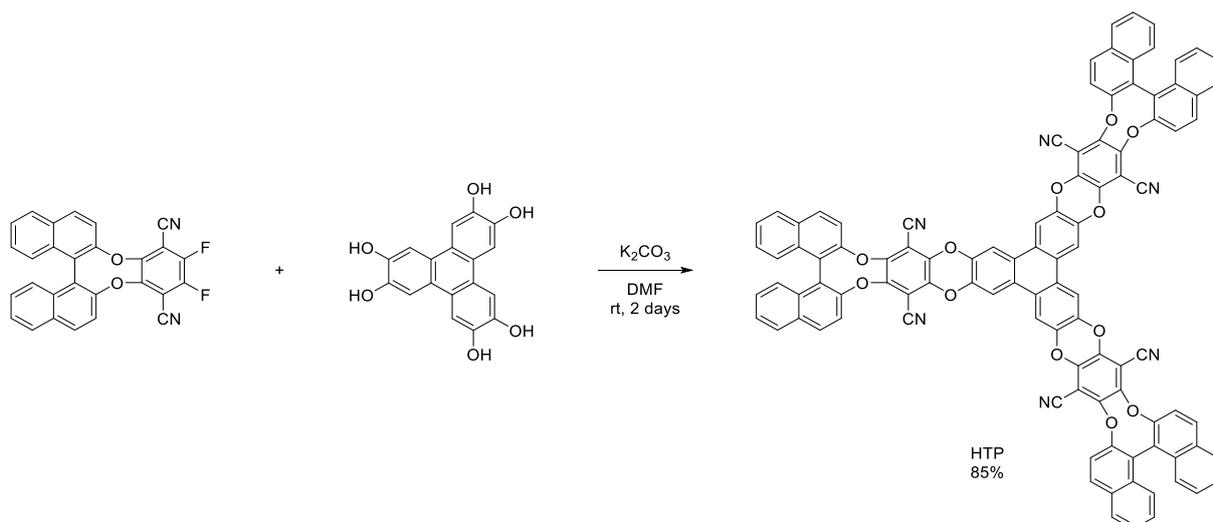
**HXP** is obtained follow the general procedure IV-I with potassium carbonate (165 mg, 1.19 mmol, 8 eq) as base, hexaphenol (26 mg, 0.149 mmol, 1 eq) and **(S)/(R)-Interm-I** (200 mg, 0.448 mmol, 3 eq). Flash chromatography was performed (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cy, 0:100 to 7:3) to give **HXP** as a yellow solid (66 mg, 0.047 mmol, 32% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.06 (d, *J* = 8.9 Hz, 6H), 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H), 7.57 – 7.48 (m, 12H), 7.48 – 7.37 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.4, 147.1, 138.0, 132.4, 132.1, 131.8, 128.7, 127.7, 126.8, 126.6, 125.0, 120.4, 109.3, 101.6.

**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{90}\text{H}_{40}\text{N}_7\text{O}_{12}$   $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ : 1410.2729, found 1410.2732.

### Compound HTP:



### **Synthesis :**

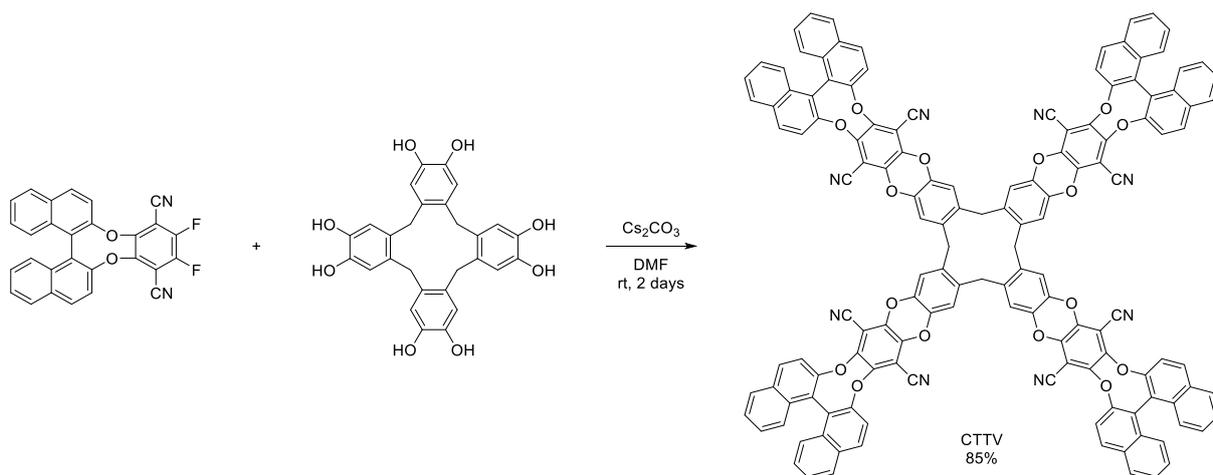
**HTP** is obtained following the general procedure IV-I with potassium carbonate (124 mg, 0.896 mmol, 6 eq) as base, 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate (48 mg, 0.149 mmol, 1 eq) and **(S)/(R)-Interm-I** (200 mg, 0.448 mmol, 3 eq). Flash chromatography was performed ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cy}$ , 0:100 to 7:3) to give **HTP** as a yellow solid (196 mg, 0.127 mmol, 85% yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.4 – 6.9 (bs, 42H)

We were not able to obtain an  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for this product. This might be due to large proton signal.

**HRMS (ESI-TOF):**  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{103}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_{14}$   $[\text{M}+\text{Na}+(\text{HCO}_2,\text{Na})]^+$ : 1633.2627, found 1633.2632.

### Compound CTTV:



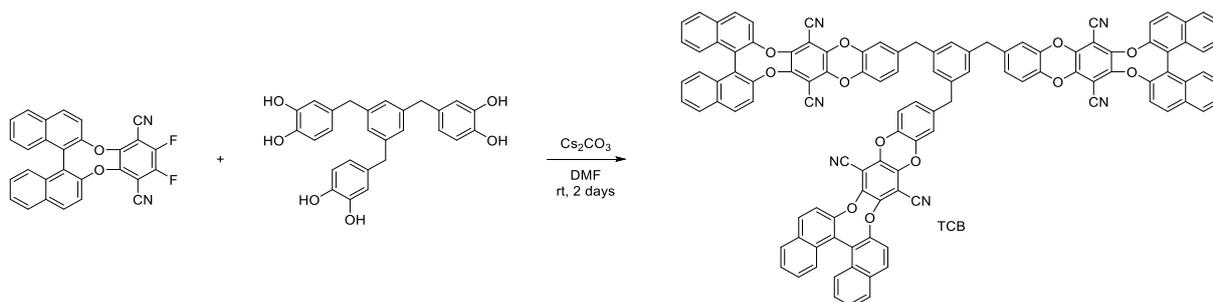
### Synthesis :

CTTV is obtained following the general procedure IV-I with cesium carbonate (391 mg, 1.2 mmol, 8 eq) as base, cyclotetra-*o*-phenylene (73 mg, 0.150 mmol, 1 eq) and **(S)/(R)-Interm-I** (268 mg, 0.6 mmol, 4 eq). Flash chromatography was performed ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cy}$ , 0:100 to 7:3) to give CTTV as a yellow solid (271 mg, 0.128 mmol, 85% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.13 – 7.83 (m, 16H), 7.44 (dt,  $J = 45.3, 28.8$  Hz, 32H), 7.18 (s, 2H), 6.48 (d,  $J = 41.8$  Hz, 5H), 3.59 (t,  $J = 31.4$  Hz, 4H), 3.09 (d,  $J = 26.0$  Hz, 2H), 3.00 – 2.84 (m, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  162.6, 149.5, 145.6, 140.6, 138.7, 135.7, 132.2, 132.0, 131.6, 128.5, 127.4, 126.7, 126.3, 125.0, 120.5, 120.3, 110.5, 100.4, 36.5, 33.9, 31.5.

### Compound TCB:



### Synthesis :

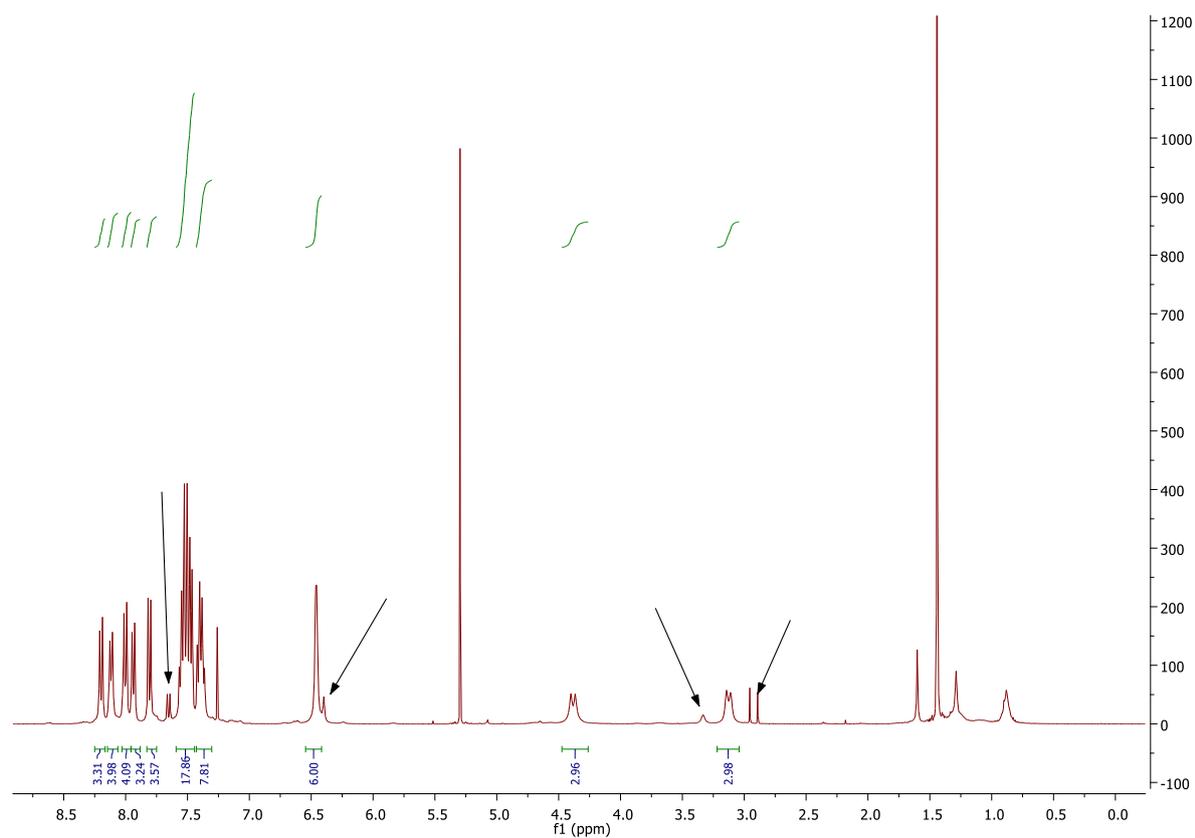
TCB is obtained following the general procedure IV-I with cesium carbonate (264 mg, 0.81 mmol, 6 eq) as base, 1,3,5-Tris(3,4-dihydroxybenzyl)benzene (60 mg, 0.135 mmol, 1 eq) and **(S)/(R)-Interm-I** (181 mg, 0.405 mmol, 3 eq). Flash chromatography was performed ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cy}$ , 0:100 to 7:3) to give TCB as a yellow solid (152 mg, 0.093 mmol, 68% yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.03 (d,  $J = 9.0$  Hz, 6H), 7.93 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.60 – 7.42 (m, 18H), 7.42 – 7.34 (m, 6H), 6.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 3H), 6.90 – 6.80 (m, 6H), 6.76 (t,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 3.79 (d,  $J = 15.2$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.5, 145.4, 145.3, 140.83, 140.76, 140.6, 139.5, 139.3, 138.0, 132.2, 132.0, 131.6, 131.5, 128.5, 127.7, 127.4, 126.7, 126.3, 126.0, 125.00, 124.97, 120.5, 117.2, 116.9, 100.3, 40.9.

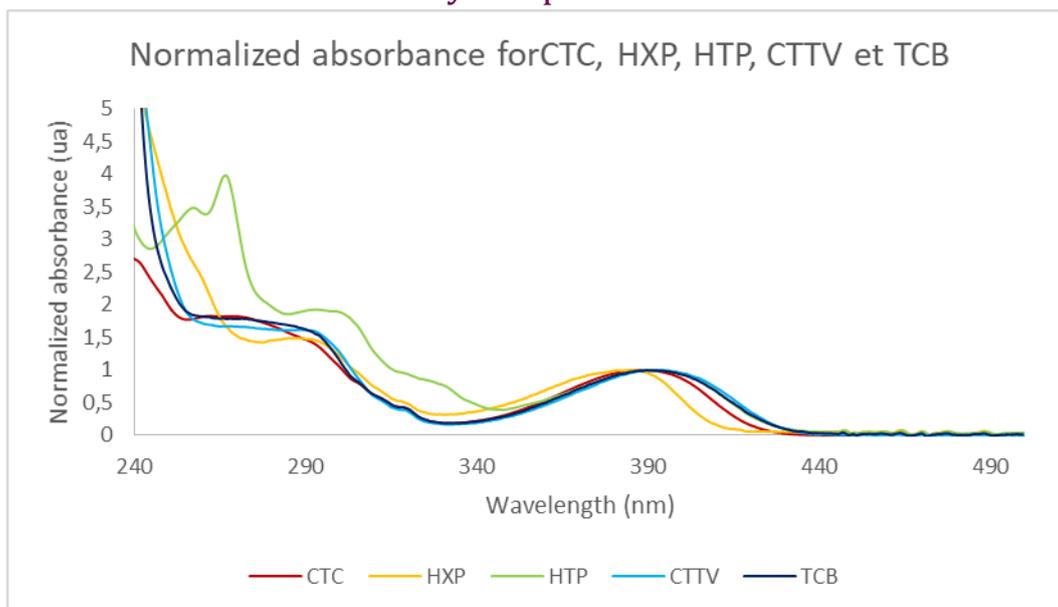
## Complementary data for chapter IV

### $^1\text{H}$ NMR CTV:



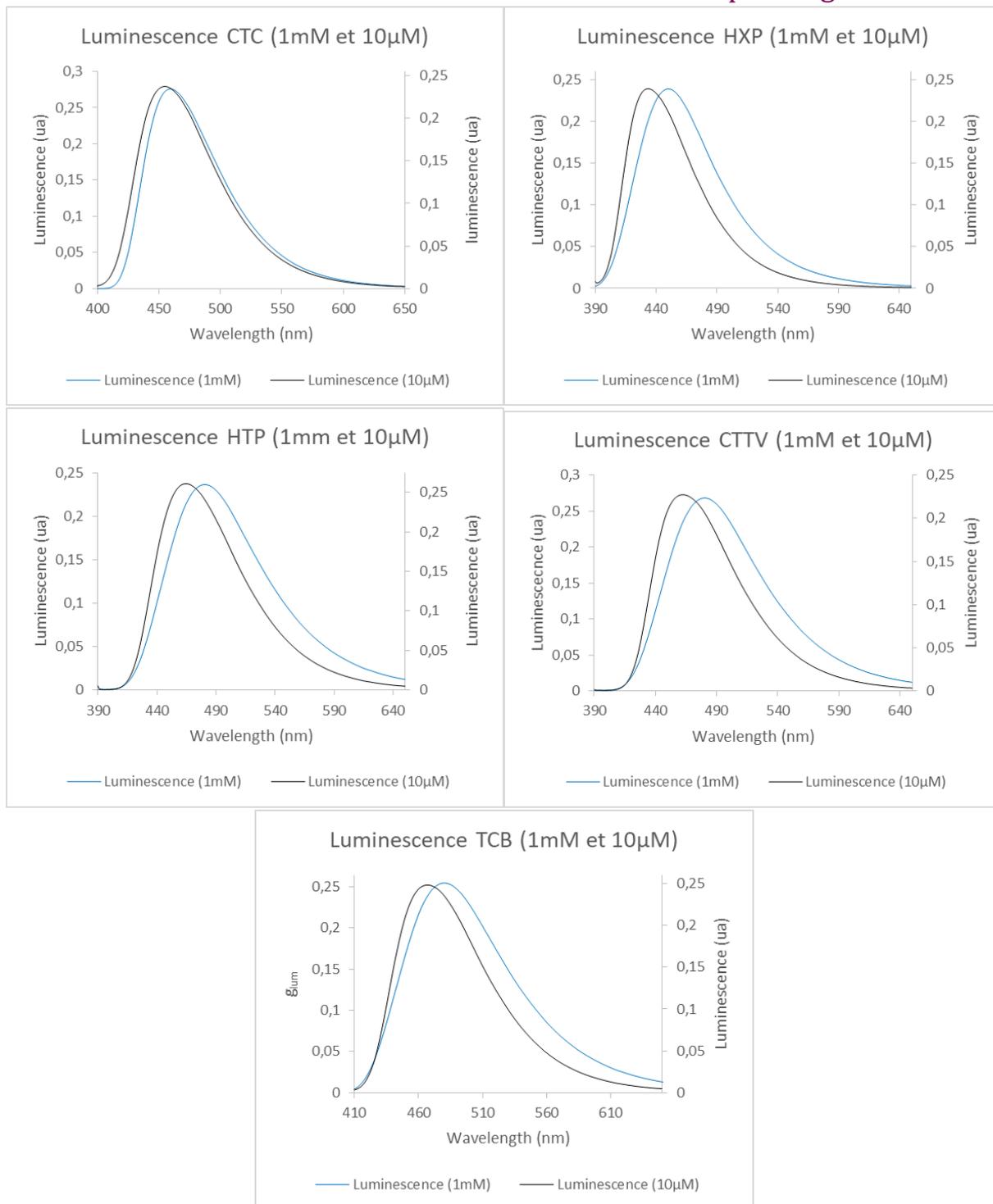
Complementary Figure 56  $^1\text{H}$  NMR of compound CTV, arrows display impurities

## Normalized absorbance for every compound



Complementary Figure 57 Normalized absorbance for **CTC**, **HXP**, **HTP**, **CTTV** and **TCB**

## Normalized luminescence at different concentration depending on molecule



Complementary Figure 58 Luminescence spectra of **CTC**, **HXP**, **HTP**, **CTTV** and **TCB** at different concentration (black 10 μM, blue 1 mM)

**Titre :** Synthèse et applications de nouvelles molécules électroluminescentes émettrices de lumière circulairement polarisée

**Mots clés :** Synthèse organique, Chiralité, Luminescence circulairement polarisée, Fluorescence retardée, OLED

**Résumé :** Les dispositifs d'affichage prennent de plus en plus d'importance dans notre monde connecté. Dans un souci d'économie d'énergie, de protection de l'environnement et d'optimisation des performances des écrans, la technologie OLED (pour Organic Light Emitting Diodes) se présente comme l'une des plus prometteuses. Toutefois, pour une utilisation courante et efficace au sein de dispositifs d'affichage, les molécules émettrices composant les OLEDs doivent posséder deux propriétés : elles doivent émettre de la fluorescence retardée (TADF pour Thermally Activated Delayed Fluorescence) et de la lumière circulairement polarisée (CPL pour Circularly Polarized Luminescence).

La première permet de convertir, théoriquement, la totalité de l'énergie électrique en lumière alors que la seconde retransmet l'entièreté de l'intensité

lumineuse en passant à travers des filtres composant l'écran sans atténuation. Aujourd'hui, peu de molécules entièrement organiques présentent ces caractéristiques et ce domaine d'étude n'en est qu'à ses prémices.

Cette thèse porte sur plusieurs aspects de cette thématique. Elle se développe en quatre parties : une étude structure-propriétés ayant pour but de corrélérer l'efficacité de plusieurs designs moléculaires avec les propriétés de fluorescence retardée et d'émission de lumière circulairement polarisée ; l'observation de l'influence de la diastéréoisométrie sur la TADF et la CPL ; la synthèse et la caractérisation de molécules présentant des caractéristiques de « switch-chiroptiques » ; et l'étude de l'influence du nombre de groupements chiraux sur un même type de synthon moléculaire.

**Title :** Synthesis and applications of new circularly polarized electroluminescent molecules

**Keywords :** Organic Synthesis, Chirality, Circularly Polarized Luminescence, Thermally Activated Delayed Fluorescence, OLED

**Abstract :** Display devices are more and more involved in our connected world. In a prospect of energy saving, protection of the environment and optimization of display performances, the Organic Light Emitting Diode (OLED) technology appears as one of the most promising alternative. However, widespread and efficient display devices require organic emitting molecules merging both Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) and Circularly Polarized Luminescence (CPL). TADF enables to convert, theoretically, the whole electric energy into light, whereas CPL relays light intensity through screen's filters without attenuation. Nowadays, organic molecules combining TADF and CPL

properties remain rare. The aim of this work is to develop new molecules with both properties. Four main projects have been carried out to fulfill this purpose and are described herein: the first one consists in a structure-properties relationship in order to give guidelines for molecular design merging TADF and CPL properties; then the influence of diastereoisomerism on the emission of circularly polarized luminescence and delayed fluorescence is described; following this, the synthesis and characterization of molecules displaying "chiroptical-switch" have been performed; finally, the impact of the number of chiral units and of the geometry on a single molecule is outlined.

