



**HAL**  
open science

# Systèmes $\pi$ -conjugués donneur-accepteur : composés spiro et nano anneaux pour des diodes organiques électrophosphorescentes

Clément Brouillac

► **To cite this version:**

Clément Brouillac. Systèmes  $\pi$ -conjugués donneur-accepteur : composés spiro et nano anneaux pour des diodes organiques électrophosphorescentes. Chimie organique. Université de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023URENS097 . tel-04552744

**HAL Id: tel-04552744**

**<https://theses.hal.science/tel-04552744>**

Submitted on 19 Apr 2024

**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.

COLLEGE SCIENCES DE LA MATIERE

DOCTORAL DES MOLECULES

BRETAGNE ET MATERIAUX



Université  
de Rennes

# THESE DE DOCTORAT DE

## L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638

*Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux*

Spécialité : Chimie moléculaire, chimie macromoléculaire

Par

**Clément BROUILLAC**

**Systèmes  $\pi$ -conjugués Donneur-Accepteur : Composés *spiro* et Nano-anneaux pour des diodes organiques électrophosphorescentes**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 15 décembre 2023  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226

### Rapporteurs avant soutenance :

Fabrice MATHEVET     Directeur de recherche, CNRS, IPCM, Sorbonne Université  
Grégory PIETERS     Chercheur CEA, Université de Paris-Saclay

### Composition du Jury :

Présidente :     Lucie NOREL  
Examineurs :    Cyril AUMAITRE  
                      Fabrice MATHEVET  
                      Grégory PIETERS

Professeure des Universités, ISCR, Université de Rennes  
Chercheur CEA, Université de Grenoble Alpes  
Directeur de recherche, CNRS, IPCM, Sorbonne Université  
Chercheur CEA, Université de Paris-Saclay

Directeur de thèse :     Cyril PORIEL  
Co-encadrante de thèse :    Cassandre QUINTON

Directeur de recherche, CNRS, ISCR, Université de Rennes  
Chargée de recherche, CNRS, ISCR, Université de Rennes







# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Cyril Poriel, pour son soutien constant, ses conseils avisés ainsi que son implication quotidienne tout au long de cette thèse. Son dynamisme et ses riches idées m'ont permis d'avoir beaucoup de résultats et je le remercie énormément pour cela.

Je tiens également à remercier ma co-encadrante de thèse, Cassandra Quinton, pour son importante implication pendant ces trois années et aussi pour tous ses conseils reçus lors de nos réunions du lundi matin ou lors de nos discussions quotidiennes qui ont permis de débloquer de nombreux problèmes. Je la remercie aussi pour toutes ses relectures et corrections pointilleuses qui sont toujours pertinentes et améliorent considérablement la qualité de la rédaction.

Enfin, je vous remercie énormément, Cyril et Cassandra, pour tous les moyens mis à notre disposition au laboratoire pour travailler dans des conditions idéales.

Je voudrais également remercier, Joëlle Rault-Berthelot, pour son expertise en électrochimie ainsi que pour toutes les relectures des papiers. Je tiens aussi à lui souhaiter une très bonne retraite bien méritée !

Je tiens à remercier Fabien Lucas pour toute son aide précieuse au début de la thèse, que ce soit au laboratoire ou à l'intégration dans l'équipe MaCSE. Je le remercie aussi énormément pour tous les moments que nous avons passés ensemble (vacances et soirées) ainsi que de m'avoir accueilli chez lui pendant 2 semaines lors de mon séjour à l'École Polytechnique.

Merci aux membres du jury : Fabrice Mathevet, Grégory Pieters, Cyril Aumaitre et Lucie Norel d'avoir évalué mes travaux de thèse, que ce soit pour le (long) manuscrit ou lors de notre discussion lors de la soutenance.

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance envers l'ANR (Spiroquest) et l'ADEME (Bruno Laffite) pour avoir soutenu financièrement cette thèse et rendu possibles ces travaux.

Je remercie aussi tous les collaborateurs avec qui j'ai pu échanger et qui ont permis d'améliorer considérablement la qualité de mes travaux de thèses :

- Emmanuel Jacques de l'Institut d'électronique et de technologies du numérique (IETR) de Rennes pour toutes les mesures de mobilités électrons et trous ainsi que pour la

fabrication des dispositifs OFETs. Je remercie aussi Christophe Lebreton pour toutes les analyses AFM.

- Fabien Lucas et Denis Tondelier de l'École Polytechnique pour la fabrication et l'optimisation des dispositifs PhOLEDs ainsi que pour leur accueil lors de mon séjour de 2 semaines.
- Jérôme Cornil, Pauline Tourneur et Némó McIntosh du laboratoire de chimie des matériaux nouveaux à Mons pour tous leurs calculs théoriques réalisés sur les nano-anneaux.
- Zuo-Quan Jiang et son équipe de l'Université de Soochow en Chine pour la fabrication des dispositifs OLEDs à émission bleu profond et des dispositifs PhOLEDs utilisant des PHCs.
- Nicolas Leclerc, Sadiara Fall, Thomas Heiser de l'université de Strasbourg (ICube et ICPEES) pour leurs mesures de mobilités des matrices Donneur-*spiro*-Accepteur au début de ma thèse.
- Benoît Heinrich de l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg pour les mesures thermiques, DRX sur poudre et SWAXS réalisés sur les nano-anneaux.

Je souhaite remercier également tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires au sein du groupe avec lesquels j'ai travaillé et beaucoup appris que ce soit scientifiquement et humainement : Fabien, Rupam, Vamsi, Denis, Kelvine, Élodie, Antoine et Christina.

Je tiens à remercier toute l'équipe MaCSE pour leur accueil et pour tous les moments de convivialité que nous avons partagés. Un grand merci à Stéphanie pour tout le travail de l'ombre réalisé qui permet un fonctionnement optimal du laboratoire. Merci à Olivier pour toutes les analyses des cristaux ; Franck pour les analyses des oligomères de carbazoles ; Jean-François pour tous les ToCs réalisés pour chaque publication et pour toute l'aide apportée lors des problèmes informatiques ; Serge pour toute la partie administrative et pour tous nos échanges sur notre magnifique club qu'est le FC Nantes. Je remercie aussi l'ensemble des permanents que j'ai pu côtoyer : Dominique L, Marc, Yann LR, Yann LG, Gabriel, Bruno, Frédéric, Corinne, Philippe, James, Huu Tri, Antoine, Dominique P, Didier, Florence, le-Rang et Nathalie.

Je remercie aussi l'ensemble des doctorants, post-doctorants, techniciens et stagiaires que j'ai côtoyé pendant ma thèse avec qui j'ai partagé de nombreuses parties de jeux de cartes ainsi que de nombreuses soirées aux bars : Guilhem, Max, Joudi, Cong, Yoann, Quentin, Marie, Célia, Timothé, Kiseok, Arun, Yiran, Fatima, Antoine, Franziska, Chinkit, Joeffrey, Anna, Hiba, Hugo, Mohammed, Priscilla, Solène, Jean-Baptiste, Gaël, Khalil et Hrudyá.

Un grand merci à Pierre-Antoine Bouit pour le prêt de l'ATG et surtout de la SEC qui a permis la purification des nano-anneaux.

Merci à mes parents et ma sœur d'avoir toujours été là pour moi depuis toujours. Merci de m'être occupé de moi pendant mes longues blessures que j'ai eues pendant ma thèse. Je souhaite aussi remercier mon grand-père d'avoir été là le jour de ma soutenance, ce qui était loin d'être gagné au début de cette thèse.

Je souhaite également remercier les personnes présentes durant ma soutenance : Valton, sur qui je peux compter depuis des années et avec qui je partage la passion FC Nantes dans toute l'Europe ; Benjamin, Alexis, René ainsi que toutes les personnes qui sont venus le jour de ma soutenance.

Enfin, je voudrais remercier ma copine Ludivine d'être toujours à mes côtés (même à 800 km) et avec qui je partage des moments inoubliables. Je voudrais encore te féliciter pour ta thèse !



# Liste des Abréviations

2-MeTHF	2-Méthyltétrahydrofurane
A	Accepteur
ATG	Analyse thermogravimétrique
Bu	Butyle
Cbz	Carbazole
CE	Efficacité de courant
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
CIS	Croisement intersystème
CNT	Nanotube de carbone
cod	cyclooctadiène
CPF	Cyclo- <i>para</i> -fluorène
CPP	Cyclo- <i>para</i> -phénylène
CV	Cyclovoltammogramme
D	Donneur
D/A	Donneur-Accepteur
DCE	1,2-Dichloroéthane
dppe	1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ECS	Électrode au calomel saturée
EML	Couche émissive
EO	Électronique organique
E <sub>onset</sub> <sup>red</sup>	Potentiel de seuil de réduction
E <sub>onset</sub> <sup>ox</sup>	Potentiel de seuil d'oxydation
E <sub>ox</sub>	Potentiel d'oxydation
ε	Constante diélectrique
EQE	Efficacité quantique externe
E <sub>red</sub>	Potentiel de réduction
E <sub>T</sub>	Énergie du premier état triplet
Et	Éthyle
EtHex	2-Éthylhexyle
F	Fluorène
Fc	Ferrocène

Flr6	Bis(2,4-difluorophénylpyridinato)-tétrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III)
FlrPic	Bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato-C <sub>2,N</sub> ](picolinato) iridium(III)
FO	Fluorénone
γ	Angle de pliage
h	Heure
Hex	Hexyle
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupé
I	Intensité de courant
IA	Indoloacridine
ICT	Transfert de charges intramoléculaire
IQE	Efficacité quantique interne
Ir(MDQ) <sub>2</sub> acac	Bis(2-méthyl-dibenzo[f,h]quinoxaline)(acétonate iridium (III))
Ir(ppy) <sub>3</sub>	Tris[2-phénylpyridine]iridium(III)
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
K	Kelvin
k <sub>nr</sub>	Constante de relaxation non radiative
k <sub>r</sub>	Constante de relaxation radiative
L	Luminance
λ <sub>abs</sub>	Longueur d'onde d'absorption
λ <sub>exc</sub>	Longueur d'onde d'excitation
λ <sub>em, max</sub>	Longueur d'onde d'émission maximale
LiF	Fluorure de lithium
LPP	Paraphénylène linéaire
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante

MeOH	Méthanol
ML-PhOLED	Diode électrophosphorescente multicouche
n	Nombre d'unité de construction d'un anneau moléculaire
$\mu_{e^-}$	Mobilité d'électrons
$\mu_{Fe, sat}$	Mobilité d'effet de champ saturé
$\mu_{FE, lin}$	Mobilité d'effet de champ linéaire
$\mu_{h^+}$	Mobilité de trous
$\emptyset$	Diamètre d'un nano-anneau
<i>o</i> -DCB	<i>Ortho</i> -dichlorobenzène
OFET	Transistor organique à effet de champ
OLED	Diode organique électroluminescente
OPV	Organique photovoltaïque
<i>o/n</i>	Overnight (toute la nuit)
$\omega$	Angle de déplacement
PA	Phénylacridine
PCE	Efficacité de conversion de puissance
PE	Efficacité énergétique
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate
PHC	Pure hydrocarbure (Seulement Hydrogène et Carbone)
PhOLED	Diode organique électrophosphorescente
POPh <sub>2</sub>	Oxyde de diphenylphosphine
PtCl <sub>2</sub> (cod)	Dichloro(cycloocta-1,5-diène) platinum (II)
QA	Quinolinoacridine
QPTZ	Quinolinophénothiazine

RVB	Rouge-vert-bleu
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RQ <sub>f</sub>	Rendement quantique de fluorescence
S <sub>0</sub>	État fondamental singulet
S <sub>1</sub>	Premier état excité singulet
SCLC	Space-charged limited current
SCO	Semi-conducteur organique
SL-PhOLED	Diode organique électrophosphorescente monocouche
SS	Pente sous seuil
T <sub>1</sub>	Premier état excité triplet
TA	Température ambiante
TADF	Thermally activated delayed fluorescence
T <sub>c</sub>	Température de cristallisation
T <sub>d</sub>	Température de décomposition
$\theta$	Angle de torsion
T <sub>f</sub>	Température de fusion
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
tmeda	Tétraméthyléthylènediamine
$\tau_s$	Temps de vie de l'état singulet
TPA	Triphénylamine
$\tau_T$	Temps de vie de l'état triplet
THF	Tétrahydrofurane
u.a.	Unités arbitraires
V	Tension
vs	<i>Versus</i>
$\gamma$	Angle dièdre moyen entre le carbazole et les substituants

# Sommaire

## Introduction générale (1-15)

## Chapitre 1 : Synthèse et étude de matrices hôtes d'architecture *D-spiro-A* pour des applications dans les diodes organiques électrophosphorescentes monocouches (17-78)

### Table des matières

1	Introduction aux PhOLEDs monocouches .....	19
1.1	Fonctionnement d'une PhOLED .....	20
1.2	Les grandeurs caractéristiques.....	21
1.3	Simplification des dispositifs PhOLED .....	23
1.4	Les émetteurs phosphorescents .....	25
1.5	État de l'art des SL-PhOLEDs .....	26
1.6	Conception de matrices d'architecture <i>D-spiro-A</i> .....	28
2	Matrices hôtes <i>D-spiro-A</i> pour des PhOLEDs monocouches.....	32
2.1	Synthèse des matrices hôtes .....	32
2.1.1	Synthèses des matrices hôtes <b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> , <b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> , <b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> et <b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> .....	32
2.1.2	Synthèses des matrices hôtes <b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> , <b>SPA-2-FDMB</b> et <b>SPA-2-FCAR</b> .....	33
2.2	Étude des propriétés des matrices hôtes.....	34
2.2.1	Propriétés thermiques.....	34
2.2.2	Propriétés électrochimiques .....	37
2.2.3	Propriétés photophysiques .....	43
2.2.4	Propriétés de transport de charges.....	55
2.2.5	Résumé des propriétés des matrices hôtes .....	58
2.3	Incorporation des matrices dans des SL-PhOLEDs .....	59
2.3.1	Influence de l'accepteur sur les performances en SL-PhOLEDs .....	60

2.3.2	Influence du donneur et du nombre d'oxydes de phosphine sur les performances en SL-PhOLEDs RVB.....	64
2.3.3	Fabrication et caractérisation de SL-PhOLEDs émettrices de lumière blanche .....	70
3	Conclusion .....	74
4	Références.....	76

## Chapitre 2 : Revue bibliographique sur les nano-anneaux pour l'électronique organique (81-125)

### Table des matières

1	Introduction.....	83
2	Nano-anneaux en électronique organique .....	85
2.1	Cellule photovoltaïque organique (OPV).....	86
2.1.1	Principe de fonctionnement d'une OPV.....	86
2.1.2	Nano-anneaux dans des OPVs.....	86
2.2	Étude du transport de charges dans les nano-anneaux.....	91
2.2.1	Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champs organique (OFET) .....	92
2.2.2	Étude des performances des nano-anneaux dans les OFETs .....	95
2.2.3	Mobilité des nano-anneaux par le modèle Space Charge-Limited Current (SCLC) .....	101
2.3	Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) fluorescentes.....	104
2.4	Conclusions et perspectives .....	107
3	Les nano-anneaux de type Donneur-Accepteur.....	108
3.1	Différentes configurations des nano-anneaux donneur-accepteur.....	108
3.2	Influence de la force du groupement accepteur incorporé au sein d'un CPP .....	108
3.3	Influence du nombre de groupements donneurs et accepteurs au sein d'un CPP.....	115
3.4	Fragments donneurs et accepteurs au sein d'un nano-anneau utilisant le CPP comme séparateur .....	117
3.5	Fragment donneur sur un squelette CPP .....	118
4	Conclusion .....	119
5	Références.....	121

## Chapitre 3 : Études de nano-anneaux à base d'unités carbazole pour des applications en électronique organique (127-199)

### Table des matières

1	Introduction .....	130
2	Impact de la géométrie (cyclique <i>versus</i> linéaire) de 2,7-tétracarbazoles .....	132
2.1	Synthèse des composés cycliques et linéaires à base de carbazole .....	134
2.1.1	Fragment carbazole .....	134
2.1.2	Stratégie de synthèse des nano-anneaux .....	135
2.1.3	Synthèse des nano-anneaux <b>[4]C-Bu-Cbz</b> et <b>[4]C-Py-Cbz</b> .....	136
2.1.4	Synthèses des composés linéaires <b>[4]L-Bu-Cbz</b> et <b>[4]L-Py-Cbz</b> .....	139
2.2	Étude des propriétés des tétracarbazoles.....	140
2.2.1	Propriétés thermiques.....	140
2.2.2	Propriétés structurales .....	141
2.2.3	Propriétés électrochimiques .....	145
2.2.4	Propriétés photophysiques .....	150
2.2.5	Bilan sur les propriétés des tétracarbazoles .....	158
2.3	Impact de la géométrie sur les performances des dispositifs OFET et OLED.....	159
2.3.1	Propriétés de transport de charges dans un OFET de type p.....	159
2.3.2	Incorporation en tant que matrice hôte dans une PhOLED multicouche .....	161
2.4	Conclusion .....	167
3	Impact du substituant dans les 2,7-tétracarbazoles cycliques .....	168
3.1	Synthèses des nano-anneaux <b>[4]C-Pm-Cbz</b> et <b>[4]C-Ph-Cbz</b> .....	169
3.2	Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	170
3.3	Étude des propriétés .....	173
3.3.1	Propriétés structurales .....	173
3.3.2	Propriétés électrochimiques .....	180

3.3.3	Propriétés photophysiques .....	184
3.4	Incorporation dans des dispositifs électroniques .....	193
3.4.1	Étude du transport de charges dans des OFETs de type p .....	193
3.4.2	Incorporation des nano-anneaux en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs .....	194
3.5	Conclusion .....	195
4	Références .....	197

## Chapitre 4 : Étude de nano-anneaux hybrides à base de carbazole (201-248)

### Table des matières

1	Introduction.....	203
2	Nano-anneaux hybrides donneurs-accepteurs composés d'unités carbazole et fluorénone ....	204
2.1	Synthèse .....	204
2.2	Propriétés .....	206
2.2.1	Propriétés électrochimiques .....	206
2.2.2	Propriétés photophysiques .....	208
2.3	Conclusion .....	215
3	Nano-anneaux hybrides composés d'unités carbazole et fluorène.....	216
3.1	Synthèse .....	216
3.2	Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	218
3.3	Étude du mélange réactionnel .....	220
3.3.1	Réaction entre les deux complexes <b>4Pt-1F-1C-1F-1C</b> (rang 1) .....	222
3.3.1	Réactions au rang 2 .....	224
3.4	Manipulations supplémentaires.....	230
3.5	Étude des propriétés des six nano-anneaux .....	232
3.5.1	Propriétés structurales .....	232
3.5.2	Propriétés électrochimiques .....	235
3.5.3	Propriétés photophysiques .....	238
3.6	Conclusion .....	245
4	Références.....	247

## Conclusions et perspectives (251-259)

## General supporting experimental informations (261-314)





# Introduction générale

Depuis des décennies, les avancées technologiques ont remodelé notre monde en transformant la manière dont nous communiquons, travaillons et vivons. Au cœur de ces progrès se trouve un domaine en constante évolution : l'électronique. Depuis la création du premier transistor, ce domaine est en pleine expansion. Alors que l'électronique à base de silicium a longtemps été le pilier de l'industrie, une nouvelle ère de l'électronique a émergé avec la découverte et le développement de l'électronique organique (EO) reposant sur l'utilisation de semi-conducteurs organiques (SCOs). Son origine remonte aux années 1970, avec la découverte de propriétés conductrices d'un polymère dopé de polyacétylène par Shirakawa, MacDiarmid et Heeger.<sup>1</sup> Cette découverte conduira à l'attribution en 2000 du Prix Nobel de chimie à ces trois chercheurs pour « *la découverte et le développement des polymères conducteurs* ».

La recherche sur l'EO repose sur plusieurs domaines : la chimie organique, la chimie-physique, la chimie théorique, la science des matériaux, la physique et l'électronique. La combinaison de ces disciplines a conduit à la conception, la synthèse et la caractérisation de polymères organiques ou « petites molécules organiques » (notons que ce terme de 'petites molécules', extrêmement vague, a été créé pour faire opposition aux macromolécules polymères) semi-conducteurs qui sont utilisés dans les dispositifs électroniques. L'EO repose sur trois applications majeures : les diodes électroluminescentes (OLEDs), les transistors à effet de champs (OFETs) et les cellules photovoltaïques (OPVs, DSSCs).

L'OLED est le composant le plus mature de l'EO et présente une caractéristique capitale d'un point de vue écologique : une réduction accrue de la consommation électrique (50-60 %).<sup>2</sup> Le marché de l'OLED se trouve principalement aujourd'hui dans les technologies d'affichage (smartphone, tablette et téléviseur) et elle aura un rôle clé dans l'éclairage basse consommation à venir. Cependant, cette technologie est encore coûteuse, il est donc important de continuer à la développer pour en faire une technologie accessible à tous.

La première OLED est attribuée à Ching W. Tang et Steven Van Slyke, chercheurs dans la compagnie Eastman Kodak, en 1987.<sup>3</sup> Le développement de cette technologie s'est ensuite extrêmement étendu et plusieurs générations d'OLEDs ont vu le jour. Aujourd'hui, trois générations sont bien connues utilisant la fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) des composés. Il est important de préciser qu'il existe depuis peu une quatrième génération utilisant l'hyperfluorescence combinant la haute pureté de couleur d'une molécule fluorescente et l'efficacité d'une molécule TADF. L'hyperfluorescence a été découverte pour la première fois en 2013 par l'équipe du Professeur Chihaya Adachi.<sup>4</sup> Nous ne détaillerons pas cette génération dans cette thèse.

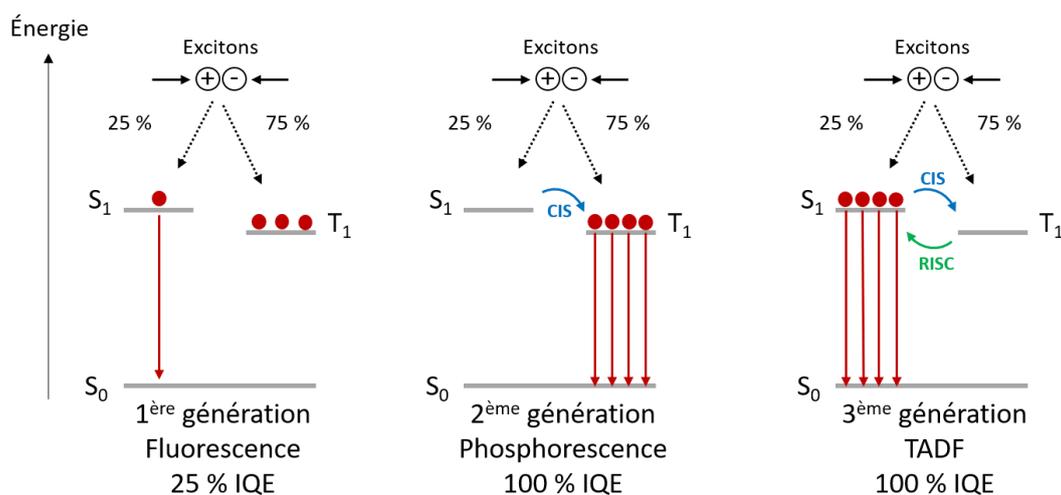


Figure 1 Fonctionnement des trois premières générations OLED.

Dans une OLED, quand un champ électrique est appliqué, un électron est généré à l'anode et un trou à la cathode. Ces deux charges vont ensuite se recombiner pour former des excitons. D'après la probabilité de spin, 25 % de ces excitons sont d'état singulet et 75 % sont d'état triplet. La première génération utilise des matériaux fluorescents pour émettre de la lumière. C'est-à-dire que les molécules fluorescentes émettent à partir d'un état excité singulet. Avec cette génération, seuls 25 % des excitons sont utilisés donc l'efficacité quantique interne (IQE) est seulement de 25 % (Figure 1A). Pour pallier à ce problème, une seconde génération d'OLED a vu le jour en 1998 par les professeurs Stephen R. Forrest et Mark E. Thomson<sup>5</sup> utilisant des complexes organométalliques phosphorescents. C'est ce qu'on appelle aujourd'hui les diodes électrophosphorescentes (PhOLEDs). Grâce à la présence d'un atome lourd, comme l'Iridium par exemple, le croisement inter-système (CIS) est favorisé de  $S_1$  à  $T_1$ , niveau à partir duquel a lieu l'émission. Cela permet d'atteindre une IQE de 100 % (Figure 1, milieu). Cette génération est aujourd'hui la plus mature de la technologie. Cependant, les inconvénients de cette génération sont la présence d'atomes lourds et les faibles efficacités et stabilités des PhOLEDs bleues. L'émission bleue est souvent un problème car elle se produit depuis un niveau  $T_1$  plus énergétique que dans les PhOLEDs à émission verte ou rouge. Une troisième génération a donc ensuite vu le jour, en 2012, mise en évidence par l'équipe du Professeur Chihaya Adachi.<sup>6</sup> Cette génération repose sur l'utilisation d'émetteurs TADF. Les matériaux TADF possèdent des états singulet et triplet très proches ( $< 0,2$  eV) favorisant un croisement inter-système inversé (RISC) de  $T_1$  à  $S_1$  (Figure 1). Ainsi, il est possible d'atteindre 100 % d'IQE avec une émission à partir de  $S_1$ . L'avantage de cette génération est la possibilité d'avoir des OLEDs fluorescentes sans métaux lourds et une émission bleue plus stable et efficace. Il est en effet connu que la stabilité de l'émission de phosphorescence bleue dans une PhOLED est limitée par l'instabilité des complexes phosphorescents.<sup>7</sup>

Dans notre équipe, la thématique phare concerne les PhOLEDs et principalement le design des matrices hôtes.<sup>8-18</sup> En effet, dans cette technologie, la couche émissive (EML) est constituée d'un dopant phosphorescent dispersé dans un semi-conducteur organique (SCO), appelé matrice hôte. Cette matrice a pour but de collecter les charges puis de les transférer à l'émetteur phosphorescent qui ensuite émet des photons. Le développement de ces molécules par l'équipe conduit à de très hautes performances incluant des records mondiaux de performance de PhOLEDs ces dernières années.<sup>11, 15, 17-20</sup> Mes travaux de thèse s'inscrivent dans cette dynamique.

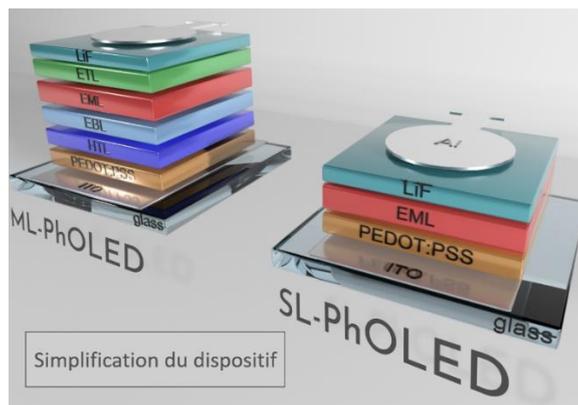


Figure 2 Représentation schématique de PhOLEDs multicouche (gauche) et monocouche (droite).

Les dispositifs OLEDs utilisés aujourd'hui dans le commerce sont très complexes et utilisent, en plus de la couche émissive, plusieurs couches additionnelles pour assurer le transport, le blocage et la recombinaison des charges au sein de la couche émissive. Ce type d'architecture est une PhOLED multicouche (ML-PhOLED) et a un coût de production important et une empreinte écologique forte. L'objectif de mes travaux de thèse est de réduire le nombre de couches des PhOLEDs pour faire des PhOLEDs dites monocouches (SL-PhOLEDs) des acteurs efficaces de la transition écologique (Figure 2).

Pour obtenir de hautes performances en SL-PhOLED, il est important que l'EML et particulièrement la matrice hôte possède toutes les propriétés des couches qui ont été supprimées de la ML-PhOLED. L'un des objectifs de ma thèse est donc de développer des matrices hôtes efficaces pour obtenir des hautes performances en SL-PhOLED. Ce type de dispositif a toujours été considéré comme le graal de la technologie (quelle que soit la génération d'OLEDs), mais a rarement conduit à de très hautes performances.

Ce manuscrit est séparé en deux parties distinctes. La première partie correspond au développement de nouvelles matrices hôtes pour SL-PhOLED et la seconde partie concerne le développement d'un nouveau type de SCO appelé : « nano-anneaux ».

Un nano-anneau est une molécule cyclique composée de fragments  $\pi$ -conjugués reliés en position *para* formant un anneau. Les orbitales  $\pi$  sont ainsi orientées radialement, ce qui leur confère

des propriétés singulières (Figure 3). Le premier concept de nano-anneau a été imaginé en 1934 par Parekh et Guha<sup>21</sup> et le premier nano-anneau a été synthétisé par l'équipe de Jasti et Bertozzi en 2008 avec la famille des cyclo-*para*-phénylènes (**CPPs**)<sup>22</sup> où des phényles sont reliés en position *para*. Depuis ce jour, de nombreux groupes se sont ensuite intéressés au développement de ce type de molécules.

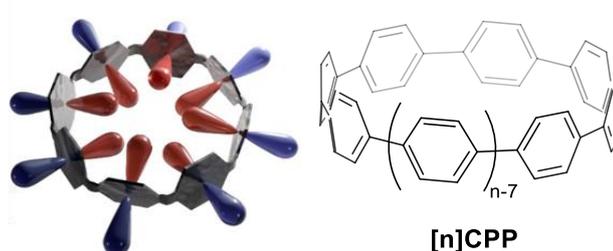


Figure 3 Représentation schématique des orbitales  $\pi$  d'un nano-anneau (gauche) et structure moléculaire d'un [n]CPP.

Notre équipe travaille sur les nano-anneaux depuis 2016. Les premières contributions scientifiques ont concerné la synthèse et caractérisation de nano-anneaux à base d'unités fluorènes<sup>23-24</sup> et carbazoles,<sup>25-27</sup> deux fragments bien connus en EO. L'objectif final est d'incorporer ces molécules dans des dispositifs électroniques.

## Plan de thèse

Le manuscrit se compose de 4 chapitres : le premier chapitre traitera de la thématique des SL-PhOLEDs et les trois autres de la thématique des nano-anneaux.

Le *premier* chapitre comporte, dans un premier temps, une introduction aux SL-PhOLEDs, avec la présentation des principes généraux et des meilleures performances décrites dans la littérature. Dans un second temps, la synthèse et l'étude des propriétés de 6 nouvelles matrices hôtes composées de fragments donneur et accepteur séparés par un atome de carbone *spiro* seront présentées (Figure 4). Puis, nous analyserons les performances obtenues dans les SL-PhOLEDs de chaque matrice.

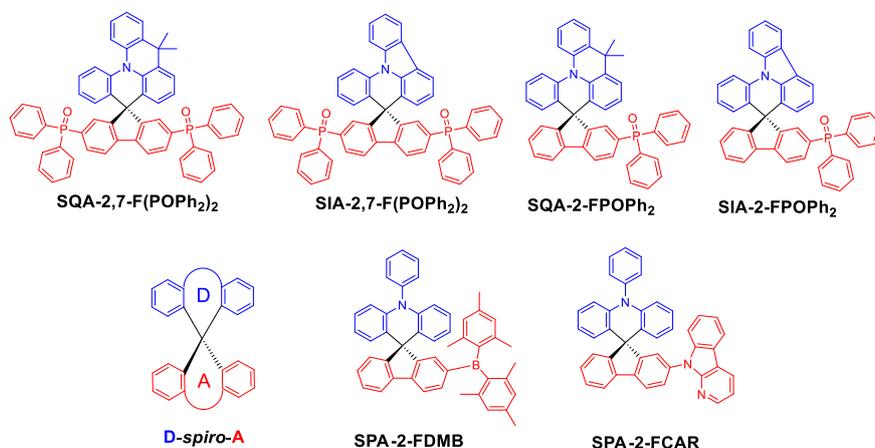


Figure 4 Structure moléculaire des matrices hôtes D-spiro-A du chapitre 1.

Le *second* chapitre est une revue bibliographique sur l'utilisation des nano-anneaux en électronique organique. Très peu d'exemples sont présents dans la littérature et une analyse approfondie de ces nano-anneaux sera réalisée. Ensuite, nous nous sommes intéressés à une famille de nano-anneaux prometteurs pour des applications en EO encore peu rapportée dans la littérature : les nano-anneaux possédant des fragments donneurs et accepteurs. Ce travail a été effectué afin de mieux comprendre le transfert de charges intramoléculaire (ICT) dans ce type de composés cycliques.

Le *troisième* chapitre abordera dans un premier temps une comparaison entre deux nano-anneaux à base de carbazoles et leurs homologues linéaires (Figure 5). La synthèse et l'étude des propriétés de ces composés sera réalisée afin de montrer les caractéristiques de ces deux familles et l'impact de la géométrie, cylindrique *versus* linéaire, sur les propriétés physico-chimiques. Enfin, les composés seront incorporés dans des transistors organiques à effet de champs (OFETs) et dans des PhOLEDs.

Dans un second temps, nous comparerons l'impact du substituant présent sur les atomes d'azote du carbazole. Quatre substituants seront comparés : une chaîne butyle, un groupement phényle et deux fragments électroattracteurs, pyridine et pyrimidine. La synthèse, l'étude des propriétés et leurs incorporations dans des dispositifs électroniques seront commentées.

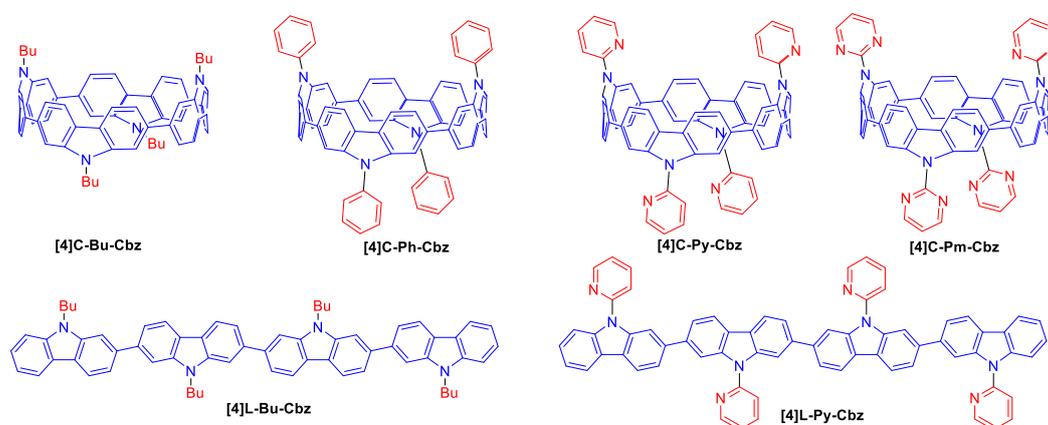


Figure 5 Structures moléculaires des tétracarbazoles du chapitre 3.

Le *dernier* chapitre portera sur la synthèse et l'étude des propriétés de nano-anneaux donneur-accepteur « hybrides ». Le donneur et l'accepteur sont cette fois-ci directement dans le cycle et non en périphérie. Nous avons, dans un premier temps, conservé le carbazole comme fragment riche en électrons et choisi la fluorénone comme fragment pauvre en électrons. Une réaction inattendue a été observée. Puis, dans un second temps, nous avons voulu comprendre cette réaction inattendue en utilisant cette fois-ci le fluorène à la place de la fluorénone (Figure 6). Ainsi, nous présenterons, tout d'abord, l'étude mécanistique effectuée pour analyser la formation des différents nano-anneaux et, ensuite, nous en étudierons l'ensemble des propriétés.

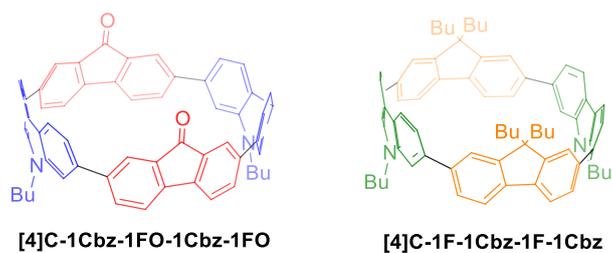


Figure 6 Structure moléculaire des nano-anneaux ciblés du chapitre 4.

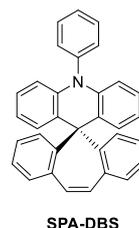
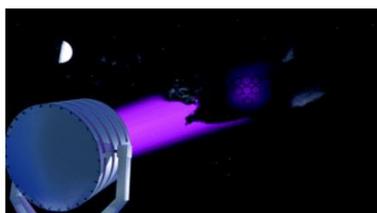
Cette thèse s'articule donc autour de la synthèse, de l'étude des propriétés physico-chimiques et de l'incorporation dans des dispositifs électroniques de systèmes  $\pi$ -conjugués linéaires et cycliques. Les relations entre la structure, les propriétés et les performances des dispositifs sont la clé de voûte de tout ce travail.

## Contributions scientifiques

À ce jour, l'ensemble de mes travaux a conduit à plusieurs publications sur l'ensemble des sujets sur lesquels j'ai travaillé.

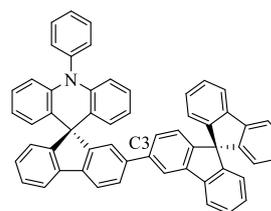
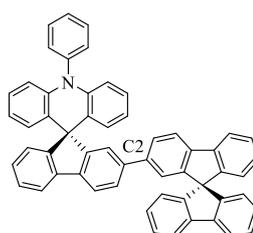
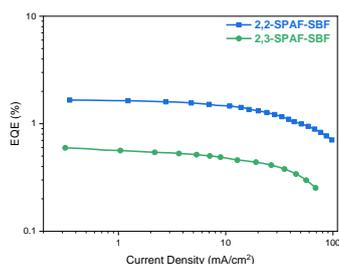
Ces travaux de thèse ont fait l'objet de huit publications :

- Brouillac, C.; Shen, W.-S.; Rault-Berthelot, J.; Jeannin, O.; Quinton, C.; Jiang, Z.-Q.; Poriel, C. Spiro-configured dibenzosuberene compounds as deep-blue emitters for organic light-emitting diodes with a CIEy of 0.04, *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6*, 1803.



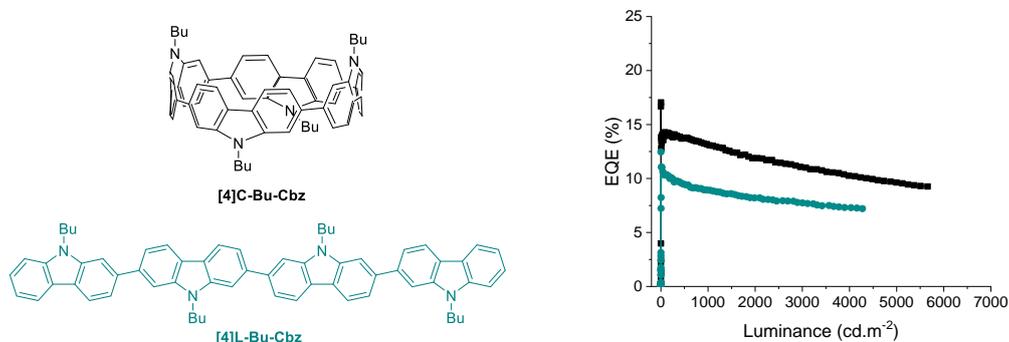
Cet article traite du design de trois nouveaux émetteurs bleu profond construits en utilisant une unité dibenzosubérène (DBS) connecté par un carbone *spiro* à un fragment riche en électrons : quinolinophénothiazine (QPTZ), phénylacridine (PA) et quinolinoacridine (QA). Les propriétés électrochimiques, photophysiques et thermiques de ces trois composés ont été étudiées. Puis, les trois molécules ont été incorporées dans des OLEDs fluorescentes et **SPA-DBS** a atteint une EQE de 1,0 % avec des coordonnées chromatiques  $\gamma$  (CIEy) de 0,04. Atteindre un CIEy très bas est très important pour l'émission bleu profond et correspond au standard NISTC, ITU et EBU. **Ce travail n'est pas inclus dans le manuscrit.**

- Brouillac, C.; Kong, F. C.; Rault-Berthelot, J.; Quinton, C.; Jiang, Z. Q.; Poriel, C., Positional Isomers of Phenylacridine/Spirobifluorene as Deep-Blue Fluorescent Emitters for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater. Tech.* **2023**, 2300763.



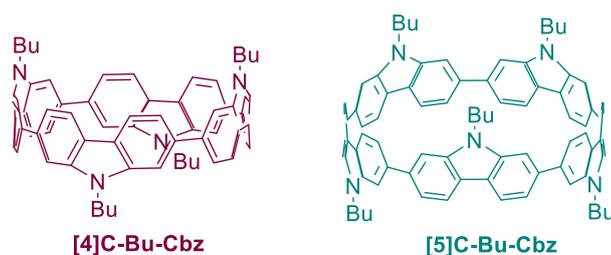
Cette publication traite de l'étude de deux nouveaux émetteurs fluorescents possédant une fluorescence dans le bleu profond construit sur l'association des fragments Spirofluorène-*N*-PhénylAcridine (**SPA-F**) et SpiroBiFluorène (**SBF**) reliés en position C2 ou C3. La connexion restreint ou non la conjugaison et module les propriétés électroniques et tout particulièrement la fluorescence. Après incorporation dans une OLED fluorescente, **2,2-SPAF-SBF** possède une émission dans le bleu profond avec une EQE de 1,7 % et un CIEy de 0,054 correspondant au standard NISTC, ITU et EBU. **Ce travail n'est pas inclus dans le manuscrit.** Ces deux premières publications ont été effectuées en collaboration avec l'équipe de Zuo-Quan Jiang de l'Université de Soochow en Chine.

- Brouillac, C.<sup>†</sup>; Lucas, F.<sup>†</sup>; Tondelier, D.; Rault-Berthelot, J.; Lebreton, C.; Jacques, E.; Quinton, C.; Poriel, C., [4]-Cyclo-2,7-Carbazole as Host Material in High-Efficiency Phosphorescent OLEDs: A New Perspective for Nanohoops in Organic Electronics *Adv. Optical Mater.* **2022**, **2202191**.



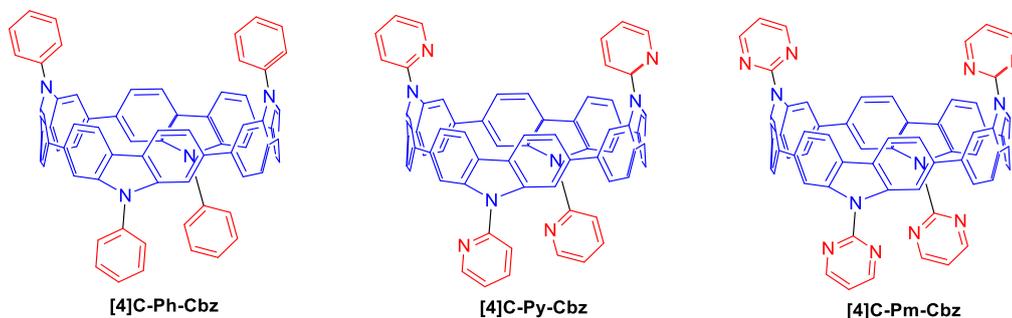
Cet article discute de la comparaison d'un nano-anneau à base de carbazole ([4]C-Bu-Cbz) et de son homologue linéaire ([4]L-Bu-Cbz). Une étude structure/propriétés a été réalisée puis les deux tétracarbazoles ont été incorporés en tant que matrice hôte dans une PhOLED multicouche. Une EQE de 17,0 % a été obtenue pour le nano-anneau, bien supérieure à son homologue linéaire (11,1 %). **Cet exemple est le premier exemple de haute performance d'un nano-anneau dans un dispositif électronique. Dans le manuscrit, cette étude se trouve dans la première partie du chapitre 3.**

- Lucas, F.<sup>†</sup>; Brouillac, C.<sup>†</sup>; McIntosh, N.; Giannini, S.; Rault-Berthelot, J.; Lebreton, C.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Jacques, E.; Quinton, C.; Poriel, C., Electronic and Charge Transport Properties in Bridged versus Unbridged Nanohoops: Role of the Nanohoop Size, *Chem. Eur. J.* **2023**, **e202300934**.



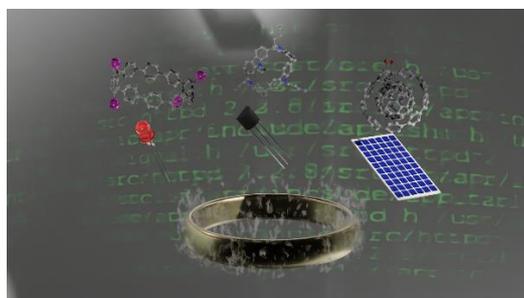
Dans cette publication, nous avons comparé l'influence de la taille du nano-anneau sur les propriétés électrochimiques, photophysiques, morphologique et de transport de charges. Un nano-anneau à 5 unités carbazoles ([5]C-Bu-Cbz) a été comparé à son analogue à quatre unités ([4]C-Bu-Cbz). Nous avons montré que la mobilité en régime saturé était quatre fois supérieure pour le nano-anneau à 5 unités ( $4,22 \times 10^{-5}$  vs  $1,04 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). **Ces travaux ne sont pas détaillés dans ce manuscrit, mais discutés dans le chapitre bibliographique (chapitre 2).**

- Clément Brouillac, Nemo McIntosh, Benoît Heinrich, Olivier Jeannin, Olivier De Sagazan, Nathalie Coulon, Joëlle Rault-Berthelot, Jérôme Cornil, Emmanuel Jacques, Cassandre Quinton, Cyril Poriel., Grafting electron-accepting fragments on [4]cyclo-2,7-carbazole scaffold: Tuning the structural and electronic properties of nano-hoops. *Adv. Sci.* **2024**, **2309115**.



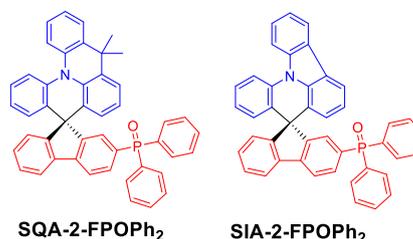
Cet article discute de la comparaison de trois nano-anneaux possédant quatre unités carbazole et substitués sur l'atome d'azote par un phényle, une pyridine et une pyrimidine. Une étude structure/propriétés a été réalisée montrant l'impact du substituant sur la géométrie. Une étude du transport de charges dans des OFETs a ensuite été réalisée et rationalisée par des calculs de couplages électroniques par DFT réalisée en collaboration avec l'équipe de Jérôme Cornil à Mons. **Dans le manuscrit, cette étude se trouve dans la deuxième partie du chapitre 3.**

- Rupam Roy, Clément Brouillac, Cassandre Quinton, Cyril Poriel., Nano-hoops as organic semiconductor in organic electronic devices. *Revue soumise à Angewandte*.



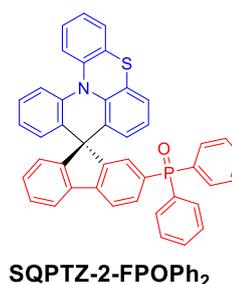
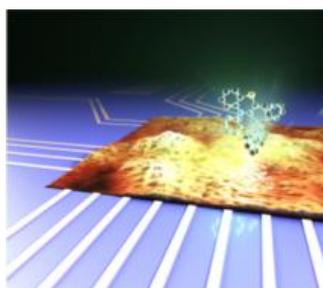
Cette revue est un résumé de tous les travaux réalisés sur les nano-anneaux qui ont été incorporés dans des dispositifs pour l'électronique (OPV, OLED, OFET et OPD). Cette revue montre l'avantage d'utiliser les nano-anneaux en électronique. Très peu d'exemples sont encore présents dans la littérature. **La revue est présente dans la première partie du chapitre bibliographique (chapitre 2).**

- C. Brouillac, F. Lucas, D. Ari, D. Tondelier, J. Meot, M. Malvaux, C. Jadaud, C. Lebreton, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, E. Jacques, C. Poriel., Quinolinoacridine as High Efficiency Building Unit in Single-Layer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes *Adv. Electron. Mater.* **2023**, *2300582*.



Dans cette publication, deux matrices hôtes pour SL-PhOLED sont rapportées : **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** construites sur l'association d'un donneur (indoloacridine (IA) ou quinolinoacridine (QA)) relié par un carbone *spiro* à un accepteur (fluorène substitué par oxyde de diphenylephosphine (POPh<sub>2</sub>)). Une étude structure/propriétés a été réalisée puis les deux matrices ont été incorporées dans des SL-PhOLEDs verte et bleue. **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** a montré une très bonne efficacité avec de très bonnes performances en vert (EQE = 19,3 %) et en bleu avec le dopant Flr6 (EQE = 10,2 %). Puis cette matrice a été incorporé dans une SL-PhOLED à émission blanche avec une EQE très élevée de 24,4 % et des coordonnées chromatiques de (0,40 ; 0,48). **Cette étude est présente dans le chapitre 1.**

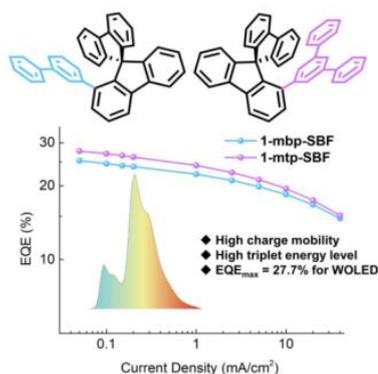
- Lucas, F.; Brouillac, C.; Fall, S.; Zimmerman, N.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Leclerc, N.; Heiser, T.; Lebreton, C.; Jacques, E.; Quinton, C.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., Simplified Green-Emitting Single-Layer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency > 22% *Chem. Mater.* **2022**, *34 (18)*, 8345.



Dans cet article, une nouvelle matrice D-*spiro*-A a été synthétisée, avec le fragment QPTZ en unité donneur et un seul PPOPh<sub>2</sub> en accepteur en position 2 d'un fluorène. Lors de son incorporation dans des SL-PhOLEDs verte et bleue, la matrice a montré de très hautes performances, notamment en vert avec un record de performance et une EQE de 22,7 %. Une étude de l'influence du dopant phosphorescent sur le transport de charges a été réalisée et a permis de mieux comprendre cette haute performance. Cette molécule avait déjà été préparée avant mon arrivée en thèse, mais j'ai finalisé cette étude. **Ce travail n'est pas décrit dans la thèse.**

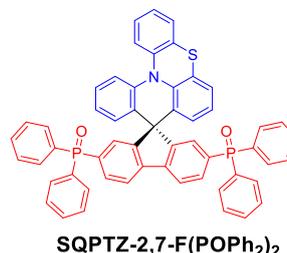
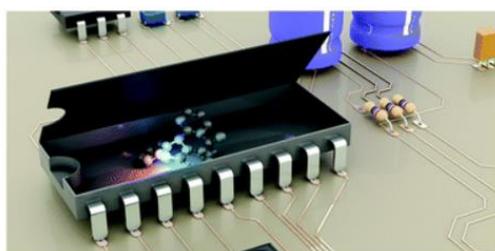
Puis j'ai pu contribuer à trois autres articles :

- Kong, F. C.; Zhang, Y. L.; Quinton, C.; McIntosh, N.; Yang, S. Y.; Rault-Berthelot, J.; Lucas, F.; Brouillac, C.; Jeannin, O.; Cornil, J.; Jiang, Z.; Liao, L. S.; Poriel, C., Pure Hydrocarbon Materials as Highly Efficient Host for White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes: A New Molecular Design Approach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61 (35), e202207204.



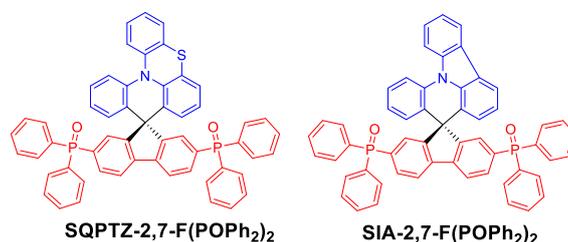
Cette publication rapporte 3 nouvelles matrices hôtes sans hétéroatome avec seulement des atomes de carbones et d'hydrogènes (PHC). Cette thématique est une des thématiques fortes de l'équipe et est menée en collaboration avec l'équipe de Zuo-Quan Jiang. Les SBFs ont été substitués en position 1 par un phényle, un biphenyle et un terphenyle. Une relation structure/propriétés a été réalisée puis les composés ont été incorporés en tant que matrices hôtes dans des PhOLEDs multicouches bleues et blanches. Des EQEs très élevées ont été rapportées, 25,6 % avec l'émetteur FIrPic bleu et 27,7 % dans une PhOLED à émission blanche. Ces performances sont les plus élevées de la littérature pour des dérivés PHC. **Ces résultats ne sont pas discutés dans la thèse.**

- Lucas, F.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Heiser, T.; Ibraikulov, O. A.; Quinton, C.; Brouillac, C.; Leclerc, N.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C., Quinolinophenothiazine as an electron rich fragment for high efficiency RGB single-layer phosphorescent organic light-emitting diodes, *Mater. Chem. Front.* 2021, 5, 8066.



Cet article traite d'une nouvelle matrice hôte pour SL-PhOLED composé d'un fragment riche en électrons (QPTZ) relié par un carbone *spiro* à un fluorène substitué en position 2 et 7 par deux fragments pauvres en électrons (POPh<sub>2</sub>). Après une étude des propriétés, la matrice a été incorporée dans des SL-PhOLEDs bleue, verte et rouge. Une EQE de 10 % a été obtenue et de très hautes luminances ont été mesurées (40000 cd.m<sup>-2</sup> avec le dopant vert), mettant en évidence le fort intérêt de ce type de donneur possédant un atome de soufre intracyclique. **Ce travail n'est pas inclus dans la thèse.**

- Tourneur, P.; Lucas, F.; Brouillac, C.; Quinton, C.; Lazzaroni, R.; Olivier, Y.; Viville, P.; Poriel, C.; Cornil, J., When Poor Light-Emitting Spiro Compounds in Solution Turn into Emissive Pure Layers in Organic Light-Emitting Diodes: The Key Role of Phosphine Substituents, *Adv. Photonics. Res.* **2022**, *3*, 2200124.



Dans cette publication deux molécules D-*spiro-A* ont été rapportées en tant qu'émetteurs fluorescents en collaboration avec l'équipe de Jérôme Cornil à Mons. Une relation structure propriétés a été réalisée et rationalisée par des calculs théoriques. Les molécules ont ensuite été incorporées dans une OLED fluorescente et ont montré une EQE d'environ 1 % malgré un rendement quantique de fluorescence nul. Ce travail met en exergue l'importance des oxydes de phosphines. **Cette étude n'est pas décrite dans le manuscrit.**

Durant cette thèse plusieurs communications ont été effectuées.

Communications par affiche : Designing host materials for high performance single layer phosphorescent light emitting diodes à :

- ELECMOL à Lyon du 29 novembre au 2 décembre 2021
- La journée LUMOMAT à Rennes le 26 avril 2022

Communications orales dans des congrès :

- Journées SP2P à Rennes les 22 et 23 novembre 2021, *Designing host materials for high performance single layer phosphorescent light emitting diodes.*
- ICSM à Glasgow du 17 au 22 juillet 2022, *Designing host materials for high performance single layer phosphorescent light emitting diodes.*
- SPIC à Saint-Malo du 5 au 8 décembre 2022, *[4]-Cyclo-2,7-carbazole as host material in high-efficiency red Phosphorescent OLEDs: A new perspective for molecular nano hoops in organic electronics.*

J'ai aussi obtenu une bourse « Bourse d'attractivité doctorants » par l'EUR LUMOMAT.

## Références

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Comm.* **1977**, (16), 578.
2. ADEME NOS LOGEMENTS EN 2050 Quelles évolutions pour notre habitat ? <https://www.build-green.fr/produit/evolution-de-lhabitat-en-2050-ademe/#:~:text=R%C3%A9ussir%20notre%20transition%20%C3%A9nerg%C3%A9tique%20et,%2C%20l'exercice%20est%20complexe.>
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913.
4. C. Adachi, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2013**, *44* (1), 513.
5. D. F. O. B. M. A. Baldo, Y. You†, A. Shoustikov,, M. E. T. S. R. F. S. Sibley, *Nature* **1998**, *395*, 151.
6. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492* (7428), 234.
7. M. Penconi, M. Cazzaniga, W. Panzeri, A. Mele, F. Cargnoni, D. Ceresoli, A. Bossi, *Chem. Mater.* **2019**, *31* (7), 2277.
8. S. Thiery, D. Tondelier, B. Geffroy, E. Jacques, M. Robin, R. Métivier, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4682.
9. M. Romain, D. Tondelier, O. Jeannin, B. Geffroy, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (37), 9701.
10. S. Thiery, D. Tondelier, C. Declairieux, B. Geffroy, O. Jeannin, R. Métivier, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790.
11. Q. Wang, F. Lucas, C. Quinton, Y. K. Qu, J. Rault-Berthelot, O. Jeannin, S. Y. Yang, F. C. Kong, S. Kumar, L. S. Liao, C. Poriel, Z. Q. Jiang, *Chem. Sci.* **2020**, *11* (19), 4887.
12. F. Lucas, C. Quinton, S. Fall, T. Heiser, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (46), 16354.
13. C. Poriel, J. Rault-Berthelot, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (24), 2010547.
14. C. Poriel, C. Quinton, F. Lucas, J. Rault-Berthelot, Z. Q. Jiang, O. Jeannin, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2104980.
15. F. Lucas, D. Tondelier, B. Geffroy, T. Heiser, O. A. Ibraikulov, C. Quinton, C. Brouillac, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 8066.
16. C. Poriel, C. Quinton, F. Lucas, J. Rault-Berthelot, Z.-Q. Jiang, O. Jeannin, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (43), 2104980.
17. F. C. Kong, Y. L. Zhang, C. Quinton, N. McIntosh, S. Y. Yang, J. Rault-Berthelot, F. Lucas, C. Brouillac, O. Jeannin, J. Cornil, Z. Jiang, L. S. Liao, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35), e202207204.

18. F. Lucas, C. Brouillac, S. Fall, N. Zimmerman, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, T. Heiser, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8345.
19. L. J. Sicard, H. C. Li, Q. Wang, X. Y. Liu, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, L. S. Liao, Z. Q. Jiang, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (12), 3848.
20. C. Wu, B. Wang, Y. Wang, J. Hu, J. Jiang, D. Ma, Q. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (3), 558.
21. V. Parekh, P. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, *11*, 95.
22. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646.
23. L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874.
24. L. Sicard, F. Lucas, O. Jeannin, P. A. Bouit, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (27), 11066.
25. F. Lucas, N. McIntosh, E. Jacques, C. Lebreton, B. Heinrich, B. Donnio, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, J. Cornil, C. Poriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (23), 8804.
26. C. Brouillac, F. Lucas, D. Tondelier, J. Rault-Berthelot, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Adv. Optical Mater.* **2022**, 2202191.
27. F. Lucas, C. Brouillac, N. McIntosh, S. Giannini, J. Rault-Berthelot, C. Lebreton, D. Beljonne, J. Cornil, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300934.



# Chapitre 1

Synthèse et étude de matrices hôtes  
d'architecture *D-spiro-A* pour des  
applications dans les diodes organiques  
électrophosphorescentes monocouches

## Table des matières

1	Introduction aux PhOLEDs monocouches .....	19
1.1	Fonctionnement d'une PhOLED .....	20
1.2	Les grandeurs caractéristiques.....	21
1.3	Simplification des dispositifs PhOLED .....	23
1.4	Les émetteurs phosphorescents .....	25
1.5	État de l'art des SL-PhOLEDs .....	26
1.6	Conception de matrices d'architecture <i>D-spiro-A</i> .....	28
2	Matrices hôtes <i>D-spiro-A</i> pour des PhOLEDs monocouches.....	32
2.1	Synthèse des matrices hôtes.....	32
2.1.1	Synthèses des matrices hôtes <b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> , <b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> , <b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> et <b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> .....	32
2.1.2	Synthèses des matrices hôtes <b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b> , <b>SPA-2-FDMB</b> et <b>SPA-2-FCAR</b> .....	33
2.2	Étude des propriétés des matrices hôtes.....	34
2.2.1	Propriétés thermiques.....	34
2.2.2	Propriétés électrochimiques .....	37
2.2.3	Propriétés photophysiques .....	43
2.2.4	Propriétés de transport de charges.....	55
2.2.5	Résumé des propriétés des matrices hôtes .....	58
2.3	Incorporation des matrices dans des SL-PhOLEDs .....	59
2.3.1	Influence de l'accepteur sur les performances en SL-PhOLEDs .....	60
2.3.2	Influence du donneur et du nombre d'oxydes de phosphine sur les performances en SL-PhOLEDs RVB.....	64
2.3.3	Fabrication et caractérisation de SL-PhOLEDs émettrices de lumière blanche .....	70
3	Conclusion .....	74
4	Références.....	76

# 1 Introduction aux PhOLEDs monocouches

La technologie OLED (Organic Light Emitting Diode) est aujourd'hui présente dans la vie de tous les jours. On la retrouve essentiellement dans les écrans de smartphone et de télévision, mais aussi, depuis peu, pour l'éclairage ou la signalisation.<sup>1</sup> Cette technologie est en plein essor et permet d'avoir des écrans enroulables ou pliables (Figure 7). LG a dévoilé sa première télévision enroulable en 2021. Samsung a sorti le premier smartphone pliable en 2020 et d'autres marques telle que Motorola, Huawei, Honor ou Google ont suivi la tendance ces dernières années montrant l'intérêt des industriels pour la technologie OLED et donc une nouvelle électronique pliable.



Figure 7 Téléphone pliable Samsung galaxy z fold 2 (gauche)<sup>2</sup> et téléviseur LG enroulable (droite).<sup>3</sup>

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la seconde génération des OLEDs : les diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLEDs). La première PhOLED a été conçue par Baldo, Thomson et Forrest en 1998<sup>4</sup> : l'électroluminescence se produit à partir de l'état triplet d'un émetteur phosphorescent qui est dispersé dans un semi-conducteur organique (SCO), appelé matrice hôte. Ces deux molécules forment la couche émissive de l'OLED. L'utilisation d'émetteurs phosphorescents conduit à une efficacité théorique interne (IQE) de 100 %, comme vu précédemment dans l'introduction. Les PhOLEDs représentent aujourd'hui les dispositifs les plus matures de la technologie des OLEDs.

Dans un panneau OLED, les trois couleurs primaires sont nécessaires pour former un pixel : le rouge, le vert et le bleu (RVB). Cependant, un des problèmes majeurs est le manque de stabilité et les faibles efficacités des PhOLEDs bleus en comparaison aux rouges et aux verts. En effet, l'émission dans le bleu est non seulement moins stable, mais a aussi été longtemps moins efficace.<sup>5</sup> L'instabilité et l'inefficacité de l'émission bleue, malgré des avancées fantastiques, sont un sujet majeur du domaine, étudié depuis plus de 20 ans.<sup>1</sup> Il est donc primordial de concevoir des matrices hôtes capables de collecter et de donner les charges à l'émetteur phosphorescent responsable de l'émission de photons et ainsi obtenir un rendement d'électroluminescence élevé. Le cœur de ce projet est d'élaborer des matrices hôtes à haute énergie d'état triplet pour pouvoir les utiliser avec les dopants phosphorescents bleus dans le but d'obtenir des PhOLEDs à hautes performances.

## 1.1 Fonctionnement d'une PhOLED

Nous allons, dans un premier temps, présenter le fonctionnement d'une PhOLED. Premièrement, un champ électrique est appliqué aux bornes des électrodes. À la cathode, un électron est injecté dans la LUMO du SCO (semi-conducteur organique) et, à l'anode, un électron est retiré de la HOMO du SCO (un trou est injecté). Après migration, les charges se recombinent pour former un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou. D'après les probabilités de spin, 75 % de ces excitons sont d'état triplet et 25 % sont d'état singulet. Grâce au croisement inter-système (CIS : transfert d'électrons de l'état singulet vers l'état triplet, transition entre deux états de spins différents) les PhOLEDs peuvent atteindre une IQE de 100 %. Cependant, l'utilisation exclusive d'émetteurs phosphorescents conduit à de très faibles rendements d'émission.<sup>6</sup> En effet, quand une forte population d'excitons triplet est présente, des phénomènes d'annihilation triplet-triplet peuvent avoir lieu (Figure 8).<sup>7</sup> Ce mécanisme implique le transfert d'énergie entre deux molécules excitées à leur état  $T_1$ . Une molécule (M1) transfère son énergie vers une molécule (M2). Cela a pour conséquence de ramener M1 à son état fondamental, tandis que la molécule M2 est élevée vers un niveau d'excitation supérieur. Au final, au moins un état excité sur deux est désactivé par voie non radiative et n'est donc pas utilisé pour l'émission de photons.



Figure 8 Annihilation triplet-triplet. Tiré de la publication.<sup>7</sup>

Pour résumer, la matrice est essentielle pour éviter une forte population d'état triplet qui engendre des annihilations triplet-triplet qui font chuter drastiquement les performances.

La couche émissive dans des PhOLEDs est donc composée principalement de la matrice hôte où sont dispersés quelques pourcents (5 à 20 %) de dopant phosphorescents. Nous allons maintenant nous intéresser aux interactions entre la matrice et le dopant dans la couche émissive.

Deux types de transferts d'énergie sont possibles : transfert d'énergie de type Förster ou Dexter (Figure 9). Lors d'un transfert d'énergie de type Förster, la matrice au premier état excité singulet  $S_1$  retourne à son état fondamental en transférant son énergie à une molécule proche (le dopant) qui passe à son tour à l'état excité  $S_1$ . Ce type de transfert obéit aux mêmes règles qu'une transition électronique, les transferts d'énergies entre des configurations électroniques d'états de spin différents sont donc interdits (principe d'exclusion de Pauli).<sup>8</sup> Le transfert d'énergie de type Dexter

s'apparente à un transfert d'électrons : la matrice dans son état excité ( $S_1$  ou  $T_1$ ) et le dopant dans son état fondamental ( $S_0$ ) s'échangent deux électrons. Ce type de transfert conserve donc l'orientation de spin de l'exciton et les transferts singulet-singulet et triplet-triplet sont donc possibles.

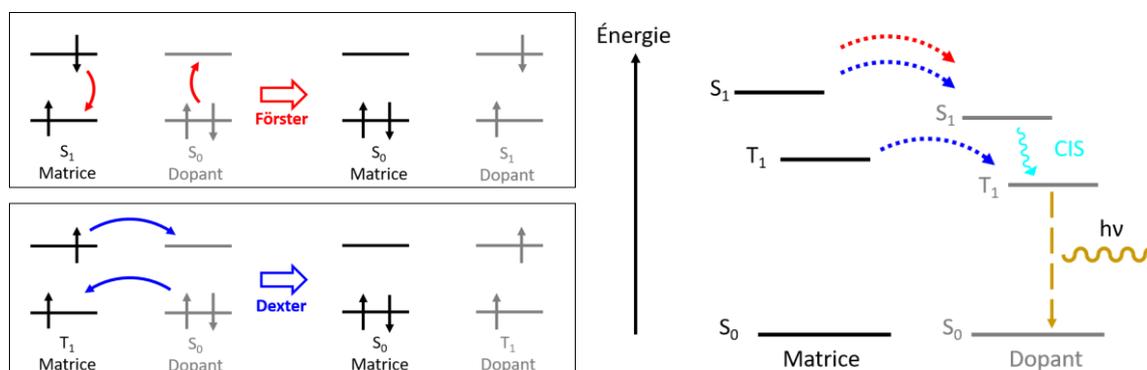


Figure 9 Gauche, représentation schématique des transferts de type Förster et Dexter. Droite, transfert d'énergie dans un système matrice-dopant.

Les transferts d'excitons entre la matrice et le dopant sont donc de type Förster et Dexter pour  $S_1$  et uniquement Förster pour  $T_1$  comme représenté sur la Figure 9. Pour favoriser ces transferts, il est très important que les énergies des états triplet et singulet de la matrice soient supérieures à celles du dopant phosphorescent. En effet, si l'énergie entre les deux est supérieure à 0,2 eV, le transfert exothermique de l'exciton de la matrice vers le dopant sera total et non réversible.<sup>4</sup> Si cet écart est trop faible, il est possible d'observer des transferts d'excitons inversés (dopant vers la matrice) qui conduisent à une baisse des performances.

Pour résumer, dans l'EML, les excitons singulets et triplets dans la matrice vont être transférés vers le dopant par transfert de type Förster ( $S_1$ ) et Dexter ( $S_1$  et  $T_1$ ). Les excitons singulets du dopant peuvent être ensuite convertis en excitons triplets par croisement inter-système favorisé par la présence d'atomes lourds (Iridium). Après désexcitation des excitons triplets, nous observons l'émission de photons qui conduisent à une IQE de 100 %. Ainsi, l'architecture matrice-dopant conserve une IQE maximale tout en s'affranchissant des phénomènes d'annihilation triplet-triplet.

## 1.2 Les grandeurs caractéristiques

Afin de déterminer les performances des PhOLEDs, plusieurs grandeurs caractéristiques sont mesurées ou déterminées :

- le Lumen (lm) qui mesure le flux lumineux, calibré par la détection de l'œil humain,
- le candela (cd) qui mesure l'intensité lumineuse en lumen/stéradian, défini anciennement par l'émission d'une bougie,
- la **luminance** (L en  $\text{cd/m}^2$ ), qui est le rapport de l'intensité lumineuse de la diode par sa surface,

- la **densité de courant** ( $J$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), qui est le rapport du courant injecté par la surface de la diode,
- l'**efficacité lumineuse** ( $CE$  pour *luminous Current Efficiency* en  $\text{cd}/\text{A}$ ), qui est le rapport entre l'émission de la diode et le courant ou de façon expérimentale le rapport entre la luminance et la densité de courant :  $CE = L/J$ ,
- l'**efficacité énergétique** ( $PE$  pour *luminous Power Efficiency* en  $\text{lm}/\text{W}$ ) qui tient compte, en plus de l'efficacité lumineuse, de la tension appliquée à la diode :  $PE = CE \cdot \pi/V$ ,
- la **tension de seuil** ( $V_{\text{ON}}$  en  $\text{V}$ ), qui est la tension à partir de laquelle la diode émet de la lumière, généralement déterminée à  $L = 0,1 \text{ cd}/\text{m}^2$ . Elle rend compte de l'efficacité de l'injection des charges depuis les électrodes,
- l'**efficacité quantique interne** ( $IQE$ ) définie par l'équation :

$$IQE = \frac{N_{\text{photons émis par l'EML}}}{N_{\text{charges injectées}}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{PL}$$

dans cette équation,  $\beta$  représente de rendement de recombinaisons des charges c'est-à-dire le rendement de formation d'excitons,  $\rho$  représente la proportion d'excitons pouvant émettre de la lumière (0,25 pour les émetteurs fluorescents et 1 pour les émetteurs phosphorescents) et  $\eta_{PL}$  est le rendement quantique de luminescence du luminophore ce qui suppose qu'il n'y a qu'un seul émetteur dans l'OLED. Cette IQE est une valeur théorique, car elle ne peut pas être mesurée expérimentalement,

- l'**efficacité quantique externe** ( $EQE$  pour *external quantum efficiency*) définie par l'équation,  $\eta_{\text{ext}} = IQE \cdot \eta_{\text{opt}}$  où  $\eta_{\text{opt}}$  représente le rendement optique soit la proportion de photons sortant de l'OLED par rapport à ceux émis dans l'EML. Ce paramètre évolue grandement en fonction de la structure du dispositif et de l'indice de réfraction ( $\eta$ ) des couches constituantes. En effet, un rayonnement émis dans l'EML sera réfracté et réfléchi plusieurs fois avant d'atteindre l'extérieur de la diode, certains mêmes ne sortent pas de la diode et sont absorbés (Figure 10).

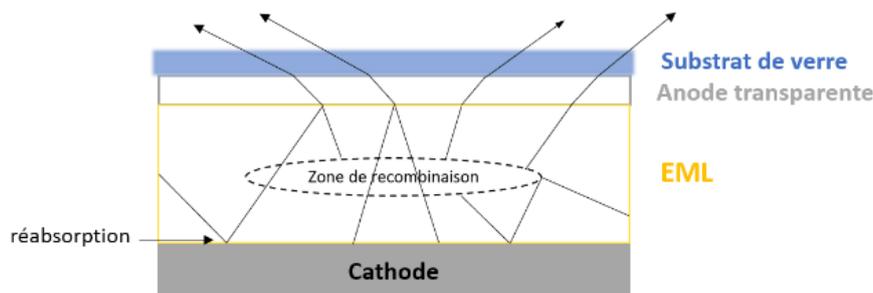


Figure 10 Émission de lumière sortant d'une OLED.

Dans un cas simple, en ne considérant que le substrat de verre, on a :  $\eta_{opt} = 1/2n^2$ , soit 20 % ( $n = 1,5$ , indice de réfraction du verre). Ainsi, en augmentant le nombre et les épaisseurs des couches, le rendement optique est grandement impacté et donc automatiquement l'EQE maximale théorique chute. Il est admis qu'une EQE de 25-30 % correspond à la limite maximale. En effet, à cause des réflexions internes totales se produisant aux interfaces avec différents indices de réfraction, la réabsorption et les pertes des plasmons de surface à l'interface avec la cathode métallique, il est difficile de dépasser cette limite sans avoir recours à un système de lentille par exemple.<sup>9</sup> Expérimentalement, l'EQE est mesurée directement en faisant le rapport des photons émis par les charges consommées. C'est une valeur qui ne prend pas en compte la sensibilité de l'œil.

- Les **coordonnées chromatiques**, définies par la commission internationale de l'éclairage (CIE), informent de la couleur de l'émission. Elles sont rapportées sur un diagramme à deux dimensions x et y qui définissent la chromaticité (Figure 11).

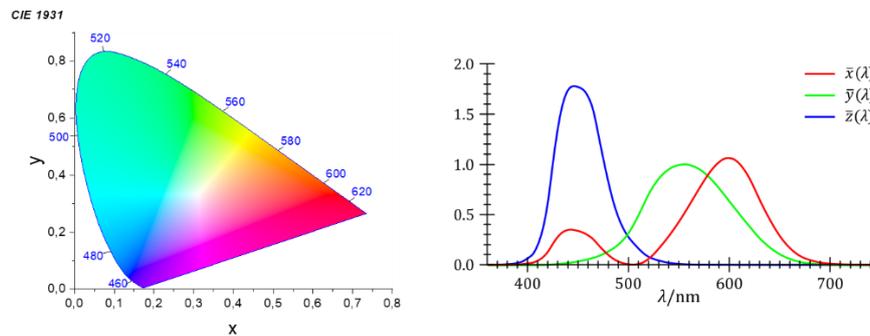


Figure 11 Diagramme CIE 1931 et fonctions colorimétriques.

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

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

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

### 1.3 Simplification des dispositifs PhOLED

Les dispositifs OLEDs utilisés aujourd'hui dans le commerce sont très complexes et utilisent, en plus de la couche émissive, plusieurs couches additionnelles pour assurer le transport, le blocage et la recombinaison des charges au sein de la couche émissive. Ce type d'architecture est appelé PhOLED multicouche (ML-PhOLED) et a un coût de production important et une empreinte écologique

forte. La quasi-totalité des recherches depuis 1998 a consisté à améliorer les performances de ce type de dispositifs multicouches.<sup>10-11</sup> L'objectif de mes travaux de thèse est de réduire le nombre de couches des PhOLEDs pour faire des PhOLEDs dites monocouches (SL-PhOLEDs) des acteurs efficaces de la transition écologique (Figure 12). Si ce type de dispositif a rapidement été étudié dans la littérature, obtenir de hautes performances est très difficile du fait de l'absence des couches d'injections, de transport et de blocage des charges.



Figure 12 Représentation schématique d'une PhOLED multicouche (gauche) et monocouche (droite).

Le dispositif comporte seulement les électrodes (anode et cathode) et la couche émissive (EML) composée d'un dopant phosphorescent dispersé dans une matrice. Réussir à fabriquer des SL-PhOLEDs est un réel défi du domaine. Réduire le nombre de couches implique que tous les rôles joués par les couches supprimées dans les ML-PhOLEDs doivent être assurés par l'EML des SL-PhOLEDs et plus particulièrement par la matrice hôte. C'est pourquoi celle-ci doit répondre à un cahier des charges strict :

- des niveaux HOMO-LUMO proches du niveau de Fermi des électrodes pour que l'injection des charges soit efficace,
- une bonne stabilité thermique pour résister à la fabrication du dispositif par évaporation sous vide et à la surchauffe des dispositifs (>80-100 °C),<sup>12</sup>
- un bon équilibre du transport des charges (électrons et trous) pour favoriser la recombinaison des charges au centre de l'EML et éviter les fuites possibles aux bords de l'EML à l'interface avec les électrodes,
- une énergie d'état triplet ( $E_T$ ) haute en énergie pour favoriser le transfert d'excitons de la matrice au dopant.

Toutes ces caractéristiques sont impératives pour avoir de hautes performances. La plus difficile à contrôler est l'ambipolarité du transport des charges, propriété cruciale dans les SL-PhOLEDs et non nécessaire dans les ML-PhOLEDs.

## 1.4 Les émetteurs phosphorescents

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à quatre émetteurs phosphorescents (dopants) qui seront testés en SL-PhOLED avec les matrices hôtes (Figure 13, Haut) :

- un dopant rouge : Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (bis(2-méthyl-dibenzo[f,h]quinoxaline)(acétylacétonate) iridium(III)),
- un dopant vert : Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (bis[2-(2-pyridinyl)-N]phényl](acétylacétonato)iridium(III)),
- deux dopants bleus : FIrPic (bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato-C2,N](picolinato) iridium(III)) et FIr6 (bis(2,4-difluorophénylpyridinato)-tétrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III)).

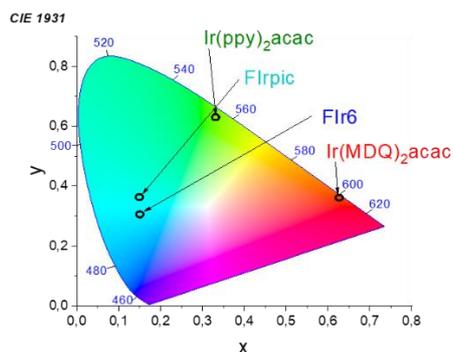
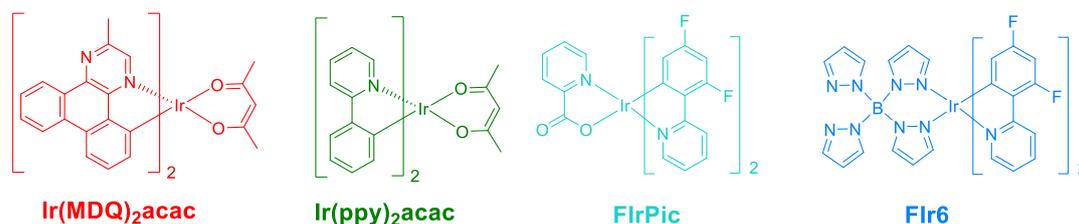


Figure 13 Haut, structures des dopants phosphorescents. Bas, Coordonnées chromatiques CIE des quatre dopants.

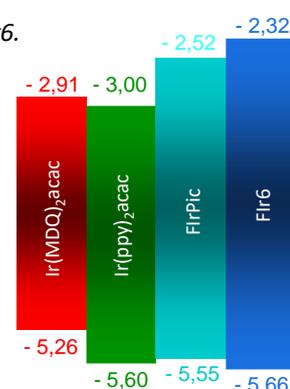
Le dopant bleu le plus utilisé dans la littérature est FIrPic, cependant, d'après ses coordonnées chromatiques (0,15 ; 0,37), l'émission est plus proche d'une zone bleu-verte que bleue (Figure 13, Bas). Nous avons donc opté pour un dopant qui se situe plus dans la région bleue sur le spectre chromatique : FIr6, qui possède des coordonnées chromatiques de 0,15 ; 0,30. Seuls quelques exemples dans la littérature de ML-PhOLED existent avec ce dopant bleu.<sup>13-15</sup> Il est important de préciser qu'il est beaucoup plus difficile d'obtenir des PhOLEDs émettrices de lumière bleue que des autres couleurs. Ceci est dû en partie aux faits que les gaps sont plus étendus et que l'injection des charges est donc plus difficile. De plus, l' $E_T$  d'un dopant bleu est haute, il est donc plus difficile d'utiliser un émetteur bleu en SL-PhOLED. Au démarrage de cette thèse, il n'existait aucun exemple autre que le FIrPic utilisé dans une SL-PhOLED bleue. Les coordonnées chromatiques de l'Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (dopant rouge) sont de 0,63 ; 0,36 et celles de l'Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (dopant vert) sont de 0,33 ; 0,63 (Figure 13, Bas).

L' $E_T$  de chaque dopant phosphorescent a été déterminée dans les mêmes conditions que celle des matrices et sont respectivement de 2,76, 2,72, 2,52 et 2,08 eV pour FlrPic, Flr6, Ir(ppy)<sub>2</sub>acac et Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (Tableau 1). Pour pouvoir être utilisées avec les quatre dopants, les matrices devront donc posséder une  $E_T$  supérieure à 2,76 eV pour favoriser le transfert d'excitons de la matrice au dopant.

Nous avons ensuite réalisé des études électrochimiques afin de déterminer les niveaux d'énergie des HOMO et LUMO de chaque dopant dans les mêmes conditions expérimentales que les matrices. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le Tableau 1. Ces travaux ont été effectués et publiés en 2020 dans le cadre de la thèse de Fabien Lucas<sup>16</sup> afin d'avoir une parfaite cohérence dans les données. En effet, dans la littérature, énormément de données sont différentes, car effectuées dans des conditions expérimentales différentes.

Tableau 1 Niveaux HOMO, LUMO et  $E_T$  de Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac, Ir(ppy)<sub>2</sub>acac, FlrPic et Flr6.

	Ir(MDQ) <sub>2</sub> acac	Ir(ppy) <sub>2</sub> acac	FlrPic	Flr6
HOMO (eV)	-5,26	-5,60	-5,55	-5,66
LUMO (eV)	-2,91	-3,00	-2,52	-2,32
$E_T$ (eV)	2,08	2,52	2,72	2,76



## 1.5 État de l'art des SL-PhOLEDs

Tableau 2 Résumé des meilleures performances en SL-PhOLED avec chaque dopant dans la littérature.

EML	Architecture du dispositif	$V_{ON}$ (V)	$EQE_{max}$ (%)	$CE_{max}$ (cd/A)	$PE_{max}$ (lm/W)	Coordonnées chromatiques CIE (x ; y)
<b>EBBPC :</b> Ir(MDQ) <sub>2</sub> acac 5 %	ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML (90 nm)/LiF (0,5 nm)/Ag(15 nm)/Mg(120 nm)	7,7	<b>10,1</b>	16,6	5,5	0,68 ; 0,38
<b>SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub> :</b> Ir(ppy) <sub>2</sub> acac 18 %	ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm)	2,7	<b>22,7</b>	87,8	81,0	0,32 ; 0,64
<b>[5]LOMP :</b> Ir(ppy) <sub>3</sub> 6 %	ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/EML (80 nm)/Cs (1,2 nm)/Al (100 nm)	5,1	<b>20,1</b>	44,9	72,5	0,32 ; 0,63
<b>POAPF :</b> FlrPic 8 %	ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/EML (100 nm)/LiF (1 nm)/Al	3,0	<b>20,3</b>	42,2	26,5	0,15 ; 0,35
<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub> :</b> Flr6 10 %	ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm)	2,9	<b>9,1</b>	16,2	7,7	0,15 ; 0,30

Après avoir présenté le fonctionnement des PhOLEDs et leurs grandeurs caractéristiques, nous allons faire un point sur les meilleures performances des SL-PhOLEDs de la littérature utilisant chacun des quatre dopants présentés précédemment, ainsi qu'un cinquième, l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, très utilisé. Toutes les valeurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 2 et les structures des différentes matrices dans la Figure 14. Pour chaque dopant, seule la matrice conduisant au dispositif le plus performant sera représentée. Notre équipe a rapporté en 2021 la première revue du domaine des SL-PhOLEDs.<sup>17</sup>

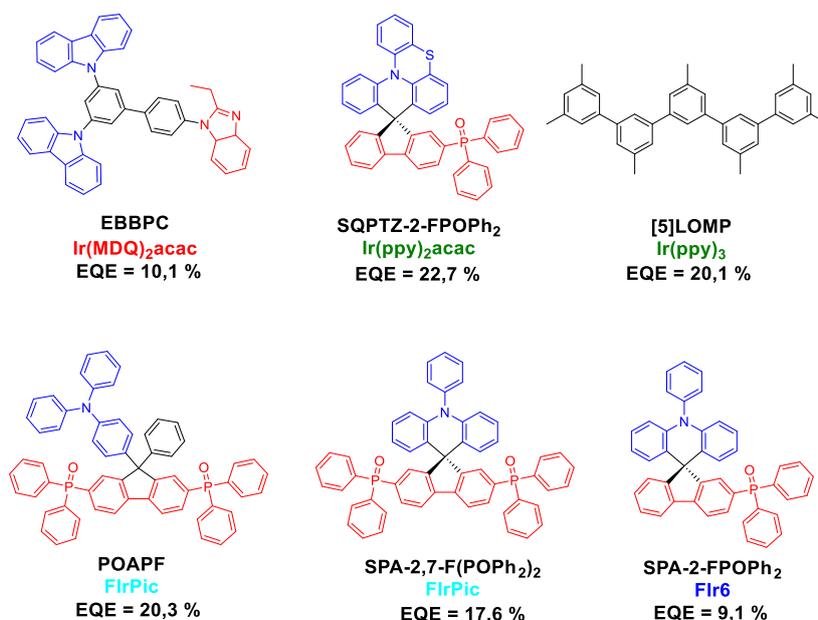


Figure 14 Structures des matrices avec les records en SL-PhOLED de chaque dopant.

Commençons par le dopant rouge, Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac. La meilleure performance a été obtenue avec la matrice **EBBPC** rapportée par l'équipe de Xie et Zhao.<sup>18</sup> L'EQE<sub>max</sub> mesurée est de 10,1 % avec une tension de seuil (V<sub>ON</sub>) élevée à 7,7 V. Très peu de travaux existent pour l'émission rouge et les performances en SL-PhOLED sont encore faibles.

Pour l'Ir(ppy)<sub>2</sub>acac, notre équipe a publié récemment un record de performances avec une EQE<sub>max</sub> de 22,7 % avec la matrice **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** et une V<sub>ON</sub> faible de 2,7 V montrant une grande efficacité et un bon alignement des orbitales frontières qui favorise l'injection des charges. Il est important de mentionner qu'il existe un autre dopant vert : Ir(ppy)<sub>3</sub>, qui est beaucoup plus souvent utilisé dans les SL-PhOLEDs et pour lequel la meilleure performance a été obtenue avec la matrice **[5]LOMP** synthétisée par l'équipe d'Isobe avec une EQE de 20,1 %.<sup>19</sup>

Pour le dopant bleu FlrPic, la meilleure performance a été rapportée par l'équipe de Liu<sup>20</sup> avec une EQE<sub>max</sub> de 20,3 % et la matrice **POAPF**. Notre équipe possède la seconde performance la plus élevée avec **SPA-2,7-FPOPh<sub>2</sub>**, et une EQE<sub>max</sub> de 17,6 %, rapportée en 2019.<sup>21</sup>

Pour le dopant bleu Flr6, les meilleures performances sont obtenues avec la matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** synthétisée dans notre équipe avec une EQE<sub>max</sub> de 9,1 %.<sup>16</sup>

Nous pouvons remarquer dans tous ces exemples qu'une grande partie des molécules ont un fragment riche en électrons et un fragment pauvre en électrons et entre les deux une rupture de conjugaison. Nous pouvons aussi observer la similitude dans ces matrices avec la présence du fragment oxyde de diphenylephosphine (POPh<sub>2</sub>) comme accepteur, montrant la forte efficacité de cette unité pour les matrices hôtes SL-PhOLED. Il est aussi important de préciser que, dans toute la littérature sur les SL-PhOLEDs, seuls trois exemples rapportent des dispositifs avec une EQE supérieure à 20 %.<sup>19-20, 22</sup>

Pour résumer, les meilleures performances de chaque dopant sont obtenues avec des matrices différentes montrant la difficulté d'obtenir une matrice hôte capable de mener à de hautes performances avec les trois couleurs RVB. En effet, les interactions entre les matrices et les dopants sont différentes à chaque fois et il est compliqué de les anticiper. Le design **D-spiro-A** qui a été élaboré par notre équipe, semble montrer une très bonne efficacité avec des records avec les dopants Ir(ppy)<sub>2</sub>acac et Flr6. Pour mes travaux de thèse, nous avons continué à utiliser cette architecture efficace que nous allons décrire en détail dans la partie suivante.

## 1.6 Conception de matrices d'architecture **D-spiro-A**

L'ensemble des matrices de cette thèse repose sur le design **D-spiro-A** (Figure 15) qui a déjà montré son efficacité lors de précédents travaux sur les SL-PhOLEDs<sup>16, 21-23</sup> et ML-PhOLEDs.<sup>24</sup>

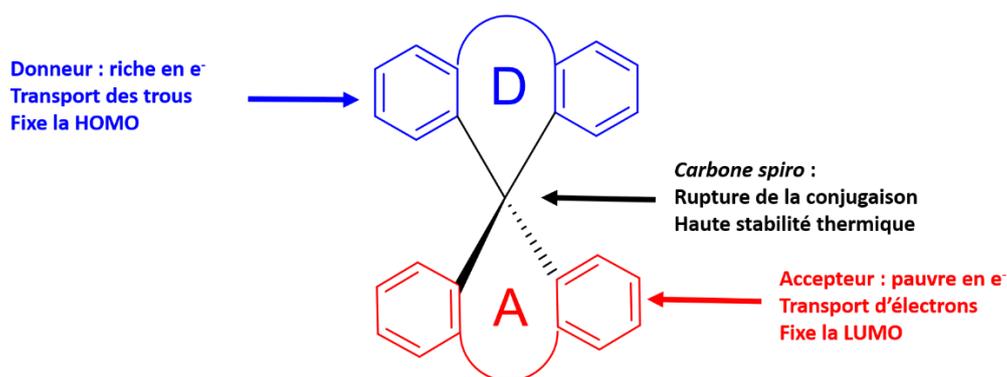


Figure 15 Design **D-spiro-A** introduit par notre équipe.

Le carbone *spiro* induit une bonne stabilité thermique ainsi que la génération d'un état triplet d'énergie élevée grâce à la rupture de conjugaison entre le donneur et l'accepteur. Le donneur fixe le niveau énergétique de la HOMO et l'accepteur celui de la LUMO. La bonne séparation de la HOMO et la LUMO par le carbone *spiro* conduit à une transition HOMO-LUMO interdite qui induit un faible rendement quantique favorisant le transfert d'excitons plutôt que la désactivation radiative de la

matrice excitée. Le transport des électrons est assuré par le fragment accepteur de la molécule et le transport des trous par le fragment donneur de la molécule. Cependant, ce paramètre est beaucoup plus difficile à maîtriser et anticiper, comme nous le verrons ensuite. Le design *D-spiro-A* a donc toutes les propriétés nécessaires à l'obtention de hautes performances en SL-PhOLED.

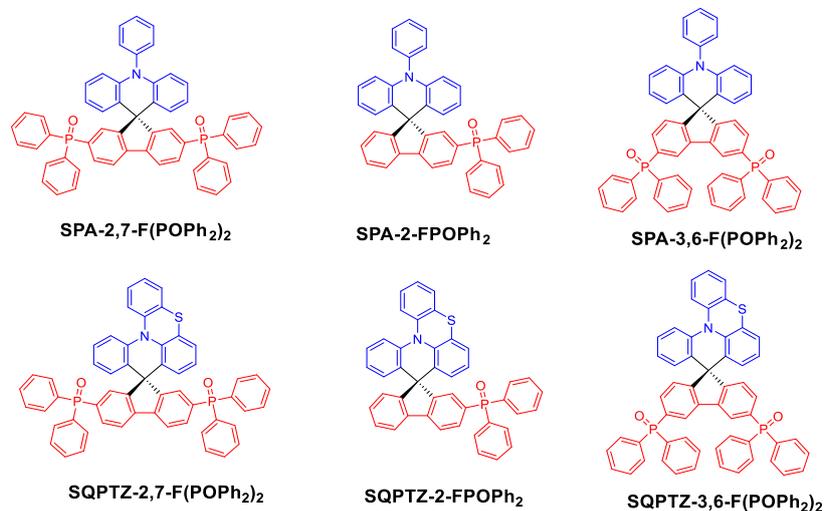


Figure 16 Structures des matrices pour SL-PhOLEDs synthétisées précédemment dans l'équipe.

Lors de précédents travaux, six matrices hôtes avec ce design ont été synthétisées par Fabien Lucas (thèse soutenue en 2020). Durant sa thèse, il a étudié deux donneurs différents : phénylacridine (PA, en haut de la Figure 16) et quinolinophénothiazine (QPTZ, en bas de la Figure 16). L'accepteur est l'oxyde de diphenylphosphine (POPh<sub>2</sub>) à différentes positions du fluorène : en positions 2, 2 et 7 et 3 et 6 (Figure 16). Dans ce domaine, POPh<sub>2</sub> est un des seuls groupes conduisant à un bon transport d'électrons, et c'est grâce à ce fragment que des avancées importantes ont pu être faites ces dernières années.

De très bonnes performances ont pu être obtenues avec ces matrices avec deux records de performance en vert et bleu avec le dopant Flr6 (Tableau 2).<sup>16, 21-23</sup> Cependant, les études de ces matrices ont révélé un écart entre la mobilité des trous et des électrons : la mobilité des électrons est toujours plus élevée que celle des trous.

Pour pallier la faiblesse de mobilités de trous et équilibrer le transport des charges, nous avons voulu rigidifier le fragment donneur en utilisant le donneur indoloacridine (IA) et quinolinoacridine (QA) (Figure 17). Ces fragments devraient augmenter le niveau de la HOMO et donc favoriser l'injection des trous et équilibrer le transport de charges (mobilités de trous et d'électrons proches). Nous avons décidé de garder, dans un premier temps, l'oxyde de diphenylphosphine en accepteur, car, comme précisé plus haut, c'est un fragment clé dans les hautes performances. Les matrices substituées en positions 3 et 6 du fluorène n'ont pas donné de hautes performances,<sup>16</sup> c'est pourquoi dans la suite de

ma thèse nous avons décidé de garder seulement les oxydes de phosphines en positions 2 et 7 du fluorène. Ainsi, quatre nouvelles matrices ont donc été synthétisées : **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (Figure 17). De cette manière, l'influence de la nature du donneur et du nombre de substituants sur le fluorène sur les performances des SL-PhOLEDs a pu être mise en évidence.

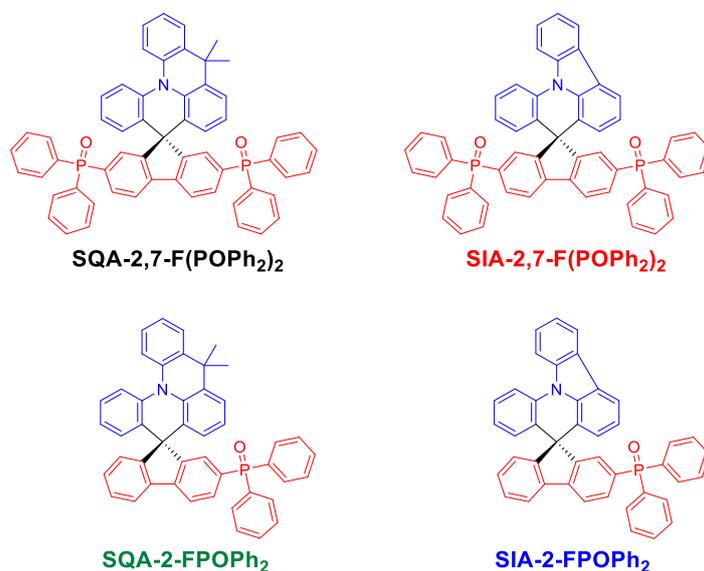


Figure 17 Structures de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

Dans un second temps, en s'inspirant du composé modèle **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, qui possédait le record de performance au démarrage de cette thèse avec le dopant Flr6,<sup>16</sup> nous avons voulu tester de nouveaux accepteurs. Nous avons, d'une part, choisi pour la partie donneur le fragment phénylacridine (PA) pour ses propriétés électroniques favorisant une bonne injection des trous et pour les bonnes performances déjà observées dans une SL-PhOLED.<sup>16, 21</sup> En ce qui concerne l'accepteur, une unité biosourcée (i.e.  $\alpha$ -carboline), qui n'a jamais été utilisée dans la littérature malgré son caractère électroattracteur intéressant, a été ajoutée au fragment fluorène en position 2 afin d'obtenir la matrice **SPA-2-FCAR**. Le deuxième accepteur (i.e. dimésitylborane) a déjà prouvé son efficacité dans des OLEDs TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence).<sup>25</sup> Il pourrait donc être intéressant ici de l'étudier pour des PhOLEDs. L'unité dimésitylborane a donc été ajoutée en position 2 du fluorène pour obtenir **SPA-2-FDMB** (Figure 18). De cette manière, l'impact de la nature du fragment accepteur sur les performances de la matrice hôte a pu être mise en évidence par une étude de structure/propriétés pertinente.

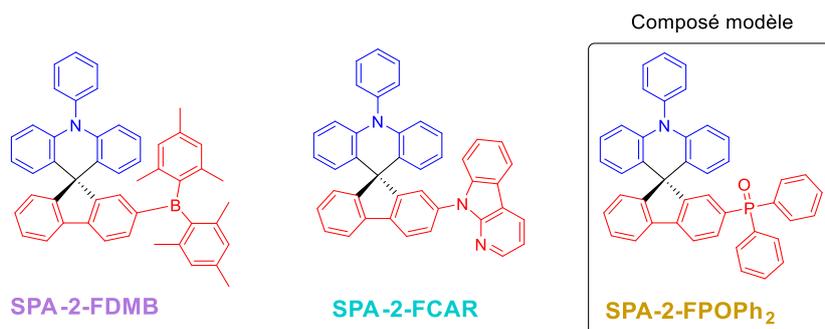


Figure 18 Structures de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

Les propriétés thermiques, électrochimiques et photophysiques des matrices ont été étudiées puis les matrices ont été incorporées dans des SL-PhOLEDs où nous avons comparé leurs performances en RVB. De plus, pour la première fois dans notre équipe, la meilleure matrice a été incorporée dans un dispositif SL-PhOLED blanc pour l'éclairage. Il n'existe, à ce jour, qu'un seul exemple de SL-PhOLED blanche et les performances sont faibles.<sup>26</sup> Développer des SL-PhOLEDs blanches est donc un réel challenge.

Ce projet est porté par l'ANR Spiroquest. La synthèse et les caractérisations des matrices sont réalisées à l'ISCR à Rennes, les mesures de transports de charges par Emmanuel Jacques à l'IETR à Rennes et l'incorporation des matrices dans les dispositifs SL-PhOLEDs par Denis Tondelier et Fabien Lucas au LPICM à l'École Polytechnique à Palaiseau.

## 2 Matrices hôtes D-*spiro*-A pour des PhOLEDs monocouches

### 2.1 Synthèse des matrices hôtes

L'incorporation des matrices dans une PhOLED nécessite beaucoup de matière (> 1 g) afin d'effectuer des optimisations. La synthèse est donc une étape importante et doit respecter certaines conditions pour de potentielles applications industrielles :

1. Être rapide et présenter de hauts rendements de réactions.
2. Utiliser des produits de départ peu chers.
3. Éviter l'utilisation de réaction catalysée au palladium.

#### 2.1.1 Synthèses des matrices hôtes **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**

Les matrices hôtes **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** sont composées d'un donneur (dihydroquinolinoacridine (QA) ou indoloacridine (IA)) associé à travers un atome de carbone *spiro* à un fluorène substitué par une ou deux unités d'oxyde de diphenylephosphine (POPh<sub>2</sub>) comme accepteur. La synthèse de ces quatre composés est décrite sur le Schéma 1.

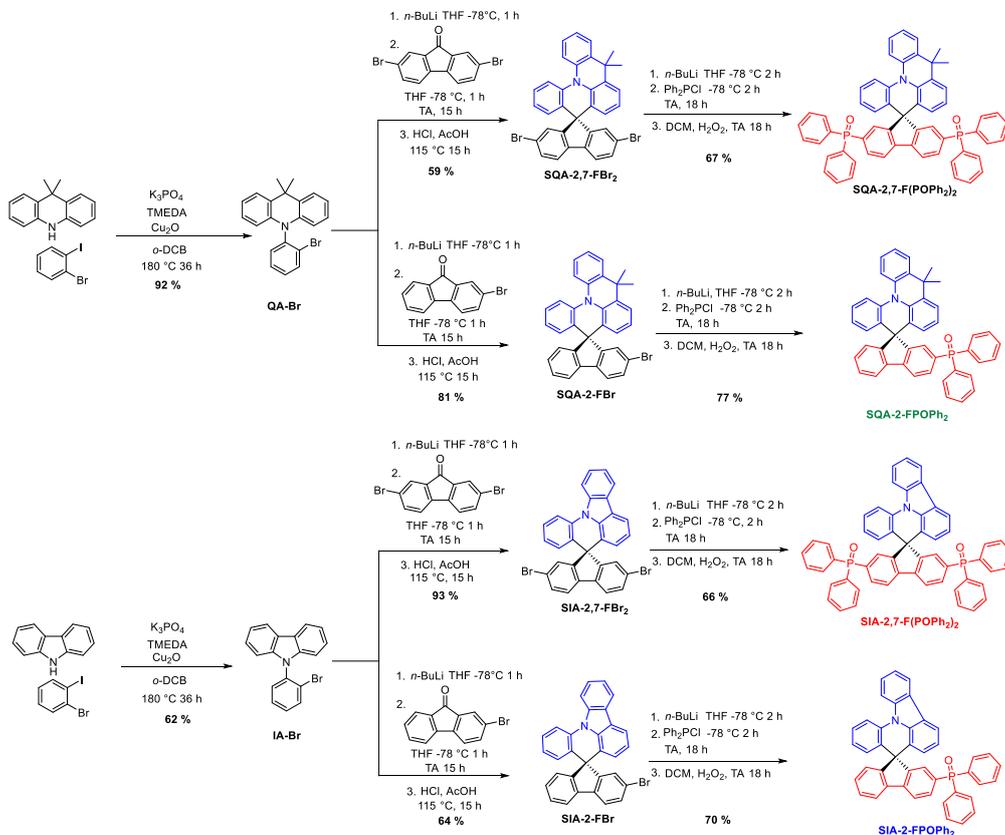


Schéma 1 Voie de synthèse de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

Les produits de départ des synthèses sont la 9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine, le carbazole et le 1-bromo-2-iodobenzène qui coûte respectivement 7,0, 0,5 et 6,5 € le gramme (prix AmBeed). Ces produits de départ ont donc un prix très raisonnable pour des applications industrielles. La synthèse s'articule ensuite en trois étapes.

La première étape est une réaction d'Ullmann entre la dihydroacridine ou le carbazole et le 1-bromo-2-iodobenzène pour former les deux intermédiaires **QA-Br** et **IA-Br** avec des rendements respectifs de 92 et 62 %. La deuxième étape comporte, dans un premier temps, un échange halogène lithium sur **QA-Br** et **IA-Br** suivi d'une substitution nucléophile sur la 2,7-dibromofluorénone ou la 2-bromofluorénone pour former un alcool intermédiaire. La formation du carbone *spiro* se fait ensuite en milieu acide pour que la substitution électrophile aromatique intramoléculaire se produise afin de former les plateformes bromées : **SQA-2,7-FBr<sub>2</sub>**, **SQA-2-FBr**, **SIA-2,7-FBr<sub>2</sub>** et **SIA-2-FBr** avec des rendements respectifs de 59, 81, 93 et 64 %. La dernière étape est un échange halogène lithium sur la plateforme bromée suivi d'une substitution nucléophile sur Ph<sub>2</sub>PCl pour former un intermédiaire non isolé. Puis, la phosphine est oxydée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le dichlorométhane à température ambiante pour former les quatre matrices hôtes **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Les synthèses se font avec des rendements totaux élevés, depuis les réactifs commerciaux, entre 32 % et 57 % à l'échelle de plusieurs grammes.

### 2.1.2 Synthèses des matrices hôtes **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**

Les matrices hôtes **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** sont composées d'un donneur (phénylacridine (PA)) associé à travers un carbone *spiro* à un fluorène substitué, en position 2, par respectivement une unité POPh<sub>2</sub>, une unité dimésitylborane (DMB) et une unité  $\alpha$ -carboline (CAR) comme accepteur. La synthèse de ces trois composés est décrite sur le Schéma 2.

La matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** utilise la voie de synthèse présentée dans la partie précédente avec un bon rendement total de réaction de 69 %.<sup>16</sup> Pour les deux matrices **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**, les produits de départ 2-bromotriphénylamine, 2-bromofluorénone, fluorodimésitylborane et  $\alpha$ -carboline ont un coût respectif de 4,3, 2,1, 19 et 8 € le gramme. Ces prix sont encore une fois très raisonnables et intéressants pour des applications industrielles.

Pour la synthèse de **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** deux étapes sont nécessaires. La première consiste en un échange halogène lithium sur la 2-bromotriphénylamine suivie d'une addition nucléophile sur la 2-bromofluorénone pour former un alcool intermédiaire non isolé. La formation du carbone *spiro* se fait ensuite en milieu acide par une substitution électrophile aromatique intramoléculaire qui conduit à la plateforme bromée **SPA-2-FBr** avec un très bon rendement de 95 %. Pour **SPA-2-FDMB**, la deuxième étape consiste en un échange halogène lithium sur **SPA-2-FBr** suivi

d'une addition sur le fluorodimésitylborane pour former **SPA-2-FDMB** avec un rendement de 55 %. Pour **SPA-2-FCAR** la deuxième étape est un couplage d'Ullmann entre **SPA-2-FBr** et la  $\alpha$ -carboline avec comme catalyseur CuI et 1-10-phénantroline et comme base  $K_2CO_3$ . Le rendement de cette réaction est de 59 %. Les rendements totaux pour **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** sont respectivement de 52 et 56 % à l'échelle du gramme.

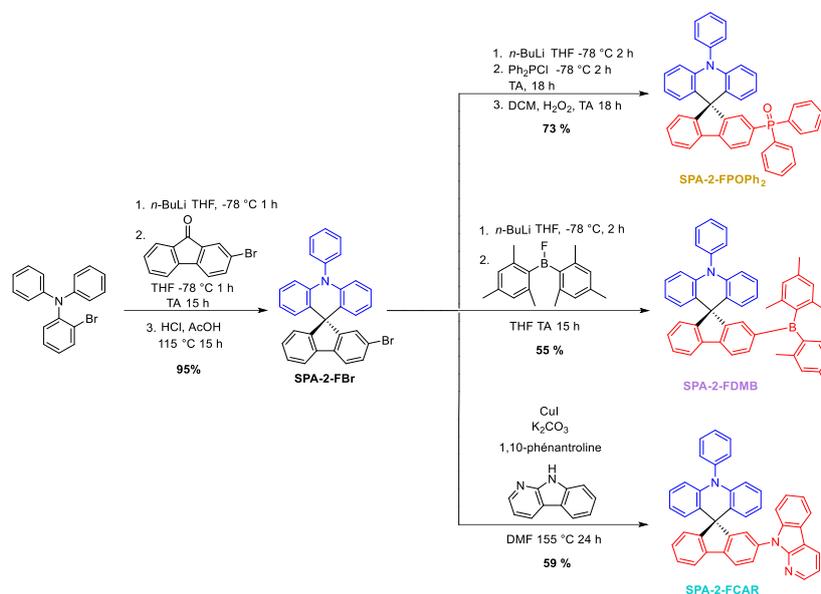


Schéma 2 Voie de synthèse de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

Pour conclure, la synthèse de toutes les matrices hôtes est rapide avec seulement 2 ou 3 étapes nécessaires. De plus, les réactifs de départ sont peu chers et les réactions n'utilisent pas de couplage au palladium. Enfin, les rendements de réactions sont bons à l'échelle du gramme. Nous avons donc toutes les conditions réunies pour la synthèse de matrice hôte pour des applications industrielles.

## 2.2 Étude des propriétés des matrices hôtes

L'ensemble des propriétés a ensuite été déterminé pour chaque matrice : thermiques, électrochimiques, photophysiques et de transport de charges.

### 2.2.1 Propriétés thermiques

Dans le but d'incorporer ces molécules dans des PhOLEDs, les matrices doivent être capables de résister à l'évaporation sous vide lors de la fabrication du dispositif. Il faut aussi que les températures de décomposition ( $T_d$ ), de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou de cristallisation ( $T_c$ ) soient supérieures à la température de surchauffe du dispositif ( $80\text{-}100^\circ\text{C}$ ).<sup>12</sup> Dans le domaine des OLEDs, les propriétés physiques sont extrêmement importantes, car impliquées dans la stabilité des dispositifs, point majeur aujourd'hui en électronique organique. Afin de déterminer toutes ces

températures, nous avons réalisé des ATG (analyse thermogravimétrique) et DSC (calorimétrie différentielle à balayage) de tous les composés.

### 2.2.1.1 Propriétés thermiques des matrices ayant comme accepteur un fluorène substitué par un ou des oxydes de diphénylphosphine

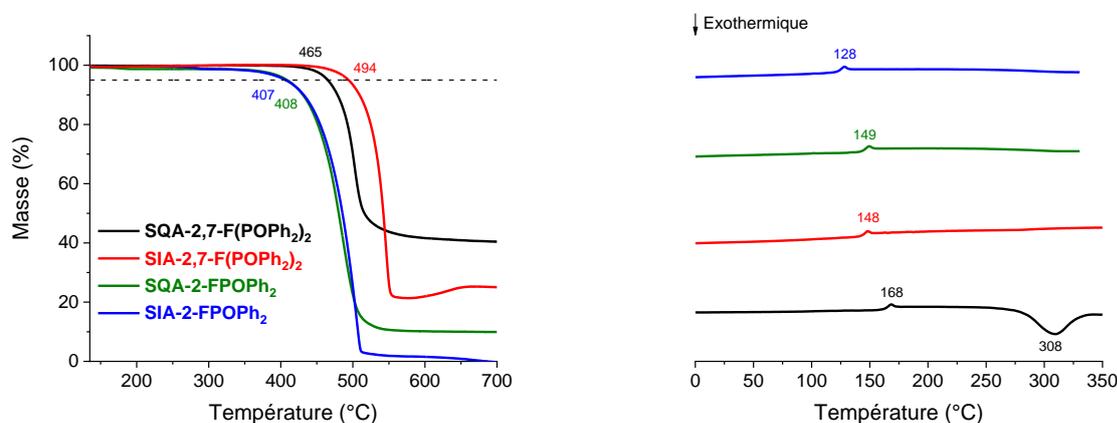


Figure 19 ATG (gauche) et DSC lors du 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe (droite) de  $\text{SQA-2,7-F(POPh}_2)_2$ ,  $\text{SIA-2,7-F(POPh}_2)_2$ ,  $\text{SQA-2-FPOPh}_2$  et  $\text{SIA-2-FPOPh}_2$ .

Les thermogrammes obtenus par ATG (Figure 19, gauche) indiquent les températures de décomposition  $T_d$  à 5 % de perte de masse. Les  $T_d$ , qui sont les températures de références dans le domaine, sont respectivement mesurées à 465, 494, 408 et 407 °C pour  $\text{SQA-2,7-F(POPh}_2)_2$ ,  $\text{SIA-2,7-F(POPh}_2)_2$ ,  $\text{SQA-2-FPOPh}_2$  et  $\text{SIA-2-FPOPh}_2$ . De plus, nous pouvons remarquer que les  $T_d$  des composés avec deux oxydes de phosphine sont supérieures à celles des composés avec un seul oxyde de phosphine. Un plus grand nombre d'unités accepteurs augmente donc la stabilité thermique. En comparant les donneurs QA et IA, nous pouvons remarquer que les  $T_d$  sont très proches pour  $\text{SQA-2-FPOPh}_2$  (408 °C) et  $\text{SIA-2-FPOPh}_2$  (407 °C). Cependant,  $\text{SIA-2,7-F(POPh}_2)_2$  possède une  $T_d$  30 ° au-dessus de celle de son homologue  $\text{SQA-2,7-F(POPh}_2)_2$ . Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence. Néanmoins, pour tous les composés, la présence du carbone *spiro* induit une très bonne stabilité thermique avec des  $T_d$  très élevées (>400 °C).

À partir du deuxième cycle de chauffe en DSC (Figure 19, droite), nous pouvons déterminer les  $T_g$  (endothermes) et  $T_c$  (exothermes).  $\text{SQA-2,7-F(POPh}_2)_2$  est la seule matrice à posséder une température de cristallisation froide, à 308 °C, c'est-à-dire qu'elle peut passer d'un état amorphe à un état cristallin au-dessus de cette température. La cristallisation d'un matériau peut engendrer des défauts empêchant le bon fonctionnement de l'OLED. Il est donc important que les matrices n'aient pas de  $T_c$  ou alors qu'elle soit supérieure à 80 °C.<sup>12</sup> C'est le cas ici pour les quatre composés. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) correspond au passage à un état vitreux, il est donc important que cette température soit supérieure à la surchauffe des dispositifs pour ne pas observer de

réorganisation dans le matériau. Les  $T_g$  sont respectivement de 168, 148, 149 et 128 °C pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (Figure 19). Les  $T_g$  des composés avec QA sont supérieures de 20 °C à celle de leur équivalent avec IA. Toutes ces températures sont assez élevées pour résister aux surchauffes des dispositifs.

Pour conclure, si nous comparons ces valeurs et tout particulièrement les valeurs de  $T_g$  à celles d'excellentes matrices hôtes pour PhOLED rapportées dans la littérature,<sup>27-28</sup> nous pouvons noter que ces composés apparaissent très compétitifs pour leur incorporation dans les dispositifs électroniques.

### 2.2.1.2 Influence de l'accepteur sur les propriétés thermiques

Les thermogrammes obtenus par ATG (Figure 20, gauche) indiquent des  $T_d$  mesurées respectivement de 381, 315, et 348 °C pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SQA-2-FCAR**. Nous pouvons observer que le fragment DMB est moins stable thermiquement par rapport aux fragments CAR et POPh<sub>2</sub>. Les  $T_d$  sont cependant supérieures à 300 °C montrant une bonne stabilité thermique des trois matrices.

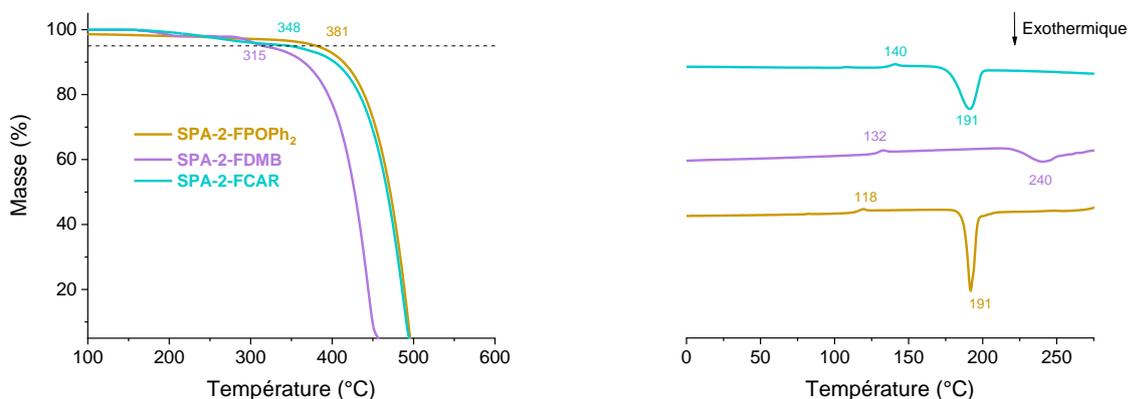


Figure 20 ATG (gauche) et DSC 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe (droite) de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

À partir du 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe en DSC (Figure 20, droite) les  $T_g$  et  $T_c$  des trois matrices ont été déterminées. Les trois composés possèdent des températures de cristallisation froide à respectivement 191, 240 et 191 °C pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SQA-2-FCAR**. Ces températures sont assez hautes pour les trois composés pour ne pas observer les défauts causés dans le matériau par la cristallisation. De même les  $T_g$  sont respectivement mesurées à 118, 132 et 140 °C et sont donc supérieures aux valeurs standards de stabilité (80-100 °C) empêchant ainsi la réorganisation dans l'EML qui pourrait causer une chute des performances.

Pour conclure, toutes les matrices possèdent des  $T_d$ ,  $T_g$  et  $T_c$  élevées montrant la bonne stabilité thermique des composés grâce au carbone *spiro*. Le cahier des charges est ainsi respecté pour l'ensemble des matrices.

### 2.2.2 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des matrices ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans le DCM en oxydation et dans le DMF en réduction. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS). Tous les potentiels utilisent comme référence l'électrode ECS, qui est calibrée à 0,405 V par rapport au système ferrocène/ferrocénium ( $Fc/Fc^+$ ) qui a été ajouté dans le milieu comme couple standard. En suivant les travaux de Jenekhe,<sup>29</sup> nous avons estimé le niveau de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) et le niveau de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) à partir des données redox. Le niveau LUMO a été calculé selon :  $LUMO (eV) = -[E_{onset}^{red} (\text{par rapport à ECS}) + 4,4]$ . De manière similaire, le niveau HOMO a été calculé selon :  $HOMO (eV) = -[E_{onset}^{ox} (\text{par rapport à ECS}) + 4,4]$ , en se basant sur un niveau d'énergie ECS de 4,4 eV par rapport au vide. Depuis 20 ans, l'utilisation de l'électrochimie comme outil de détermination des niveaux HOMO et LUMO a souvent été controversée, mais cette technique est encore systématiquement utilisée. L'article suivant discute de ces sujets.<sup>30</sup>

$E_{onset}^{red}$  et  $E_{onset}^{ox}$  sont déterminées à partir de la tangente du premier potentiel de réduction et d'oxydation respectivement. Dans tout le reste de la thèse, les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminés de la même manière. Ils ont un rôle important, car ils doivent être proches du niveau de Fermi des deux électrodes dans le dispositif pour que l'injection des charges soit efficace.

#### 2.2.2.1 Propriétés électrochimiques des matrices ayant comme accepteur un fluorène substitué par un ou des oxydes de diphénylphosphine

Les cyclovoltammogrammes (CVs) dans le DCM en oxydation et dans le DMF en réduction de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** sont représentés sur la Figure 21, haut et les données électrochimiques sont résumées sur le Tableau 3.

Tableau 3 Propriétés électrochimiques de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

	<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>
<i>Électrochimie</i>				
E <sub>ox</sub> (V) <sup>a</sup>	1,02; 2,18	1,24*; 1,32; 2,15	1,00; 1,89	1,30*; 1,38; 2,23
E <sub>red</sub> (V) <sup>b</sup>	-1,97; -2,50	-1,96; -2,47	-2,27	-2,25
HOMO (eV) <sup>c</sup>	-5,26	-5,59	-5,27	-5,55
LUMO (eV) <sup>c</sup>	-2,54	-2,54	-2,24	-2,26
ΔE <sub>EL</sub> (eV) <sup>d</sup>	2,72	3,05	3,03	3,29
<i>Théorique (B3LYP/6-311+G(d,p))</i>				
HOMO <sub>théo</sub> (eV)	-5,43	-5,72	-5,46	-5,75
LUMO <sub>théo</sub> (eV)	-1,94	-1,96	-1,68	-1,69
ΔE <sub>ELthéo</sub> (eV) <sup>d</sup>	3,49	3,76	3,78	4,06

a. dans le DCM ; b. dans le DMF ; c. à partir des données électrochimiques d. ΔE<sub>el</sub>= |HOMO-LUMO| ;  
\* épaulement

En oxydation, les matrices possédant le donneur QA présentent deux processus d'oxydation avec des maxima à respectivement 1,02 et 2,18 V pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 1,00 et 1,89 V pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, trois processus d'oxydation sont présents avec des maxima à respectivement 1,24, 1,32, et 2,15 V et 1,30, 1,38, et 2,23 V. Les niveaux HOMO ont été évalués respectivement à -5,26 et -5,27 eV pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et à -5,59 eV et -5,55 eV pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Nous pouvons remarquer que le niveau de la HOMO est plus bas pour le donneur IA par rapport au donneur QA montrant la meilleure capacité à donner les électrons pour les matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** par rapport à **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. De plus, pour un même donneur, les niveaux HOMO sont très proches, malgré un nombre de POPh<sub>2</sub> différents. Le pont CMe<sub>2</sub>, inductif donneur, est la raison des HOMO plus hautes dans le cas de QA vs IA. La représentation des orbitales HOMO des quatre composés, déterminée par TD-DFT (Figure 21, bas), nous permet de voir que la densité électronique est uniquement basée sur la partie donneur (IA ou QA). Ceci montre l'efficacité du carbone *spiro* à séparer le donneur de l'accepteur. Nous observons la même tendance avec les niveaux HOMO théoriques qui sont respectivement calculés à -5,43 et -5,46 eV pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et à -5,72, et -5,75 eV pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (Tableau 3).

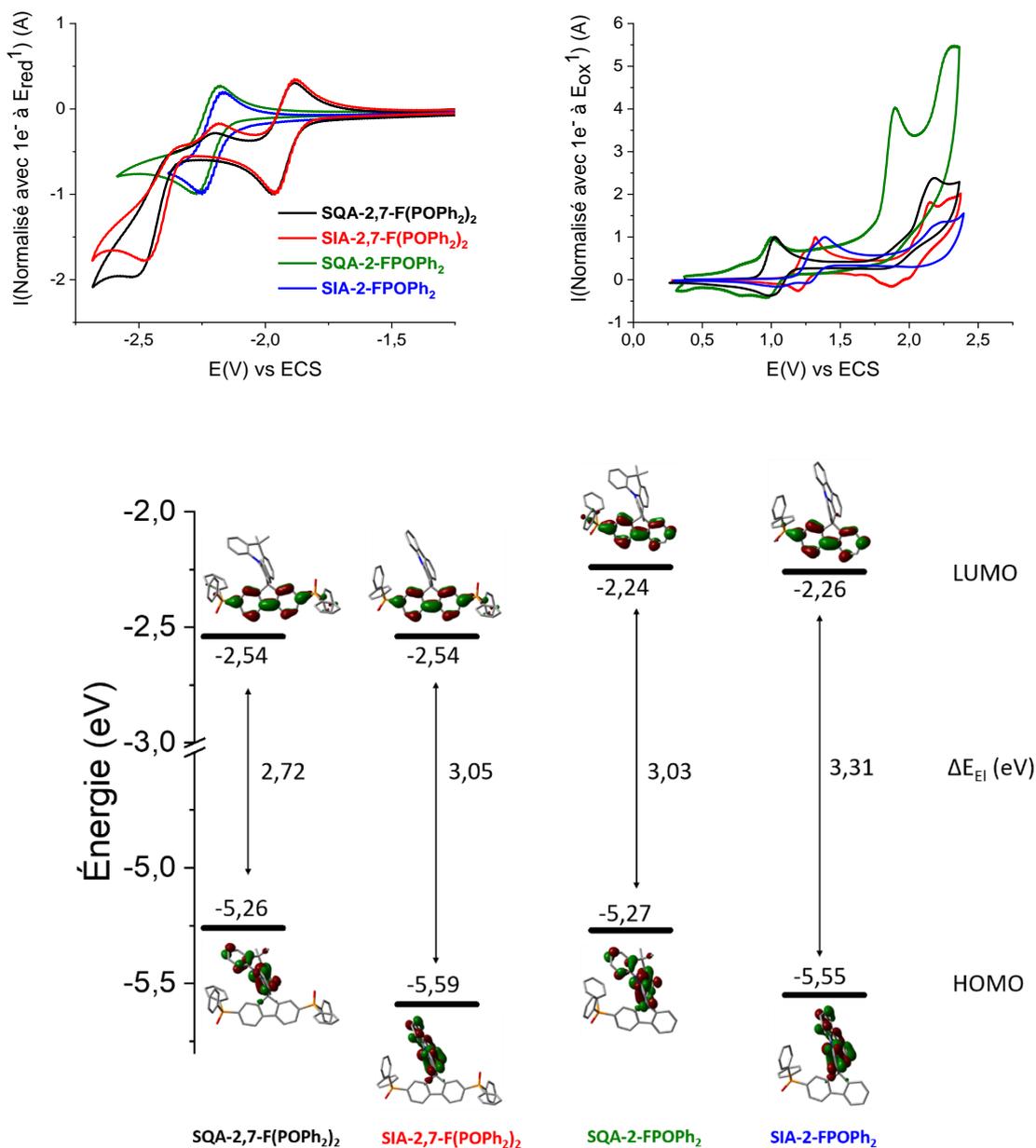


Figure 21 (Haut) CVs normalisés des quatre matrices en réduction (à gauche, dans le DMF + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M), en oxydation (à droite, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M), la vitesse de balayage est de 100 mV.s<sup>-1</sup> et l'électrode de travail est un disque de platine de rayon 1 mm. (Bas) Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par DFT en B3LYP/6-311+G(d,p).

En réduction, en fonction du nombre d'oxydes de phosphine, le comportement de chaque matrice est différent. En effet, les matrices qui possèdent deux oxydes de phosphine ont des processus de réductions similaires avec deux vagues dont une première réversible à respectivement -1,97 et -2,50 V pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et à -1,96 et -2,47 V pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Les matrices avec un seul oxyde de phosphine possèdent une seule vague réversible de réduction avec des maxima à -2,27 et -2,25 V respectivement pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Les niveaux LUMO calculés sont

respectivement de -2,54 et -2,54 eV pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et de -2,24 et -2,26 eV pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Nous pouvons remarquer qu'en retirant un fragment accepteur, le niveau de la LUMO augmente d'environ 0,3 eV, ce qui est en accord avec la diminution de l'effet attracteur global. De plus, les LUMO sont très proches pour les molécules ayant le même nombre d'accepteur. La densité électronique est, ici, localisée principalement sur le fluorène, ce qui montre encore une fois la bonne séparation des fragments donneurs et accepteurs par le carbone *spiro*. Nous observons la même tendance avec les niveaux LUMO théoriques qui sont respectivement calculés à -1,94 et -1,68 eV pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et -1,96 et -1,69 eV pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (Tableau 3).

Afin d'évaluer la force du donneur des matrices D-*spiro*-A, nous avons comparé les niveaux HOMO obtenus de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** à ceux déjà publiés dans la littérature par notre équipe : les matrices présentant comme donneur la phénylacridine (PA)<sup>16</sup> appelée **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ou la quinolinophénothiazine (QPTZ)<sup>22</sup> appelée **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Nous comparerons seulement les molécules avec un seul oxyde de phosphine. Les niveaux HOMO des quatre matrices sont représentés sur la Figure 22.

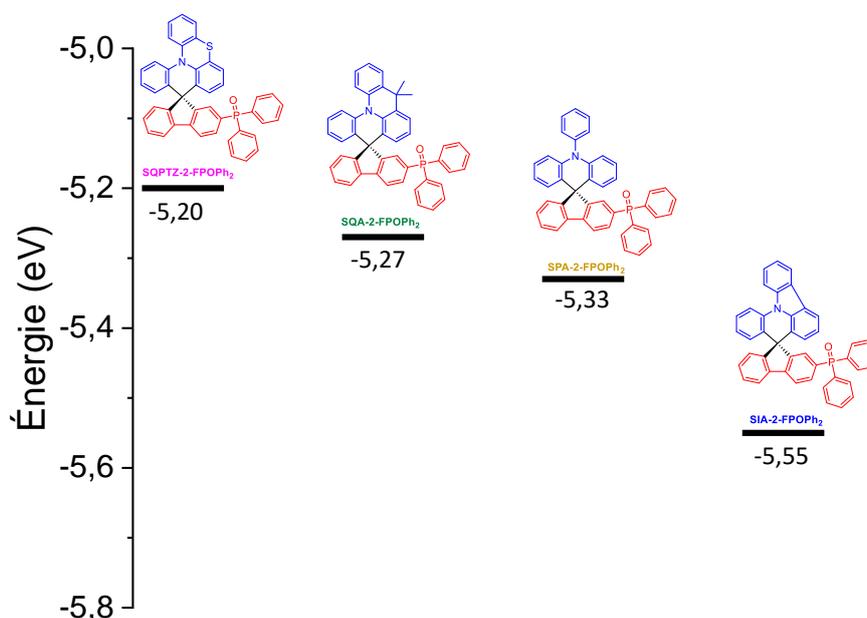


Figure 22 Évolution des niveaux HOMO de **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

Nous pouvons remarquer que le donneur QA est un meilleur donneur que PA avec des HOMO respectivement mesurées à -5,27 et -5,33 eV pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Pour **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, la présence de l'atome de soufre augmente fortement la force du donneur avec une HOMO à -5,20 eV. **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** est le moins bon donneur d'électrons avec une HOMO à -5,55 eV malgré la rigidité du fragment IA. L'hypothèse d'une déformation du corps central due à cette liaison C-C aurait pu être invoquée, mais des résultats de la littérature ont déjà montré la forme planaire du

fragment IA qui, contrairement à ce que nous avons pensé au départ, diminue le niveau HOMO et donc le caractère donneur.<sup>31</sup>

### 2.2.2.2 Influence de la nature de l'accepteur sur les propriétés électrochimiques

Tableau 4 Propriétés électrochimiques de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

	<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>SPA-2-FDMB</b>	<b>SPA-2-FCAR</b>
<i>Électrochimie</i>			
E <sub>ox</sub> (V) <sup>a</sup>	1,04*;1,11; >2,22	0,98; 1,72; 1,97; 2,17	1,02; 1,40; 1,84* 2,16
E <sub>red</sub> (V) <sup>b</sup>	-2,30*, -2,78*	-1,86	-2,41*; -2,88*
HOMO (eV) <sup>c</sup>	-5,33	-5,28	-5,31
LUMO (eV) <sup>c</sup>	-2,23	-2,63	-2,14
ΔE <sub>EL</sub> (eV) <sup>d</sup>	3,10	2,65	3,17
<i>Théorique (B3LYP/6-311+G(d,p))</i>			
HOMO <sub>théo</sub> (eV)	-5,27	-5,32	-5,33
LUMO <sub>théo</sub> (eV)	-1,60	-2,04	-1,46
ΔE <sub>ELthéo</sub> (eV) <sup>d</sup>	3,67	3,28	3,87

- a. dans le DCM ; b. dans le DMF ; c. à partir des données électrochimiques d. ΔE<sub>el</sub>= |HOMO-LUMO| ;  
\* épaulement

Regardons maintenant l'influence de l'accepteur sur les propriétés électrochimiques. Les CVs dans le dichlorométhane en oxydation et dans le DMF en réduction de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** sont représentés sur la Figure 23, haut. Les données électrochimiques sont résumées dans le Tableau 4.

En oxydation, les trois matrices présentent des processus d'oxydation différents. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possède trois vagues d'oxydation avec des maxima à 1,04, 1,11 et supérieur à 2,22 V. **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** présentent plusieurs vagues d'oxydation avec des maxima à respectivement 0,98, 1,72, 1,97, 2,17 V et 1,02, 1,40, 1,84, 2,16 V. Toutes les vagues sont irréversibles montrant des processus de polymérisation, en position 3 et 6 des fluorènes,<sup>32</sup> dès la première vague. Les niveaux HOMO ont été évalués à respectivement -5,33, -5,28 et -5,31 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. Les niveaux HOMO sont très proches pour les trois composés malgré des accepteurs différents. En effet, d'après la Figure 23, bas, les HOMO sont localisées seulement sur la partie acridine de la phénylacridine, montrant encore une fois la capacité du pont *spiro* à bien séparer le donneur et l'accepteur. Les calculs théoriques montrent également des niveaux HOMO très proches à respectivement -5,27, -5,32 et -5,33 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** (Tableau 4).

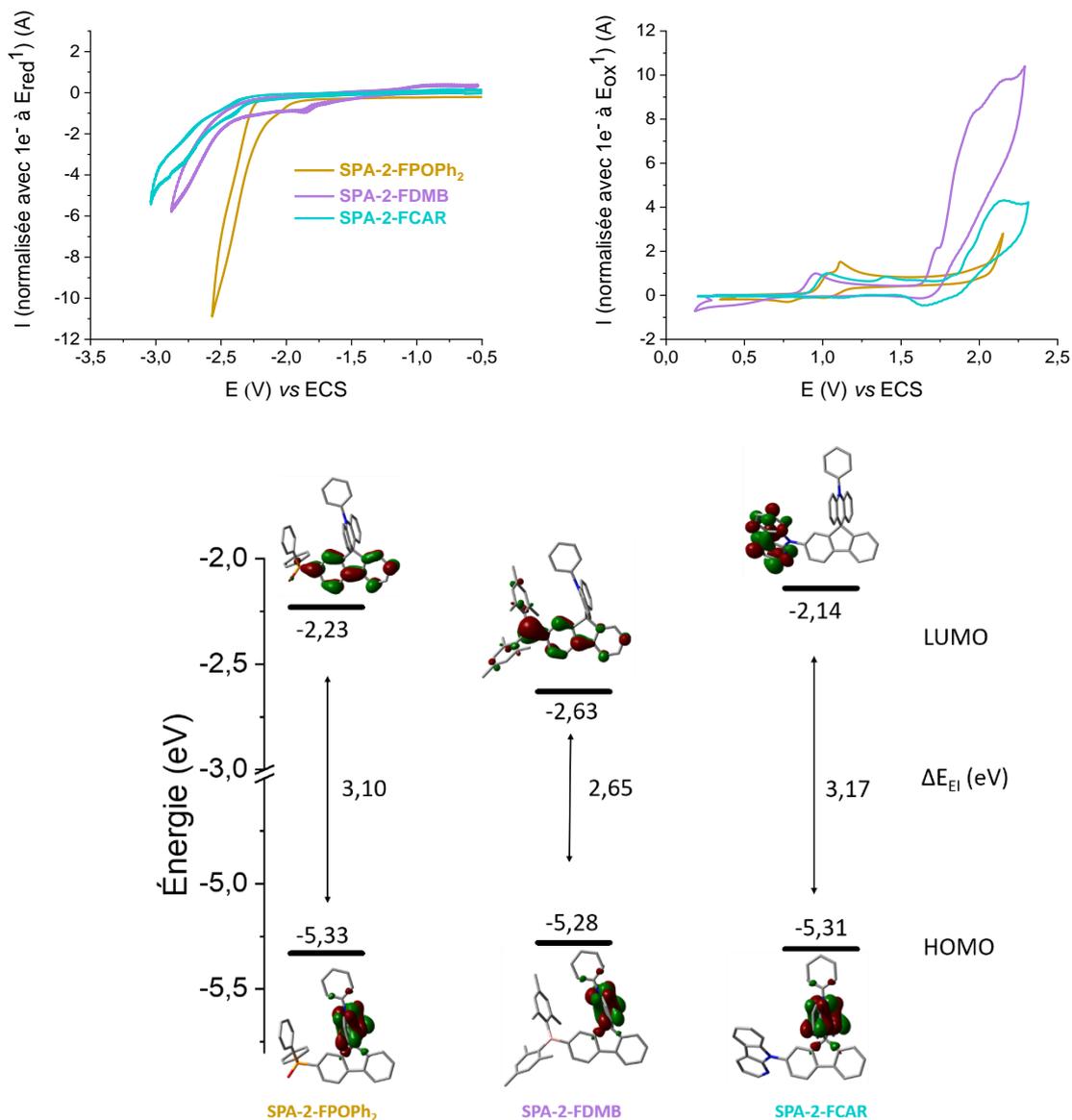


Figure 23 (Haut) CVs normalisés des trois matrices en réduction (à gauche, dans le DMF + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M), en oxydation (à droite, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1M), la vitesse de balayage est de 100 mV.s<sup>-1</sup> et l'électrode de travail est un disque de platine de rayon 1 mm. (Bas) Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par DFT en B3LYP/6-311+G(d,p).

En réduction, les accepteurs étant différents, nous avons des comportements différents pour chaque matrice. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possède deux épaulements de réduction à -2,30 et -2,78 V. **SPA-2-FDMB** présente une seule vague de réduction à -1,86 V et **SPA-2-FCAR** possède deux vagues de réduction avec des épaulements à -2,41 et -2,88 V. Les niveaux LUMO ont été évalués à respectivement -2,23, -2,63 et -2,14 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. La LUMO la plus basse correspond à l'accepteur le plus fort. Le dimésitylborane est donc un accepteur plus fort que l'oxyde de phosphine et que la α-carboline. Nous observons la même tendance avec les calculs théoriques avec des LUMO à respectivement -1,60, -2,04 et -1,46 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et

**SPA-2-FCAR** (Tableau 4). Comme nous avons vu précédemment avec les matrices  $\text{POPh}_2$ , la localisation de la LUMO est sur le fluorène pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** du fait d'une faible conjugaison entre le fluorène et le phosphore. Pour **SPA-2-FCAR**, la LUMO est localisée uniquement sur la carboline montrant que la carboline est le fragment le plus pauvre en électrons et qu'il est aussi le plus conjugué. **SPA-2-FDMB** montre un intermédiaire avec une délocalisation sur une partie du fluorène et le dimésitylborane avec une forte densité sur l'atome de bore (Figure 23, bas).

Pour conclure, nous venons de voir que, pour un même donneur ou un même accepteur, les niveaux HOMO et LUMO sont très proches, ce qui montre la capacité du carbone *spiro* à séparer le donneur de l'accepteur. Ainsi, grâce au carbone *spiro*, il est donc possible de contrôler le gap électronique (c'est-à-dire l'écart entre les orbitales frontières) des molécules D-*spiro*-A. Ceci est un point clé pour la conception de matrices hôtes pour des applications en SL-PhOLED puisque l'injection des charges dépend directement de l'alignement des niveaux HOMO et LUMO avec les niveaux de Fermi des électrodes. Nous y reviendrons lors de la discussion sur les performances des matrices en SL-POLED.

## 2.2.3 Propriétés photophysiques

### 2.2.3.1 Étude de l'influence du donneur et du nombre d'oxydes de phosphine

Tableau 5 Propriétés photophysiques de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

	<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>
<i>Chloroforme à TA</i>				
$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	294, 322	294, 322, 355	288, 314	288, 314, 355
$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm] ( $\lambda_{\text{exc}}$ )	483	442	479	406, 423
RQ <sup>a</sup>	0,01	<0,01	<0,01	0,29
$\tau_s$ [ns] ( $\lambda_{\text{em}}$ )	8,8 (483)	1,5 (442)	3,9 (479)	4,7 (406)
$k_r$ ( $\times 10^8$ ) [ $s^{-1}$ ] <sup>b</sup>	0,02	0,03	0,02	0,08
$k_{nr}$ ( $\times 10^8$ ) [ $s^{-1}$ ] <sup>b</sup>	1,1	>6,7	>2,5	2,1
<i>2-MeTHF à 77 K</i>				
$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	449	449	440	440
$E_T$ [eV] <sup>c</sup>	2,76	2,76	2,82	2,82
$\tau_T$ [s]	3,54	2,46	4,30	3,22

a. déterminé avec la sulfate de quinine dans 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comme référence ; b.  $k_r = RQ_f/\tau_s$  et  $k_{nr} = (1/\tau_s) \cdot (1 - RQ_f)$ ; c.  $E_T = 1239,84/\lambda_{\text{em}}$  (maximum du 1<sup>er</sup> pic à 77 K).

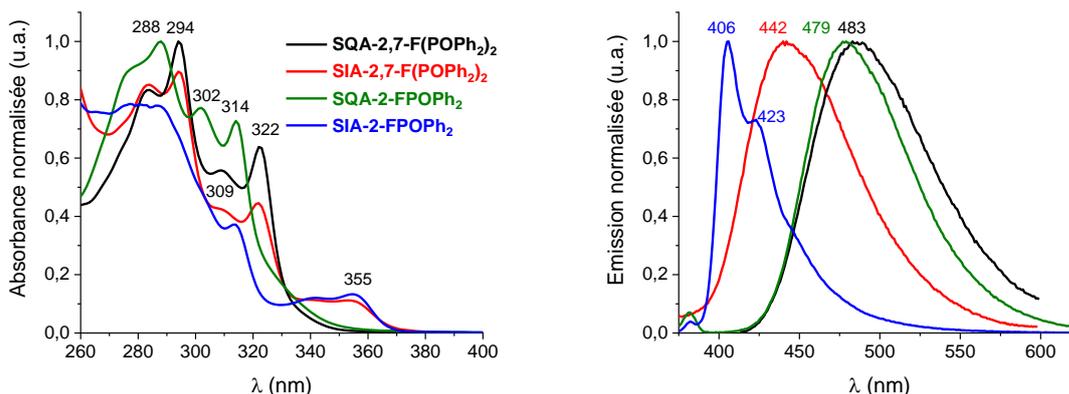


Figure 24 Spectres d'absorption UV-visible normalisés (gauche) et spectres d'émission normalisés (droite),  $\lambda_{exc} = 310$  nm, dans le chloroforme de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés photophysiques de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux bandes caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission en solution ainsi qu'aux rendements quantiques de fluorescence. Puis, une étude spectroscopique en fonction de la polarité du solvant sera réalisée afin de montrer l'impact de la force du donneur sur l'ICT. Enfin, nous déterminerons l'énergie d'état triplet ( $E_T$ ) des matrices.

En spectroscopie d'absorption (Figure 24, gauche), les molécules basées sur IA possèdent une bande à 355 nm qui est absente pour les molécules à base de QA. Cette bande correspond, d'après la TD-DFT (Figure 25), à la transition HOMO→LUMO+1 centrée sur la partie IA et modélisée à 338-339 nm. Deux autres bandes caractéristiques pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** se trouvent à 288 nm et 314 nm. L'ajout d'un deuxième fragment POPh<sub>2</sub> dans **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** entraîne un déplacement bathochrome de 6 nm par rapport à **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** pour la première bande (de  $\lambda_{abs}=288$  nm à  $\lambda_{abs}=294$  nm) et de 8 nm pour la deuxième bande (de  $\lambda_{abs}=314$  nm à  $\lambda_{abs}=322$  nm) qui s'explique par une légère extension de la conjugaison à travers l'atome de phosphore (Figure 24, gauche). La bande à 322 nm pour les matrices avec deux POPh<sub>2</sub> et 314 nm pour les matrices avec un seul POPh<sub>2</sub> est modélisée entre 303 et 317 nm et correspond à une transition de H-1 ou H-2 à la LUMO basée sur le fluorène. Pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, ces transitions impliquées sont délocalisées sur toute la molécule. D'après la TD-DFT, la transition HOMO→LUMO est interdite par symétrie (avec des forces d'oscillateurs entre 0,001 et 0,003 pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, ceci est dû à une bonne séparation des orbitales frontières par le carbone *spiro*. Cependant, pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, nous observons une légère différence avec une force d'oscillateur plus élevée de 0,009 sur laquelle nous reviendrons plus tard.

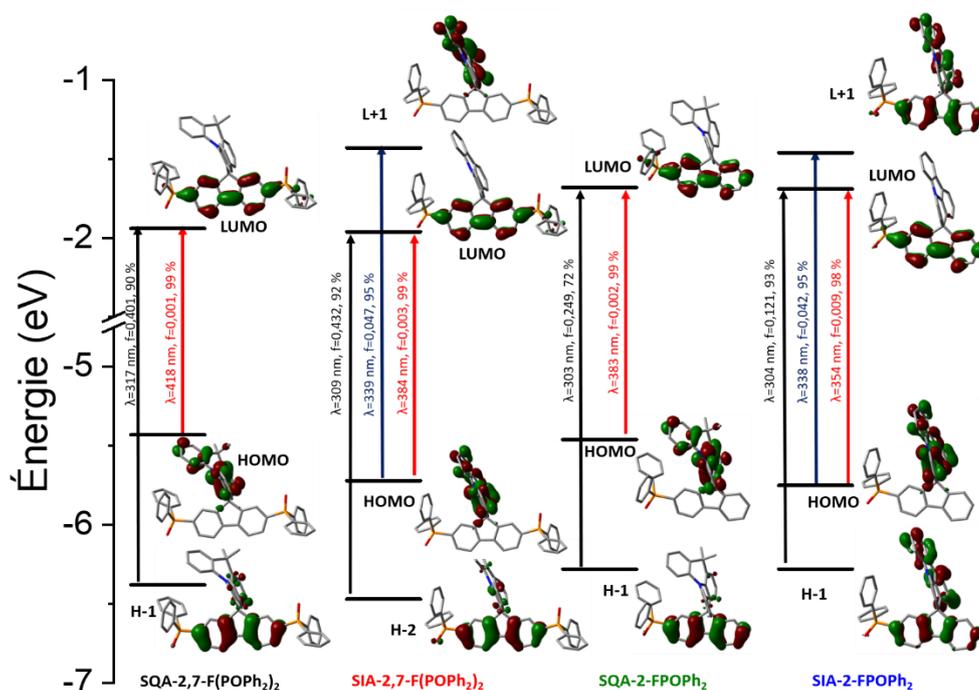


Figure 25 Représentation des niveaux énergétiques et des orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques des quatre matrices obtenus par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleure = 0,04).

En spectroscopie d'émission à température ambiante, les spectres réalisés dans le chloroforme ne sont pas résolus et présentent une seule bande d'émission sauf pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** qui en possède deux (Figure 24). Les maxima d'émission sont mesurés à respectivement 483, 442, 479 et 406 nm pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (Tableau 5). Comme en absorption, pour un même donneur, nous observons un déplacement bathochrome plus marqué pour IA que pour QA lorsque l'on passe d'un à deux accepteurs, dû au couplage électronique entre les oxydes de phosphine et le fluorène. De plus, le fragment QA étant un meilleur donneur que le fragment IA, les maxima d'émission de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** sont décalés vers le rouge par rapport à **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. En outre, le spectre d'émission de **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** est bien plus structuré que celui des trois autres molécules et possède un rendement quantique (RQ<sub>f</sub>, 29 %) bien plus élevé que **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (<1 %). Ceci peut être corrélé avec une force d'oscillateur de la transition HOMO-LUMO (permettant d'atteindre l'état S<sub>1</sub>) plus élevée grâce à un plus grand recouvrement orbitalaire entre la HOMO et la LUMO. Les trois autres matrices sont très peu émissives avec des RQ<sub>f</sub> inférieurs à 0,01, ce qui est en accord avec une bonne séparation spatiale des orbitales frontières et une force d'oscillateur presque nulle (0,001 à 0,003).

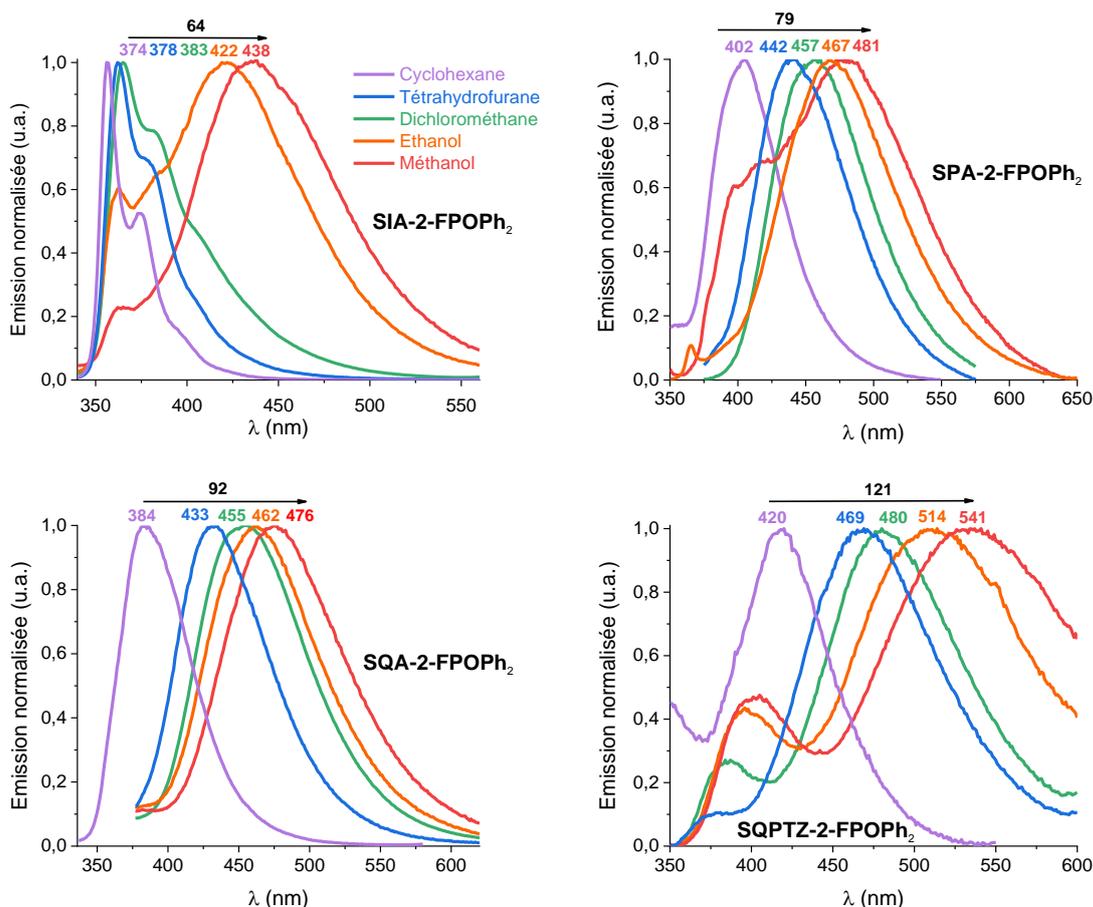


Figure 26 Spectres d'émission dans différents solvants de **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (haut gauche), **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (haut droite), **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (bas gauche) et **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** (bas droite).

Nous avons ensuite réalisé une étude de l'impact de la polarité du solvant sur les propriétés des molécules possédant un seul POPh<sub>2</sub> avec les quatre donneurs PA, IA, QA et QPTZ pour caractériser le transfert de charge intramoléculaire (ICT), et notamment sur l'évolution en fonction de la force du donneur. Les spectres d'émission des quatre molécules dans le cyclohexane, dichlorométhane, tétrahydrofurane, éthanol et méthanol sont représentés sur la Figure 26.

Entre le solvant le moins polaire (cyclohexane,  $\epsilon = 2,02$ ) et le plus polaire (méthanol,  $\epsilon = 32,7$ ), nous observons un déplacement bathochrome de respectivement 64, 79, 92 et 121 nm pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Le fait d'observer un effet solvatochrome en émission pour ces quatre composés témoigne d'un état émissif à transfert de charge fortement stabilisé par les solvants polaires. En effet, dans une molécule donneur-accepteur, un fort dipôle est présent. Plus les solvants sont polaires et plus leur dipôle est important. Des interactions dipôle-dipôle avec les solvants les plus polaires se produisent et stabilisent l'état excité. L'émission est alors située à plus basse énergie et est décalée vers le rouge par rapport à un solvant apolaire. Pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, nous observons une première bande à 350 nm qui n'est que peu modifiée en termes de longueur d'onde quand la polarité du solvant augmente. Cette bande est caractéristique d'un état

excité localisé (LE). La deuxième bande subit un fort effet solvatochrome, car c'est une bande à transfert de charges.

Nous avons ensuite caractérisé cet ICT en appliquant le modèle de Lippert-Mataga déterminant la différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et le premier état excité ( $\Delta\mu$ ).<sup>33</sup> D'après l'équation 1,  $\Delta\mu$  peut être déterminé à partir de la pente de la droite obtenue en traçant le déplacement de Stockes ( $\Delta\nu$ ) en fonction de de l'orientation de la polarisabilité du solvant  $\Delta f(\epsilon, n)$ . Plus la pente sera élevée, plus  $\Delta\mu$  sera élevée et par conséquent plus l'ICT sera fort.

$$\Delta\nu = \frac{2(\Delta\mu)^2}{hca^3} \Delta f(\epsilon, n) + \text{constante} \quad (1)$$

Où  $\Delta\nu$  est le déplacement de Stockes,  $\Delta\mu$  (en Debye) : la différence de moment dipolaire,  $h$  : la constante de Planck ( $6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$ ),  $c$  : la vitesse de la lumière ( $2,99792 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ),  $a$  : le rayon d'Onsager (calculé à partir de l'équation 2) et  $\Delta f(\epsilon, n)$  l'orientation de la polarisabilité du solvant (calculée à partir de l'équation 3).

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4N\pi d}} \quad (2)$$

Où  $M$  est la masse molaire du composé,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $d$  la densité du composé.

$$\Delta f(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2}{2n^2 + 1} \quad (3)$$

Où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant et  $n$  l'indice de réfraction du solvant.

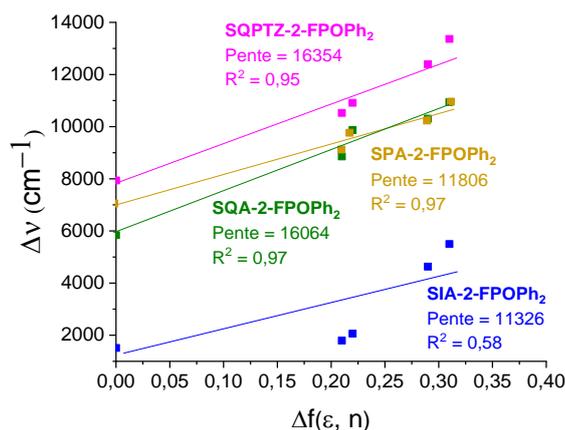


Figure 27 Déplacement de Stock en fonction de  $\Delta f(\epsilon, n)$ .

Les  $\Delta\mu$  ont été déterminées à partir des pentes obtenues sur la Figure 27. Elles ont été évaluées à respectivement 14,5, 14,7, 16,6 et 23,5 D pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Avec un moment dipolaire à l'état fondamental ( $\mu$ ) déterminé à partir des calculs

DFT de 4,1, 5,4, 4,9 et 4,5 D et un moment dipolaire à l'état excité ( $\mu^*$ ) évalué à 18,6, 20,1, 21,5 et 28,0 D (Tableau 6). L'augmentation de  $\Delta\mu$  de **SIA-2-FOPh<sub>2</sub>** à **SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub>** montre un ICT plus fort quand la force du donneur augmente, ce qui est en accord avec les niveaux HOMO obtenus par électrochimie où le fragment le plus riche en électrons suit cet ordre : QPTZ>QA>PA>IA. L'ensemble de ces résultats est donc cohérent et permet de connecter de manière rationnelle l'influence du donneur et de l'accepteur sur l'ensemble des propriétés photophysiques et électrochimiques.

Tableau 6 Résumé des paramètres déterminé à partir du modèle de Lippert-Mataga.

	Pente	$\mu$ (D)	$\mu^*$ (D)	$\Delta\mu$ (D)
<b>SIA-2-FOPh<sub>2</sub></b>	11326	4,1	18,6	14,5
<b>SPA-2-FOPh<sub>2</sub></b>	11806	5,4	20,1	14,7
<b>SQA-2-FOPh<sub>2</sub></b>	16064	4,9	21,5	16,6
<b>SQPTZ-2-FOPh<sub>2</sub></b>	16354	4,5	28,0	23,5

Enfin, nous avons déterminé l'énergie d'état triplet  $T_1$  ( $E_T$ ), propriété clé des matrices dans les PhOLEDs. En effet, pour rappel, l' $E_T$  de la matrice doit être supérieure à celle de l'émetteur phosphorescent pour favoriser le transfert d'excitons de la matrice vers l'émetteur. Pour cela, les spectres d'émission de **SQA-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FOPh<sub>2</sub>** ont été enregistrés à 77 K dans le 2-MeTHF gelé (Figure 28).

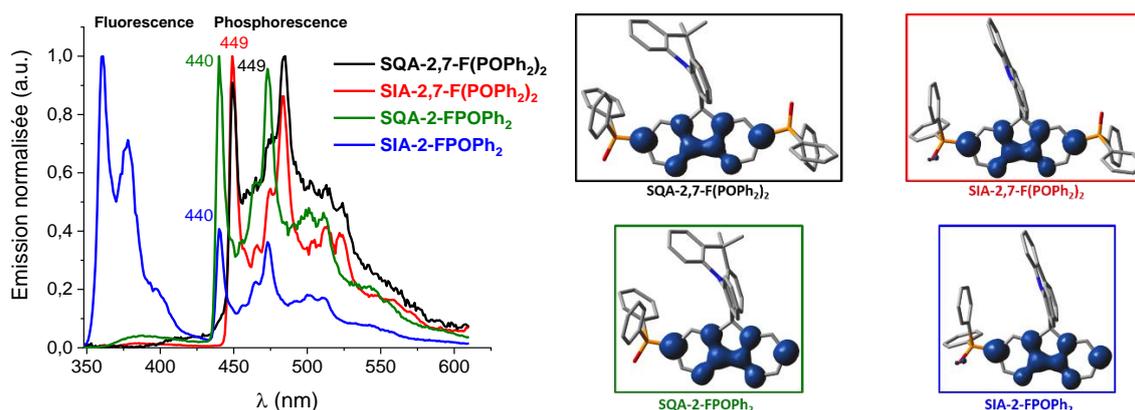


Figure 28 Spectres d'émission à 77 K normalisés dans le 2-MeTHF,  $\lambda_{exc} = 310$  nm (gauche) et distribution de la densité de spin de  $T_1$  (TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleur 0,004) (droite).

Les maxima sont mesurés à 449 nm pour **SQA-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et 440 nm pour **SQA-2-FOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FOPh<sub>2</sub>**. Afin d'affirmer que ce sont bien les contributions de

phosphorescence, les temps de vie à ces longueurs d'onde ont été mesurés. Ils sont respectivement de 3,5, 2,5, 4,3 et 3,2 s (Tableau 5) ce qui prouve que c'est bien de la phosphorescence que nous observons. Les spectres de phosphorescence sont mieux définis que ceux de fluorescence, car il n'y a presque plus d'agitation thermique à 77 K et les vibrations des molécules sont donc visibles. La contribution en fluorescence est très faible sauf pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** en accord avec un rendement quantique de fluorescence plus élevé pour cette matrice ( $RQ_f = 0,29$  contre  $RQ_f < 0,01$  pour les autres matrices (Tableau 5)). Le croisement inter-système entre  $S_1$  et  $T_1$  est donc plus favorisé pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** menant à une intense contribution de la phosphorescence. Il est important de mentionner que les phénomènes non radiatifs n'ont pas été pris en compte.

À partir du maximum du premier pic de phosphorescence, les  $E_T$  ont été calculées. Elles sont de 2,76 eV pour les matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et de 2,82 eV pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Il n'y a aucune différence en fonction du donneur. En effet, la densité de spin de  $T_1$  des quatre matrices est localisée principalement sur le fluorène avec une légère contribution sur les oxydes de phosphines d'après les calculs théoriques (Figure 28, droite). En retirant un fragment POPh<sub>2</sub>, la conjugaison est restreinte, se traduisant ainsi par une augmentation de l' $E_T$  de 0,06 eV. Les quatre matrices possèdent donc une  $E_T$  plus élevée que les quatre dopants phosphorescents utilisés dans les SL-PhOLEDs, qui sont Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac ( $E_T = 2,08$  eV), Ir(ppy)<sub>2</sub>acac ( $E_T = 2,46$  eV), FlrPic ( $E_T = 2,72$  eV) et Flr6 ( $E_T = 2,76$  eV), mettant en exergue l'efficacité de notre stratégie de design moléculaire.

Pour résumer, nous venons de voir que l'augmentation du nombre de fragments accepteurs augmente la conjugaison au sein de la molécule, ce qui entraîne un déplacement bathochrome des spectres d'absorption et d'émission à température ambiante et une diminution de l' $E_T$ . De plus, nous avons vu que QA était un donneur plus fort que IA : l'utilisation du premier à la place du deuxième provoque un décalage vers le rouge en émission. Nous avons ensuite caractérisé l'ICT dans les matrices D-*spiro-A* grâce au modèle de Lippert-Mataga et mis en évidence l'impact du donneur sur les propriétés solvatochromes. Plus le donneur est fort et plus  $\Delta\mu$  est grande. Ces résultats sont en accord avec les données électrochimiques par lesquelles le fragment le plus riche en électrons suit cet ordre : QPTZ>QA>PA>IA. Enfin, le dernier point très important concerne les  $E_T$ , elles sont toutes supérieures ou égales à celles des quatre dopants (> 2,76 eV) que nous allons utiliser dans les SL-PhOLEDs respectant ainsi parfaitement le cahier des charges.

## 2.2.3.2 Étude de l'Influence de l'accepteur sur les propriétés photophysiques

Dans cette partie, nous allons voir l'influence de l'accepteur sur les propriétés photophysiques. Dans un premier temps, nous regarderons les bandes caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission en solution de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. Nous étudierons ensuite le rendement quantique de fluorescence des matrices, puis une étude en fonction de la polarité du solvant sur les propriétés optiques des matrices sera réalisée afin de mettre en évidence le rôle de la force de l'accepteur sur l'ICT. Enfin, nous nous intéresserons à l'E<sub>T</sub> des matrices.

Tableau 7 Ensemble des propriétés photophysiques de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

	SPA-2-FPOPh <sub>2</sub>	SPA-2-FDMB	SPA-2-FCAR
<i>Cyclohexane à TA</i>			
$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	252, 275, 288, 303, 315	263, 334, 347	267, 299, 320*
$\lambda_{\text{em,max}}$ [nm] ( $\lambda_{\text{exc}}$ )	402	433	366, 383
RQ <sub>f</sub> <sup>a</sup>	0,02	0,01	0,19
$\tau_s$ [ns] ( $\lambda_{\text{em}}$ )	3,4 (402)	6,9 (435)	6,5 (366)
$k_r$ ( $\times 10^8$ ) [s <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	0,00	0,01	0,29
$k_{nr}$ ( $\times 10^8$ ) [s <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	2,9	1,4	1,3
<i>2-MeTHF à 77 K</i>			
$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	440	478	446
E <sub>T</sub> [eV] <sup>c</sup>	2,82	2,59	2,78
$\tau_T$ [s]	3,90	4,70	3,04

- a. déterminé avec la sulfate de quinine dans 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme référence ; b.  $k_r = RQ_f/\tau_s$  et  $k_{nr} = (1/\tau_s) \cdot (1 - RQ_f)$ ; c.  $E_T = 1239,84/\lambda_{\text{em}}$  (1<sup>er</sup> pic) (77 K). \* : épaulement.

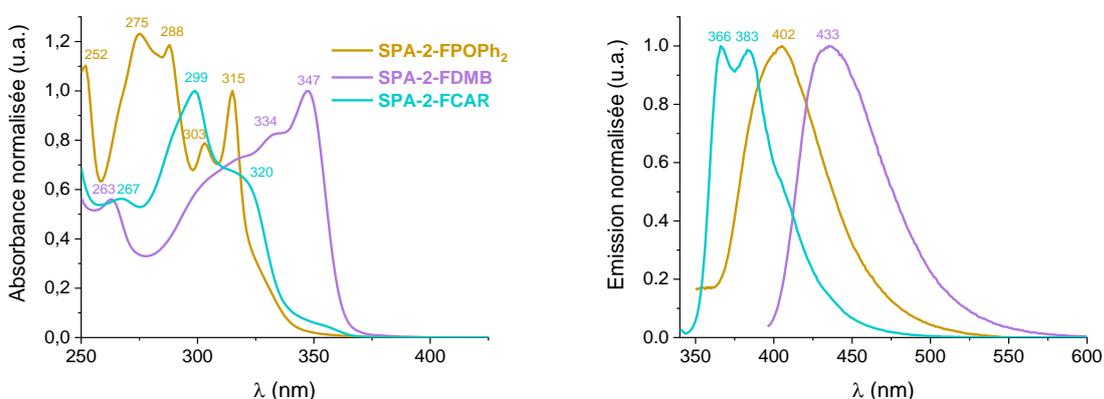


Figure 29 Spectres d'absorption UV-visible normalisés (gauche) et spectres d'émission normalisés (droite),  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm, dans le cyclohexane de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**.

Les spectres d'absorption et d'émission à température ambiante dans le cyclohexane de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** sont représentés sur la Figure 29 et les données sont résumées dans le Tableau 7.

En spectroscopie d'absorption, les trois molécules possèdent une allure de spectre différente avec des maxima à 252, 275, 288, 303 et 315 nm pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, 263, 334 et 347 nm pour **SPA-2-FDMB** et 267, 299 et un épaulement à 320 nm pour **SPA-2-FCAR**. La bande à plus basse énergie de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** est modélisée à 304 nm avec une transition HOMO-1→LUMO basée sur le fluorène et une transition à transfert de charge de la HOMO (PA) à la LUMO+5 (POPh<sub>2</sub>). Pour **SPA-2-FDMB** la bande à plus basse énergie est modélisée par des transitions à 357 et 359 nm de la HOMO-1 (F) ou HOMO-2 (DMB) à la LUMO (localisée sur le fluorène et le fragment dimésitylborane). Pour **SPA-2-FCAR**, la bande principale correspond à une transition HOMO-1→LUMO+1, les orbitales moléculaires étant basées sur le fluorène et la carboline ( $\lambda = 323$  nm, Figure 30). Cette bande principale est décalée vers les hautes longueurs d'onde quand la force de l'accepteur augmente (CAR>POPh<sub>2</sub>>DMB de 299 à 347 nm). Pour les trois molécules la transition HOMO→LUMO est interdite par la symétrie d'après la TD-DFT avec des forces d'oscillateur de 0,00, car les orbitales frontières sont séparées par le carbone *spiro*.

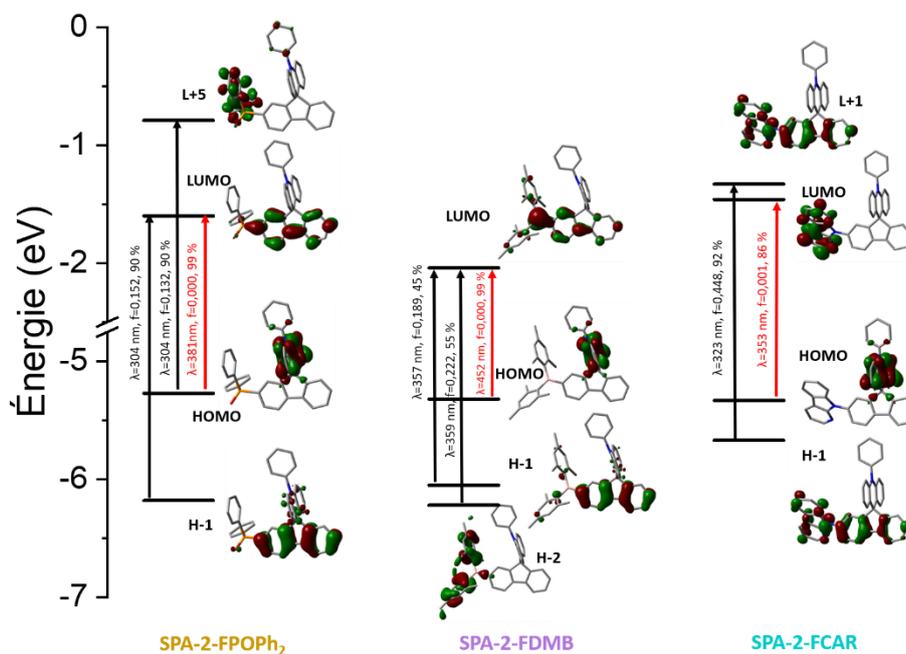


Figure 30 Représentation des niveaux énergétiques et des orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques des trois matrices obtenus par TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p) (isovaleure = 0,04).

En spectroscopie d'émission, nous observons le même phénomène qu'en absorption avec un décalage vers le rouge quand la force de l'accepteur augmente. En effet, les maxima d'émission dans le cyclohexane sont à 366 et 383 nm pour **SPA-2-FCAR**, 402 nm pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et 433 nm pour **SPA-2-FDMB**. Nous pouvons aussi observer deux bandes d'émission pour **SPA-2-FCAR** et un rendement quantique de fluorescence plus élevé (0,19) que les deux autres molécules où les  $RQ_f$  sont proches de 0 (Tableau 7). Malgré une bonne séparation théorique de la HOMO et la LUMO et une force d'oscillateur de 0,001 nous observons quand même un rendement quantique assez élevé pour **SPA-2-FCAR**. Contrairement aux deux autres molécules, la LUMO est localisée uniquement sur la carboline sans contribution sur le fluorène (Figure 30). Il serait donc possible qu'il y ait un faible recouvrement orbitalaire à travers l'espace entre la carboline et l'acridine du fragment PA en fonction de son orientation. Ce recouvrement pourrait être à l'origine de ce  $RQ_f$  plus important que **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FDMB**.

Avant de vérifier la possibilité du recouvrement à travers l'espace, nous avons regardé deux structures optimisées par DFT en fonction de la position de l'atome d'azote de la carboline (Figure 31). Nous pouvons remarquer immédiatement que le fragment PA se penche vers la carboline quand l'atome d'azote est orienté vers le haut (plus proche de PA), alors que le fragment PA est droit quand l'atome d'azote est orienté vers le bas (plus proche du fluorène). Il y a donc bien un effet de la position de l'atome d'azote sur la structure. La forme penchée pourrait favoriser le recouvrement orbitalaire à travers l'espace. Cependant, les distances entre les deux fragments, carboline et PA, sont assez éloignées d'après cette optimisation. Il serait donc intéressant d'avoir la structure cristallographique de **SPA-2-FCAR** pour nous aider à mieux comprendre ce rendement quantique de fluorescence plus élevé.

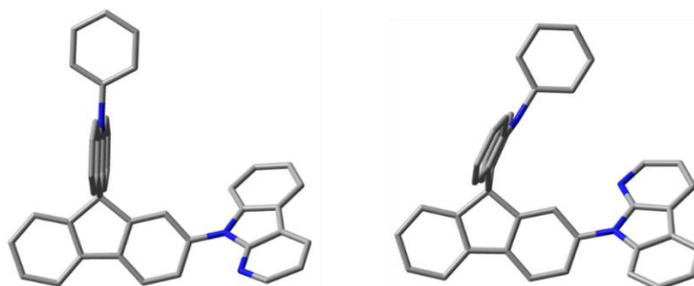


Figure 31 Optimisation de la structure de **SPA-2-FCAR** par DFT (B3LYP/6-31G(d)) quand l'atome d'azote de la carboline est vers le bas (gauche) ou vers le haut (droite). Les deux structures optimisées ont la même énergie de stabilisation (-1117617 kcal/mol).

Comme précédemment, nous avons ensuite réalisé une étude en fonction de la polarité du solvant des spectres de fluorescence des trois molécules pour caractériser l'ICT. Les spectres d'émission de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** dans le cyclohexane, chloroforme, tétrahydrofurane, dichlorométhane et acétonitrile sont représentés sur la Figure 32.

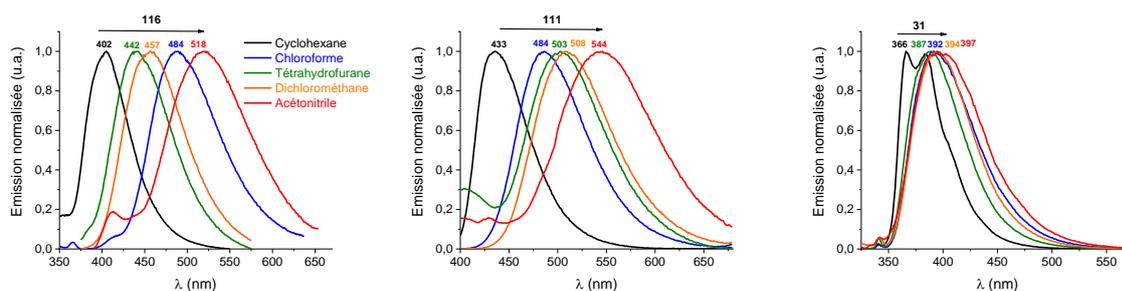


Figure 32 Spectres d'émission dans différents solvants de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (gauche), **SPA-2-FDMB** (milieu) et **SPA-2-FCAR** (droite).

Entre le solvant le moins polaire (cyclohexane,  $\epsilon = 2,02$ ) et le plus polaire (acétonitrile,  $\epsilon = 37,5$ ), nous observons un déplacement bathochrome de respectivement 116, 111 et 31 nm pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. Le fait d'observer un effet solvatochrome en émission pour ces trois composés témoigne d'un état émissif à transfert de charge fortement stabilisé par les solvants polaires. L'effet solvatochrome est beaucoup plus faible pour **SPA-2-FCAR** par rapport à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FDMB** montrant un ICT moins exacerbé que les deux autres matrices. Nous avons ensuite caractérisé cet ICT en appliquant le modèle de Lippert-Mataga.

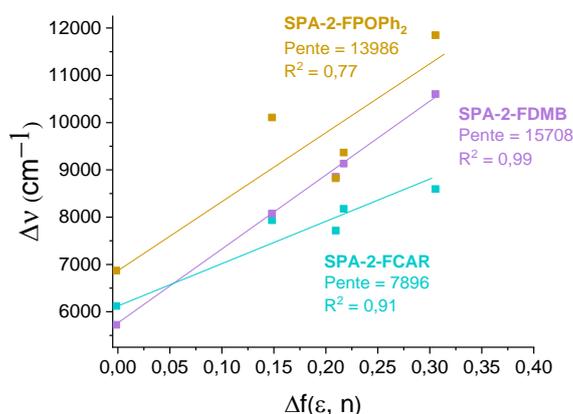


Figure 33 Déplacement de Stokes en fonction de  $\Delta f(\epsilon, n)$ .

Les  $\Delta\mu$  ont été déterminées à partir des pentes obtenues sur la Figure 33. Elles sont évaluées à respectivement 16,0, 20,5 et 12,5 D pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** avec un moment dipolaire à l'état fondamental ( $\mu$ ), déterminé à partir des calculs DFT, de 5,4, 1,4 et 2,5 D et un moment dipolaire à l'état excité ( $\mu^*$ ) de 21,4, 21,9 et 15,0 D (Tableau 8). Nous observons donc bien un ICT plus fort quand la force de l'accepteur augmente. Ce qui est en accord avec les LUMO obtenues en électrochimie où le fragment le plus pauvre en électrons suit cet ordre : DMB>POPPh<sub>2</sub>>CAR.

Tableau 8 Résumé des paramètres déterminés à partir du modèle de Lippert-Mataga.

	Pente	$\mu$ (D)	$\mu^*$ (D)	$\Delta\mu$ (D)
<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	13986	5,4	21,4	16,0
<b>SPA-2-FDMB</b>	15708	1,4	21,9	20,5
<b>SPA-2-FCAR</b>	7896	2,5	15,0	12,5

Enfin, nous avons déterminé une propriété importante pour les SL-PhOLEDs : l' $E_T$ . Pour cela, les spectres d'émission de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** ont été enregistrés à 77 K dans le 2-MeTHF gelé (Figure 34).

Les maxima d'émission de phosphorescence sont mesurés à respectivement 440, 478 et 446 nm pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. Les temps de vie à ces longueurs d'onde sont respectivement de 3,9, 4,7 et 3,0 s confirmant que ce sont bien des contributions de phosphorescence (Tableau 7). La contribution en fluorescence est très faible sauf pour **SPA-2-FCAR** en accord avec un meilleur rendement quantique de fluorescence pour cette matrice ( $RQ_f=0,19$  contre  $RQ_f$  à 0,02 et 0,01 pour les deux autres matrices (Tableau 7)). Pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FDMB**, le croisement inter-système entre  $S_1$  et  $T_1$  est donc plus favorisé que pour **SPA-2-FCAR** menant à une intense contribution de la phosphorescence.

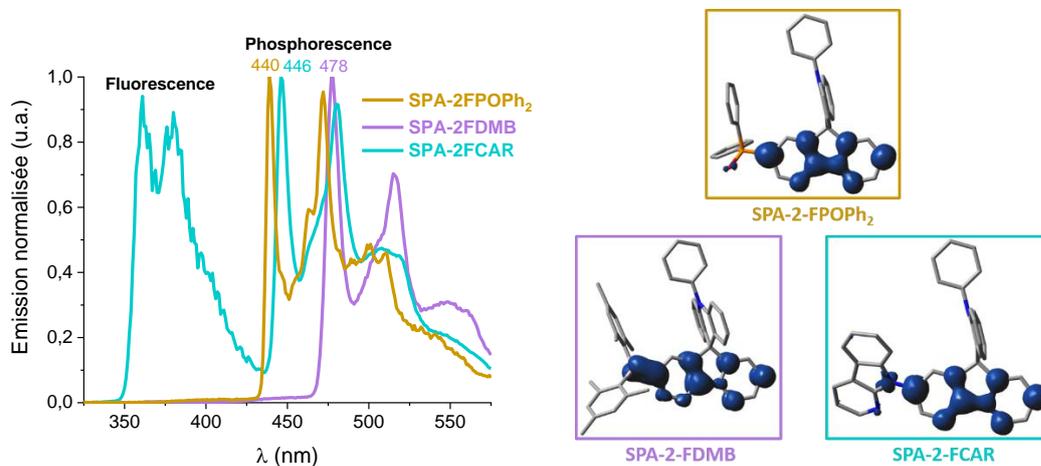


Figure 34 Spectre d'émission à 77 K normalisés dans le 2-MeTHF,  $\lambda_{exc} = 310$  nm (gauche) et distribution de la densité de spin de  $T_1$  (TD-DFT en B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleure 0,004) (droite).

À partir du maximum du premier pic de phosphorescence, les  $E_T$  ont été calculées. Elles sont respectivement de 2,82, 2,59 et 2,78 eV pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. En regardant les densités de spin, nous pouvons remarquer qu'elles sont localisées principalement sur le fluorène pour les trois matrices. Cependant, pour **SPA-2-FCAR**, une petite contribution sur l'atome d'azote de la carboline explique l' $E_T$  plus basse de 0,04 eV par rapport à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Pour

**SPA-2-FDMB**, la contribution sur l'atome de bore du diméthylborane est beaucoup plus importante. Il y a donc plus de conjugaison entre les fragments et l' $E_T$  est donc beaucoup plus basse mesurée à 2,59 eV (Figure 28, droite). **SPA-2-FDMB** ne possède donc pas une  $E_T$  assez haute pour pouvoir l'utiliser avec les quatre dopants phosphorescents utilisés dans les SL-PhOLEDs. Nous pouvons donc seulement utiliser les dopants rouge ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$  ( $E_T = 2,08$  eV)) et vert ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$  ( $E_T = 2,46$  eV)) qui ont des  $E_T$  inférieures. Pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FCAR**, tous les dopants phosphorescents peuvent être utilisés.

Pour résumer, nous venons de voir que la force des fragments accepteurs impacte directement les spectres d'absorption et d'émission : un décalage bathochrome sur les spectres est présent lorsque la force de l'accepteur augmente. **SPA-2-FCAR** possède un rendement quantique de fluorescence bien supérieur à ceux de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FDMB** du fait de possibles interactions à travers l'espace entre la carboline et l'acridine. Nous avons ensuite montré et caractérisé l'ICT grâce au modèle de Lippert-Mataga. Plus la force de l'accepteur est importante (évaluée par le niveau LUMO obtenu en électrochimie) et plus la  $\Delta\mu$  est grande suivant bien l'ordre du fragment le plus pauvre en électrons :  $\text{DMB} > \text{POPh}_2 > \text{CAR}$ . Enfin, les  $E_T$  ont été déterminées et **SPA-2-FDMB** ne possède pas une  $E_T$  assez haute pour pouvoir l'utiliser avec les dopants phosphorescents bleus qui possède une  $E_T$  supérieure à la matrice.

#### 2.2.4 Propriétés de transport de charges

Les mobilités de trous et d'électrons des matrices sont également des caractéristiques cruciales dans le domaine. Plus encore que pour les ML-PhOLEDs, pour les SL-PhOLEDs, le transport de charges et son ambipolarité déterminent l'efficacité du dispositif.

Pour les mesurer, deux dispositifs SCLC (Space-Charge-Limiting Current) différents sont nécessaires. Un va piéger les trous pour mesurer seulement le transport des électrons (electrons only device) et l'autre piéger les électrons pour mesurer seulement le transport des trous (hole only device). Les deux dispositifs SCLC sont représentés sur la Figure 35.

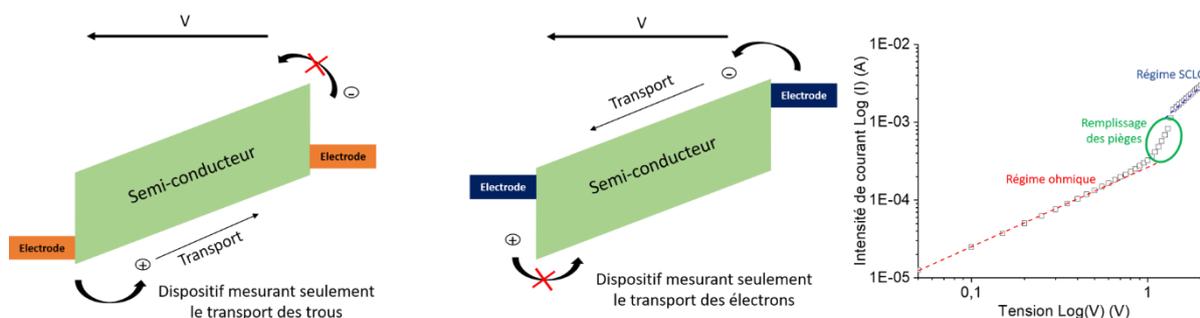


Figure 35 Dispositif SCLC pour mesurer seulement les trous (hole only, gauche) ou seulement les électrons (electrons only, milieu). Courbe caractéristique en SCLC (droite).

L'intensité de courant  $I$  est mesurée alors qu'une tension variable  $V$  est imposée aux électrodes. La courbe ainsi obtenue présente trois zones différentes : la première est le régime ohmique où  $I$  est proportionnelle à  $V$  (pointillé rouge), la seconde zone correspond au remplissage des pièges (entourée en vert) et la dernière zone est le régime SCLC (pointillé bleu) où  $I$  évolue avec une pente de 2 en échelle logarithmique par rapport à la tension appliquée (Figure 35, droite). Dans la zone SCLC, un modèle est ensuite utilisé, généralement par la loi de Mott-Guerney (4) donnant la mobilité de charge ( $\mu$ ).

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

Où  $J$  est la densité de courant ( $I$  par unité de surface),  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon$  la constante diélectrique,  $V$  la tension appliquée et  $L$  l'épaisseur du semi-conducteur.

Le transport de charges est un facteur clé à l'obtention de bons résultats en SL-PhOLED. Les mobilités de trous et d'électrons doivent être équilibrées afin de favoriser la recombinaison des charges au centre de la couche émissive. Ces mobilités sont calculées à l'aide du modèle SCLC afin de déterminer les mobilités des porteurs majoritaires et la concentration des porteurs libres participant à la conduction. L'ensemble des mobilités ont été mesurées afin de dresser une carte précise de l'impact de ce transport sur les performances des SL-PhOLEDs.

#### 2.2.4.1 Mesures du transport de charges des matrices ayant comme accepteur l'oxyde de diphénylphosphine

La fabrication des dispositifs et les mesures SCLC ont été faites par l'équipe du Dr. Emmanuel Jacques à l'IETR à Rennes, partenaire de l'ANR Spiroquest. Les architectures des deux dispositifs réalisés pour chaque matrice sont les suivantes :

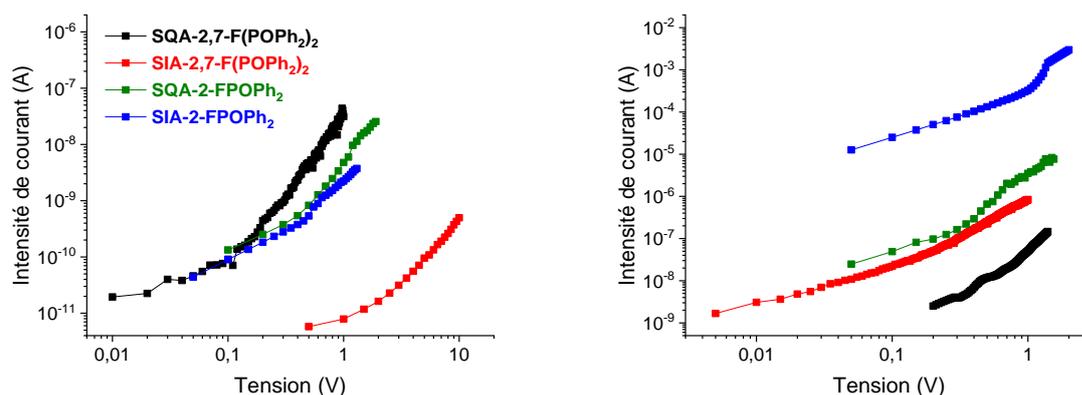
- pour mesurer la mobilité des trous ( $\mu_h^+$ ) : Au/2T-NATA/Matrice/2T-NATA/Au,
- pour mesurer la mobilité des électrons ( $\mu_e^-$ ) : Al/LiF/Matrice/LiF/Al.

Tous les dispositifs SCLC dans ce chapitre ont été fabriqués de la même manière afin d'avoir une comparaison pertinente entre les matrices.

Les mesures de transport de trous et d'électrons ont été réalisées sur **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et les courbes caractéristiques I-V sont représentées sur la Figure 36. Les mobilités de trous et d'électrons de chaque matrice sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9 Résumé des mobilités de trous et d'électrons des quatre matrices.

	<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>
$\mu_e^-$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$9,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-2}$
$\mu_h^+$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-8}$
$\mu_{\max}/\mu_{\min}$	<b>7</b>	<b>2200</b>	<b>283</b>	<b>176471</b>

Figure 36 Courbes caractéristiques I-V des dispositifs SCLC en électrons (gauche) et en trous (droite) des matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (noir), **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (rouge), **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (vert) et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (bleu).

Les mobilités de trous ( $\mu_h^+$ ) sont respectivement de  $1,3 \times 10^{-5}$ ,  $1,1 \times 10^{-4}$ ,  $5,1 \times 10^{-5}$  et  $8,5 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et les mobilités d'électrons ( $\mu_e^-$ ) de  $9,5 \times 10^{-5}$ ,  $5,0 \times 10^{-8}$ ,  $1,8 \times 10^{-7}$  et  $1,5 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Tableau 9). Dans un premier temps, en comparant les mobilités d'électrons pour les matrices possédant le même nombre d'oxydes de phosphine, nous pouvons remarquer qu'il y a trois décades d'écart entre **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et cinq décades d'écart entre **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Cette grande différence entre les composés possédant le même fragment accepteur montre à quel point il est difficile de contrôler le transport de charge uniquement avec le design moléculaire. Nous retrouvons aussi cette différence avec les mobilités de trous. Si la différence est presque nulle pour QA, il y a encore une grande différence pour le donneur IA avec quatre décades d'écart entre **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** montrant encore une fois la très grande difficulté pour contrôler et surtout appréhender le transport de charges.

Cependant, le plus important dans une SL-PhOLED est d'avoir un transport de charge équilibré avec des mobilités de trous et d'électrons très proches pour une même matrice afin de favoriser la recombinaison des charges au centre de la couche émissive et éviter les fuites de charges et leurs piègeages aux électrodes. Nous avons donc calculé le rapport des mobilités au sein de chaque matrice. Plus ce rapport est proche de 1 et plus le transport de charge est équilibré. Les rapports  $\mu_{\max}/\mu_{\min}$  sont respectivement de 7, 2200, 283 et 176471 pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**

et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** apparaît comme le meilleur candidat pour les SL-PhOLEDs avec le transport le plus équilibré. Le rapport de 283 pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** reste un rapport raisonnable et ne devrait pas nuire à la bonne efficacité des dispositifs. En revanche, le rapport qui sépare la mobilité de trous de la mobilité des électrons pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** est trop important et devrait faire chuter les performances.

Ces résultats sont cependant à nuancer. Nous avons, en effet, démontré dans des travaux, menés en parallèle de ceux-ci, que le dopant dans la couche émissive, même avec un faible pourcentage, influe fortement sur les mobilités.<sup>22</sup> En effet, pour la matrice **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**, qui possède le record de performance en vert, nous avons mesuré le transport de trous ( $5,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et d'électrons ( $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de la matrice seule et le rapport de mobilité était très important (>2000). Les mobilités ne paraissaient donc pas assez équilibrées pour obtenir de hautes performances en SL-PhOLED. Ensuite, nous avons pris en compte l'impact du dopant phosphorescent sur les mobilités en mesurant le transport de trous et d'électrons de l'EML directement. Les mobilités de trous ( $7,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et d'électrons ( $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) étaient cette fois-ci beaucoup plus équilibrées avec un rapport de seulement 11.

Le dopant influe donc fortement sur le transport de charges. Il serait donc plus judicieux de mesurer le transport des EMLs directement et non de la matrice seule. Nous avons essayé de réaliser ces mesures sur les molécules présentées ici, mais, malheureusement, la complexité de la mise en place des évaporations entre le laboratoire où nous fabriquons les OLEDs et le laboratoire où sont mesurées les mobilités ne nous a pas permis d'obtenir des résultats exploitables. Cette étude menée sur 8 mois aurait constitué une avance majeure dans le domaine, mais malheureusement certains échantillons ont conduit à des résultats trop difficiles à interpréter de manière rationnelle.

### 2.2.4.2 Étude de l'influence de l'accepteur sur les propriétés de transport

La fabrication des dispositifs SLCL pour **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** est en cours à l'IETR et nous aurons les résultats prochainement. Nous ne pourrons donc pas parler de la mobilité des trous et des électrons pour comparer les performances de ces deux matrices.

### 2.2.5 Résumé des propriétés des matrices hôtes

Nous pouvons maintenant reprendre le cahier des charges des matrices hôtes pour SL-PhOLEDs, vu dans l'introduction :

- Synthèse : toutes les matrices ont été obtenues par une synthèse rapide et efficace avec de bons rendements à l'échelle de plusieurs grammes.

- Propriétés thermiques : les  $T_d$  des matrices sont supérieures à 300 °C, ce qui rend possible la sublimation lors de la fabrication du dispositif. Les  $T_g$  et  $T_c$  sont supérieures à 115 °C induisant une bonne résistance à la surchauffe du dispositif.
- Propriétés électrochimiques : Les matrices avec QA comme donneur ont une HOMO plus haute facilitant l'injection des trous. Pour les accepteurs, le DMB possède la LUMO la plus basse qui facilite l'injection des électrons. Deux fragments  $\text{POPh}_2$  induisent une LUMO plus basse par rapport à un seul.
- Propriétés photophysiques : l' $E_T$  des matrices possédant le fragment  $\text{POPh}_2$  et CAR est supérieure ou égale à l' $E_T$  des dopants phosphorescents RVB. Pour **SPA-2-FDMB**, l' $E_T$  est trop basse et seuls des dopants vert et rouge peuvent être utilisés.
- Propriétés de transport de charges : les mobilités sont plus équilibrées pour les matrices possédant QA en donneur que celles avec IA facilitant la recombinaison des charges au centre de l'EML.

**SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** semblent donc être les matrices les plus prometteuses pour obtenir de hautes performances en SL-PhOLED grâce à un gap électronique étroit et de bonnes propriétés de transports. **SPA-2-FDMB** semble aussi être un bon candidat grâce à son gap électronique très étroit, cependant, nous n'avons pas ses propriétés de transports pour le moment.

### 2.3 Incorporation des matrices dans des SL-PhOLEDs

Les dispositifs SL-PhOLEDs ont été fabriqués à l'École Polytechnique à Palaiseau par Dr. Fabien Lucas et Dr. Denis Tondelier au laboratoire de physiques des interfaces et des couches minces (LPICM). En effet, le projet ANR Spiroquest s'articule entre l'ISCR, l'IETR et le LPICM à l'École Polytechnique. Fabien Lucas était post-doctorant et en charge de la fabrication et la caractérisation des dispositifs. Lors d'un stage de deux semaines, j'ai pu apprendre à fabriquer ces dispositifs ainsi qu'évaluer leurs performances dont certaines sont présentées dans la partie suivante.

Le dispositif utilisé pour toutes les SL-PhOLEDs possède la même d'architecture : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (matrice + p % dopant phosphorescent) (100 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm). ITO/PEDOT:PSS joue le rôle de l'anode et LiF/Al le rôle de la cathode.

La fabrication du dispositif se passe en plusieurs parties. Le substrat de verre avec la couche d'ITO est commercial. Dans un premier temps, des rectangles de 17 par 25 mm sont découpés puis une partie de l'ITO est retiré pour éviter les faux contacts. Les substrats sont ensuite passés sous ozone pendant 15 min avant que la couche de PEDOT:PSS soit appliquée par spin-coating suivi d'un recuit de 15 min à 120 °C. Les substrats sont ensuite placés dans l'évaporateur. L'EML (matrice + p % dopant) est ensuite co-évaporée (100 nm). La dernière étape est l'évaporation de la fine couche de LiF (1,2 nm)

puis de la couche d'Aluminium (100 nm). Systématiquement, trois dispositifs sont préparés en même temps afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les performances sont ensuite mesurées. Comme décrit au début du chapitre, elles sont principalement estimées par six paramètres :

- l'efficacité lumineuse (CE en cd/A),
- l'efficacité énergétique (PE en lm/W),
- l'efficacité quantique externe (EQE en %),
- la tension de seuil ( $V_{ON}$ ),
- la luminance (L en cd/m<sup>2</sup>),
- les coordonnées chromatique CIE (Commission Internationale de l'éclairage).

Pour la suite, nous nous concentrerons principalement sur deux paramètres : l' $EQE_{max}$  et la  $V_{ON}$ . L' $EQE_{max}$  est le paramètre le plus important puisqu'elle détermine le rendement optique de sortie maximale. La  $V_{ON}$  est directement reliée à l'injection des charges dans l'EML.

### 2.3.1 Influence de l'accepteur sur les performances en SL-PhOLEDs

Nous allons commencer par comparer les performances des matrices **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** avec les dopants rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), vert (Ir(ppy)<sub>2</sub>acac) et bleu (FIrPic). Pour rappel, **SPA-2-FDMB** possède une  $E_T$  trop basse ( $E_T=2,59$  eV) pour pouvoir l'utiliser avec le dopant FIrPic ( $E_T=2,72$  eV). Le diagramme énergétique des SL-PhOLEDs est présenté sur la Figure 37 et les performances sont résumées dans le Tableau 10.

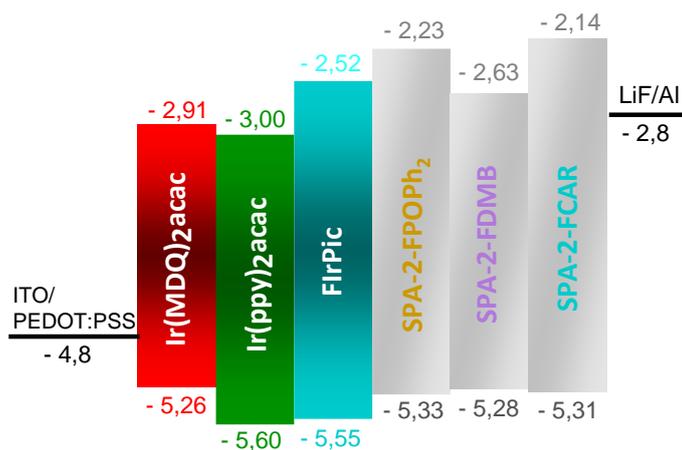


Figure 37 Diagramme énergétique des différents constituants d'EML dans les SL-PhOLEDs. Les HOMO (bas) et LUMO (haut) sont données en eV.

Tableau 10 Résumé des performances de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** en RVB.

	p (%)	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>		max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac</b>										
<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	3,2	2,6	3,2	1,1	<b>4,5</b> <b>(0,04)</b>	5,5 (0,04)	3,5 (0,04)	151 (220)	0,63 ; 0,37
<b>SPA-2-FDMB</b>	10	3,6	1,8	2,6	1,1	<b>2,1</b> <b>(3,5)</b>	2,9 (3,5)	1,5 (3,5)	5490 (460)	0,65 ; 0,35
<b>SPA-2-FCAR</b>	10	2,2	2,8	1,8	0,9	<b>4,1</b> <b>(50)</b>	2,7 (50)	1,0 (50)	5429 (240)	0,65 ; 0,35
				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>		max à J (mA.cm <sup>-2</sup> )				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Ir(ppy)<sub>2</sub>acac*</b>										
<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	2,7	7,5	25,6	13,4	<b>10,4</b> <b>(0,02)</b>	35,6 (0,02)	32,9 (0,02)	15490 (90)	0,31 ; 0,63
<b>SPA-2-FDMB</b>	10	2,8	3,7	11,7	5,2	<b>4,5</b> <b>(1,17)</b>	14,3 (1,17)	8,9 (1,17)	16670 (210)	0,39 ; 0,58
<b>SPA-2-FCAR</b>	10	4,4	0,6	2,3	0,6	<b>0,9</b> <b>(0,11)</b>	3,7 (0,11)	1,9 (0,11)	763 (80)	0,32 ; 0,64
				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>		max à J (mA.cm <sup>-2</sup> )				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>FlrPic</b>										
<b>SPA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	2,8	8,0	16,2	6,3	<b>8,6</b> <b>(0,24)</b>	17,3 (0,24)	10,5 (0,24)	9578 (100)	0,15 ; 0,37
<b>SPA-2-FCAR</b>	10	8,0	0,1	0,1	0,2	<b>2,3</b> <b>(50)</b>	0,2 (50)	0,1 (50)	1020 (90)	0,17 ; 0,40

\* **Ir(ppy)<sub>3</sub>** pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**

Commençons par les dispositifs dopés avec Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac. L'EQE<sub>max</sub> est respectivement de 4,5, 2,1 et 4,1 % pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** avec des luminances maximales de 151, 5490 et 5429 cd.m<sup>-2</sup> à haute densité de courant montrant une bonne stabilité de l'OLED. **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possède donc la meilleure EQE<sub>max</sub> en adéquation avec des mobilités de charges plus équilibrées. Cependant, les performances restent en dessous d'**EBBPC** (EQE<sub>max</sub> = 10,1 %, cf page 26). Les V<sub>ON</sub> sont de respectivement 3,2, 3,6 et 2,2 V pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** et sont bien plus basses que celle de **EBBPC** (V<sub>ON</sub> = 7,7 V). Cela signifie qu'il y a une meilleure injection des charges dans les dispositifs incorporant nos matrices, liées à un meilleur alignement des niveaux HOMO et LUMO avec le niveau de Fermi des électrodes.

Pour le dopant vert, les mesures ont été réalisées avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub> pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (travaux effectués avant mon arrivée) et l'Ir(ppy)<sub>2</sub>acac pour **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**. Les mesures pour **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ont été réalisées bien avant que notre équipe utilise le dopant Ir(ppy)<sub>2</sub>acac, c'est pour cela que nous ne pouvons pas faire la comparaison avec le même dopant phosphorescent. Cependant, nous pouvons constater que les EQE<sub>max</sub> sont très faibles pour **SPA-2-FDMB** (4,5 %) et **SPA-2-FCAR** (0,9 %) par rapport aux meilleures performances dans la littérature (**SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** : EQE = 22,7 %).

Les mesures de transport de charges pourraient nous aider à mieux comprendre ces faibles performances obtenues.

Enfin, avec le dopant bleu FlrPic, les  $EQE_{max}$  de **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FCAR** sont respectivement de 8,6 et 2,3 % montrant encore une fois les bien meilleures performances de la matrice à base d'oxydes de phosphine.

En conclusion, les performances de **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** sont très faibles en RVB probablement à cause de mauvaises propriétés de transport de charges. Nous avons donc décidé d'utiliser un nouveau dopant phosphorescent PO-01 qui émet dans le jaune-orange (CIE  $x = 0,51$  et  $y = 0,49$ ) en espérant que les interactions matrice dopant améliore le transport de charge dans l'EML (Figure 39). Dans la littérature très peu d'exemples existent dans cette gamme de couleurs, il est donc intéressant de continuer à développer les performances.

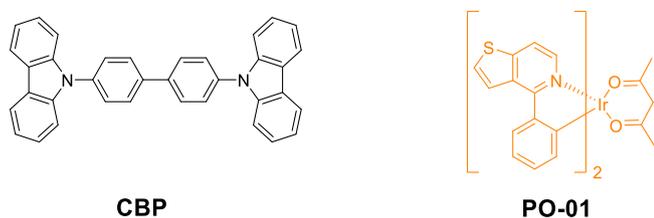


Figure 38 Structures de **CBP** et **PO-01**.

La meilleure performance dans la littérature a été obtenue avec la matrice **CBP** avec l'émetteur PO-01 (Figure 38) dopé à 8 %. Les auteurs ont rapporté une efficacité lumineuse de 16,34 cd/A avec le dispositif suivant : ITO/MoO<sub>3</sub>(1,5 nm)/EML(100 nm)/liq(1 nm)/Al.<sup>34</sup> Aucune  $EQE_{max}$  n'a été publiée.

Nous avons donc incorporé les deux matrices **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** avec le dopant PO-01 dans une SL-PhOLED. Le diagramme énergétique des dispositifs et le diagramme chromatique montrant les coordonnées CIE de PO-01 sont représentés sur la Figure 39. Les meilleures performances ont été obtenues avec un taux de dopage de 10 % et sont résumées sur le Tableau 11.

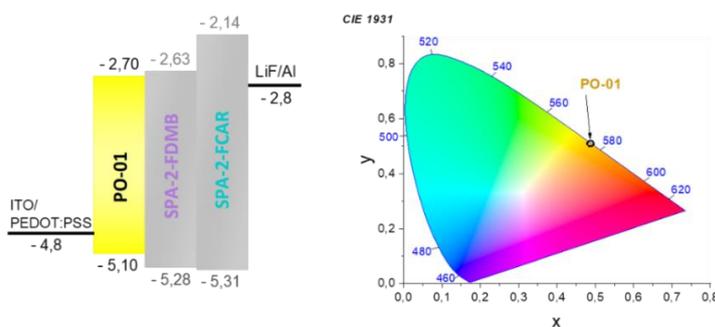


Figure 39 Diagramme énergétique des différents constituants d'EML dans les SL-PhOLEDs jaunes (gauche). Diagramme CIE avec les coordonnées de PO-01 (droite).

Tableau 11 Résumé des performances des SL-PhOLEDs à base de **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** avec le dopant PO-01.

	p (%)	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>					Max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>PO-01</b>										
<b>SPA-2-FDMB</b>	10	2,6	7,9	24,3	9,0	<b>8,1</b> <b>(4,2)</b>	24,9 (4,2)	10,6 (4,2)	21610 (150)	0,49 ; 0,51
<b>SPA-2-FCAR</b>	10	7,3	0,7	2,3	0,6	<b>0,7</b> <b>(10)</b>	2,3 (10)	0,6 (10)	552 (100)	0,49 ; 0,51

Premièrement, l'EQE<sub>max</sub> est de 0,7 % pour **SPA-2-FCAR** et donc très faible. La V<sub>ON</sub> est de 7,3 V. Cette valeur est extrêmement élevée, l'injection des charges semble être très mauvaise, à cause d'un gap important. Au bilan, la matrice **SPA-2-FCAR** a conduit à des performances faibles en RVB et jaune avec des EQE<sub>max</sub> inférieures à 5 %. Le grand gap et les probables mauvaises propriétés de transports ne favorisent pas l'obtention de hautes performances pour cette matrice.

En revanche, pour **SPA-2-FDMB**, l'EQE<sub>max</sub> avec PO-01 est de 8,1 % avec un V<sub>ON</sub> faible de 2,6 V montrant une bonne injection des charges dans le dispositif du fait d'un niveau de la LUMO plus proche du niveau de Fermi de LiF/Al. La CE<sub>max</sub> est de 24,9 cd/A, dépassant ainsi le précédent record en jaune de la littérature (**CBP** : CE<sub>max</sub> de 16,34 cd/A). De plus, d'après la Figure 40, les performances ne chutent pas à haute densité de courant avec une CE supérieure à 20 cd/A. De plus, le roll-off, qui correspond à l'EQE en fonction de la luminance, montre une EQE stable à 8 % (Figure 40). Ces performances montrent la très bonne stabilité du dispositif. Il serait aussi intéressant d'étudier le transport de charges dans l'EML pour voir l'influence de PO-01 sur celui-ci et comprendre cette haute performance avec le dopant jaune, ce qui n'est pas le cas avec les dopants rouge et vert.

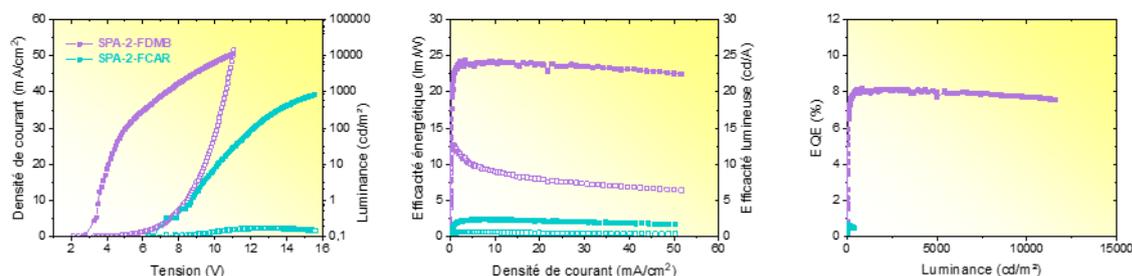


Figure 40 Gauche, Performances: densité de courant et luminance en fonction de la tension. Milieu, efficacité lumineuse et de courant en fonction de la densité de courant. Droite, roll-off EQE en fonction de la luminance pour **SPA-2-FDMB** (violet) et **SPA-2-FCAR** (bleu).

En conclusion, nous avons vu que la différence d'accepteur a un très fort impact sur les performances en SL-PhOLEDs et très peu sont rapportés dans la littérature (autre que POPh<sub>2</sub>). Pour **SPA-2-FCAR**, les probables mauvaises propriétés de transport et le mauvais alignement de la LUMO

empêchent d'obtenir de hautes performances en RVB et en jaune. Cependant, si les  $E_{QE_{max}}$  pour **SPA-2-FDMB** en rouge et vert sont relativement faibles par rapport aux meilleures performances dans la littérature, l' $E_{QE_{max}}$  avec le dopant PO-01 est de 8,1 % et représente aujourd'hui la plus haute performance de la littérature en SL-PhOLED avec ce dopant. Les matrices avec l'accepteur  $POPh_2$  restent cependant les matrices les plus performantes en RVB, car elles possèdent une haute  $E_T$  et un niveau de la LUMO aligné avec la cathode. Nous allons donc maintenant nous concentrer sur les matrices avec les oxydes de phosphines et voir l'influence du donneur et du nombre d'accepteurs sur les performances en SL-PhOLED.

### 2.3.2 Influence du donneur et du nombre d'oxydes de phosphine sur les performances en SL-PhOLEDs RVB

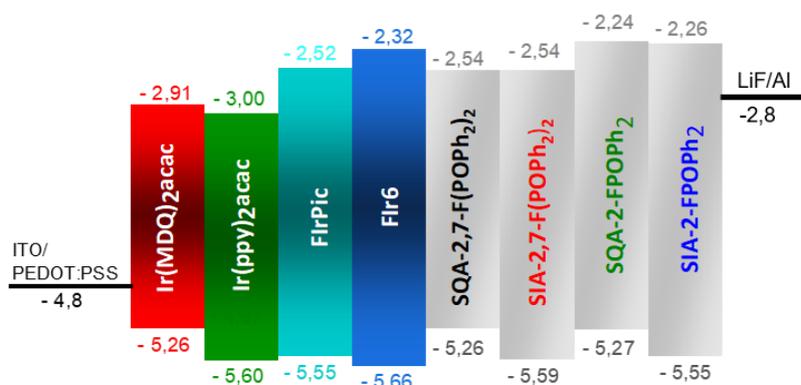


Figure 41 Diagramme énergétique des différents constituants d'EML dans les SL-PhOLEDs. Les HOMO (bas) et LUMO (haut) sont données en eV.

Les quatre matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ont été intégrées dans des dispositifs SL-PhOLEDs RVB. Nous allons, dans un premier temps, nous intéresser aux performances de ces matrices avec 10 % de dopant phosphorescent dans l'EML. Les quatre émetteurs phosphorescents utilisés sont Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (rouge), Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (vert), FlrPic (bleu) et Flr6 (bleu). Le diagramme énergétique des dispositifs est représenté sur la Figure 41 et les performances des SL-PhOLEDs sont rassemblées dans le Tableau 2. Comme dans la partie précédente, nous nous baserons essentiellement sur les  $E_{QE_{max}}$  et les  $V_{ON}$ .

Les propriétés électroniques et de transport de charges n'étant pas optimales pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, seules deux incorporations dans des SL-PhOLEDs ont été faites avec les dopants vert Ir(ppy)<sub>2</sub>acac et bleu (Flr6). Notons que **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** a été publié grâce à un autre travail mené avec l'équipe du Dr. Jérôme Cornil à Mons.<sup>35</sup>

Tableau 12 Performances des SL-PhOLEDs incorporant **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** en matrice hôte et Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (rouge), Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (vert), FlrPic (bleu) et Flr6 (bleu) comme émetteur phosphorescent.

	p (%)	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>					max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac</b>										
<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	2,5	4,6	5,3	1,8	<b>5,6</b> <b>(0,1)</b>	6,4 (0,1)	5,2 (0,1)	8401 (300)	0,64 ; 0,35
<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	3,5	7,8	7,5	2,0	<b>8,0</b> <b>(21,0)</b>	7,7 (21,0)	1,9 (21,0)	6410 (120)	0,63 ; 0,37
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	4,0	2,1	2,8	0,8	<b>3,8</b> <b>(0,1)</b>	5,0 (0,1)	3,2 (0,1)	3380 (230)	0,64 ; 0,34
<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>					max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Ir(ppy)<sub>2</sub>acac</b>										
<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	2,5	7,3	20,2	8,9	<b>8,9</b> <b>(52)</b>	24,6 (52)	8,3 (52)	23540 (200)	0,35 ; 0,62
<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	2,8	4,4	9,8	4,6	<b>6,9</b> <b>(51,5)</b>	15,3 (51,5)	5,4 (51,5)	13920 (120)	0,34 ; 0,62
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	2,5	13,8	49,3	19,8	<b>19,3</b> <b>(0,01)</b>	68,9 (0,01)	56,9 (0,01)	33280 (120)	0,33 ; 0,63
<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	2,9	11,2	40,7	14,2	<b>12,9</b> <b>(0,1)</b>	48,1 (0,1)	30,2 (0,1)	28120 (130)	0,34 ; 0,62
	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>					max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>FlrPic</b>										
<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	2,8	9,7	20,6	9,9	<b>10,0</b> <b>(14)</b>	21,1 (14)	9,6 (14)	4975 (50)	0,16 ; 0,40
<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	3,5	5,2	7,3	2,9	<b>7,3</b> <b>(38,2)</b>	10,3 (38,2)	3,5 (38,2)	1943 (40)	0,16 ; 0,40
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	4,6	3,4	7,3	2,1	<b>7,5</b> <b>(0,1)</b>	16,1 (0,1)	9,0 (0,1)	1949 (60)	0,15 ; 0,37
<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>					max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Flr6</b>										
<b>SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	2,6	5,9	13,6	6,9	<b>6,2</b> <b>(0,3)</b>	14,4 (0,3)	14,6 (0,3)	3622 (60)	0,17 ; 0,36
<b>SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	10	3,1	2,3	2,3	1,1	<b>5,0</b> <b>(50,1)</b>	5,1 (50,1)	1,9 (50,1)	2182 (50)	0,21 ; 0,40
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	2,9	7,1	15,1	6,6	<b>7,4</b> <b>(0,1)</b>	15,7 (0,1)	13,0 (0,1)	3759 (50)	0,16 ; 0,31
<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	3,3	2,2	4,8	1,5	<b>2,3</b> <b>(21)</b>	4,9 (21)	1,5 (21)	1786 (280)	0,21 ; 0,40

/ : non mesuré

Commençons par comparer les performances des matrices avec le dopant rouge Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac. **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possèdent des EQE<sub>max</sub> de respectivement 5,6, 8,0 et 3,8 %. Contrairement à ce que nous pouvions penser aux vues des propriétés de transport de charges, la meilleure performance est obtenue avec le donneur IA. La V<sub>ON</sub> est cependant inférieure

pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (2,5 V) par rapport à **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (3,5 V) du fait d'un meilleur alignement de la HOMO (5,26 vs 5,59 eV) avec le niveau de Fermi de ITO/PEDOT:PSS (-4,8 eV). De même avec **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** où la  $V_{ON}$  est supérieure (4,0 V) à **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** à cause de la LUMO (-2,54 vs -2,26 eV) qui est moins bien alignée avec le niveau de Fermi de LiF/Al (-2,8 eV). Il faut quand même noter que l'injection des charges a lieu directement dans le dopant et non dans la matrice. Le transfert d'excitons entre les deux matériaux a donc lieu à de plus hautes densités de courant. Une perte d'excitons due à ce phénomène peut expliquer les  $EQE_{max}$  relativement moyennes (<8 %) de nos matrices avec le dopant rouge par rapport aux dopants bleus et verts. Les meilleures performances dans la littérature sont obtenues avec la matrice **EBPPC**<sup>18</sup> à 10,1 % bien plus faible que les meilleures avec les dopants verts (**SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**) à 22,7 %<sup>22</sup> et dopants bleus (**POAPF**) à 20,1 %.<sup>20</sup> Des progrès sont donc très attendus dans le domaine des SL-PhOLEDs rouges.

Avec l'Ir(ppy)<sub>2</sub>acac, les  $EQE_{max}$  sont respectivement de 8,9, 6,9, 19,3 et 12,9 % pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Les  $V_{ON}$  sont légèrement inférieures pour les matrices QA (2,5 V) par rapport aux IA (2,8 et 2,9 V) grâce à un meilleur alignement de la HOMO facilitant l'injection des charges.

La performance de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** avec une  $EQE_{max}$  de 19,3 % est très proche de celle de **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** ( $EQE_{max}$  = 22,7 %), la meilleure matrice de la littérature. Les performances sont même meilleures à une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup> avec une EQE de 13,8 % (vs 11,9 %). Cette matrice fait donc partie des meilleures matrices de la littérature pour SL-PhOLED montrant l'efficacité du donneur QA et du design moléculaire *D-spiro-A*.

Pour les autres matrices, nous pouvons remarquer que les performances sont bien supérieures pour les matrices avec un seul oxyde de phosphine à celles obtenues avec deux oxydes de phosphines alors que les rapports de mobilité sont en faveur des composés avec deux oxydes de phosphines ( $\mu_{max}/\mu_{min}$  = 7 pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** vs  $\mu_{max}/\mu_{min}$  = 283 pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et  $\mu_{max}/\mu_{min}$  = 2200 pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** vs  $\mu_{max}/\mu_{min}$  = 176471 pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**). Nous ne savons pas réellement pourquoi nous observons cette différence de performance. Cependant, nous avons déjà observé ce résultat pour les matrices avec le donneur QPTZ ( $EQE_{max}$  = 22,7 % pour **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** vs  $EQE_{max}$  = 11,3 % pour **SQPTZ-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**).<sup>22-23</sup> La première hypothèse concerne l'arrangement dans la couche émissive de la matrice avec le dopant. Un seul oxyde de phosphine induirait une meilleure organisation des molécules par rapport à deux oxydes de phosphine. Des études AFM seraient nécessaires. Il faudrait ensuite regarder dans un second temps l'effet du dopant sur le transport de charges dans l'EML pour voir si le rapport de mobilité devient plus équilibré pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** que **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**. Nous avons essayé de réaliser ces études, mais aucun résultat exploitable n'a été obtenu.

Ensuite, les performances avec FlrPic ont été mesurées respectivement à 10,0, 7,3 et 7,5 % pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Le meilleur équilibre des charges de **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** induit une meilleure recombinaison des charges au centre de l'EML et peut expliquer cette EQE<sub>max</sub> plus élevée. De plus, **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** est la matrice qui a le gap électronique le plus étroit conduisant à un meilleur alignement des orbitales frontières avec les niveaux de Fermi des électrodes. C'est pour ces raisons que la V<sub>ON</sub> est bien plus basse pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (2,8 V) que pour **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (3,5 V) et **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (4,6 V) montrant une meilleure injection des charges. Les performances sont néanmoins assez loin des meilleures de la littérature avec le dopant FlrPic (EQE<sub>max</sub> = 20,3 %).<sup>20</sup>

Enfin, nous avons incorporé les quatre matrices avec le dopant Flr6. Les EQE<sub>max</sub> sont respectivement de 6,2, 5,0, 7,4 et 2,3 % pour **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. La performance est faible pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** à cause d'un mauvais équilibre des charges et d'un moins bon alignement des orbitales frontières avec le niveau de Fermi des électrodes donnant la V<sub>ON</sub> la plus haute à 3,3 V. L'E<sub>T</sub> de Flr6 étant la même que les matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** (E<sub>T</sub> = 2,76 eV), le transfert des électrons de la matrice au dopant phosphorescent n'est pas optimal et des phénomènes de transfert d'excitons inversé peuvent se produire réduisant de fait les performances. Il faut donc une E<sub>T</sub> plus élevée pour éviter ce phénomène. C'est en partie pour ces raisons que **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** possède la meilleure EQE<sub>max</sub> à 7,4 %. Avec ce résultat, nous sommes très proches des meilleures performances de la littérature avec ce dopant (réalisées avec la matrice **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** avec une EQE<sub>max</sub> de 9,1 %). Nous avons donc décidé d'optimiser ce dispositif afin d'augmenter les performances pour dépasser les 10 % avec le dopant bleu Flr6. Cette optimisation est présentée dans la partie suivante.

Pour optimiser les dispositifs, nous pouvons ajuster principalement deux paramètres : l'épaisseur de l'EML et le taux de dopage (p) du dopant dans l'EML. Il serait aussi possible de modifier les électrodes, mais ce n'est pas l'objet de nos travaux. En ce qui concerne l'épaisseur de l'EML, des expériences ont déjà été réalisées dans notre équipe et ont montré qu'une épaisseur de 100 nm est la plus efficace.<sup>22</sup> Nous avons donc décidé de modifier seulement le taux de dopage en le modifiant de 5 à 20 % par pas de 5 pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Deux dernières mesures à 18 et 22 % de dopant dans l'EML ont été réalisées. Enfin, nous avons incorporé **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** avec le même taux de dopage que la meilleure performance obtenue par **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** pour comparer leurs performances. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 Performances en SL-PhOLED de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** avec le dopant Fir6.

	p (%)	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	à 10 mA.cm <sup>-2</sup>				Coordonnées CIE (x ; y)
						EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	L (cd/m <sup>2</sup> )	
						max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				à 10 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Fir6</b>										
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	5	3,4	3,1	1,9	1,1	<b>8,3</b> <b>(50)</b>	5,0 (50)	2,3 (50)	3810 (80)	0,15 ; 0,30
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	10	3,0	8,5	16,2	7,6	<b>8.6</b> <b>(4,9)</b>	16,4 (4,9)	8,8 (4,9)	5818 (70)	0,16 ; 0,32
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	15	3,1	8,7	15,0	7,3	<b>8,9</b> <b>(15)</b>	15,4 (15)	7,2 (15)	4704 (60)	0,15 ; 0,31
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	20	3,7	9,2	15,2	7,2	<b>10,1</b> <b>(30)</b>	16,6 (30)	6,9 (30)	6708 (90)	0,16 ; 0,34
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	22	3,6	8,7	14,7	6,2	<b>9,8</b> <b>(27)</b>	16,5 (27)	6,1 (27)	6922 (80)	0,16 ; 0,35
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	18	3,1	7,9	15,8	6,9	<b>10.2</b> <b>(0.01)</b>	20.5 (0.01)	18.9 (0.01)	7234 (80)	0,17 ; 0,35
<b>SIA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	18	6,1	2,9	6,0	1,8	<b>3.0</b> <b>(27.1)</b>	6.3 (27.1)	1.8 (27.1)	1973 (70)	0,21 ; 0,40

Nous pouvons déjà constater, pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, qu'en augmentant le taux de dopage de Fir6 dans l'EML de 5 à 20 % par pas de 5, nous observons une augmentation de l'EQE<sub>max</sub> de 8,3 à 10,1 %. Nous avons donc fait un test à 22 % de taux de dopage pour voir si nous pouvions encore améliorer les performances. Cependant, l'EQE<sub>max</sub> est légèrement plus faible à 9,8 %. En effet, plus le taux de dopage augmente, plus il y a une accumulation de molécules à l'état excité qui crée une baisse des performances par annihilations triplet/triplet.<sup>7, 36-40</sup>

Un dernier taux de dopage a été testé à 18 %. L'EQE<sub>max</sub> mesurée est légèrement supérieure à 10,2 % et représente l'EQE la plus haute obtenue de la littérature. Cette bonne performance est due à un transport de charge assez équilibré de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** qui conduit à une meilleure recombinaison des charges au centre de l'EML.

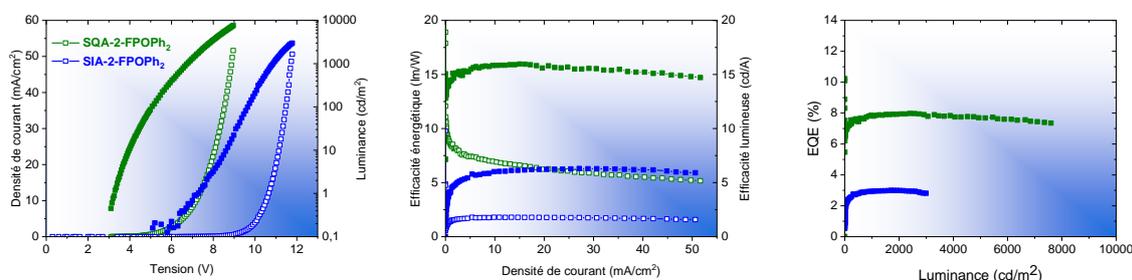


Figure 42 Gauche, Performances: densité de courant et luminance en fonction de la tension. Milieu, efficacité lumineuse et de courant en fonction de la densité de courant; droite, roll-off EQE en fonction de la luminance pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (vert) et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** (bleu) avec le dopant Fir6.

Nous avons ensuite comparé, dans les mêmes conditions, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Comme observé précédemment avec un taux de dopage de 10 %, les performances à 18 % sont faibles pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** avec une EQE<sub>max</sub> seulement de 3,0 % et une V<sub>ON</sub> élevée de 6,1 V (vs 3,1 V pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**). Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences. La première est le transport de charges qui est beaucoup plus équilibré entre les trous et les électrons pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ( $\mu_{\text{max}}/\mu_{\text{min}} = 283$  vs  $\mu_{\text{max}}/\mu_{\text{min}} = 176471$  pour **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**). La recombinaison des charges au centre de l'EML est donc meilleure pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. La deuxième raison concerne les propriétés morphologiques. Pour cela, nous avons réalisé des études par AFM de l'architecture du dispositif : ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (100 nm) (Figure 43). La rugosité est bien inférieure pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ( $R_q = 1,12$  nm) par rapport à **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ( $R_q = 2,67$  nm). L'organisation de la couche mince a un impact majeur sur la recombinaison entre les trous et les électrons en raison du piégeage des porteurs induit par les défauts structuraux. La matrice **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** semble favoriser la meilleure organisation structurale. Ainsi, les études de transport de charge et AFM corrélient les performances les plus élevées mesurées pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** par rapport à **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**.

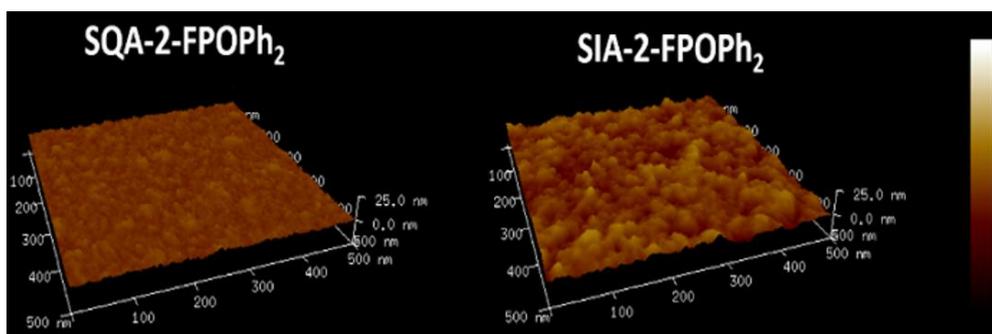


Figure 43 Images AFM de l'EML avec les matrices **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et le dopant Flr6.

Le roll-off, montre l'efficacité des PhOLEDs à haute densité de courant et haute luminance. Il est présenté sur la Figure 42C et montre la bonne stabilité du dispositif à haute luminance et donc haute densité de courant, ce qui est un point important pour une OLED.

L'EQE<sub>max</sub> mesurée avec **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et le dopant Flr6 à 10,2 % représente aujourd'hui la meilleure performance en SL-PhOLED avec ce dopant et montre encore une fois l'efficacité du design moléculaire des matrices D-*spiro*-A qui réunit toutes les propriétés nécessaires à l'obtention de hautes performances.

2.3.3 Fabrication et caractérisation de SL-PhOLEDs émettrices de lumière blanche

Nous nous sommes ensuite intéressés aux SL-PhOLEDs émettrices de lumière blanche pour l'éclairage. L'ADEME prévoit dans un rapport, de 2016, une diminution de l'énergie pour l'éclairage de -45 % dans nos logements pour 2050 et l'OLED fait partie des technologies pour l'éclairage basse consommation.<sup>41</sup> Pour faire de l'éclairage OLED, il est primordial de réaliser des OLEDs qui émettent dans la zone blanche du spectre chromatique de la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) (Figure 44). Notre objectif est donc de fabriquer des SL-PhOLEDs blanches afin d'en faire des acteurs efficaces de la transition écologique. Pour réaliser des SL-PhOLEDs blanches, il faut évaporer trois matériaux : la matrice et deux dopants phosphorescents. Nous avons choisi d'utiliser un dopant bleu (FlrPic) et un dopant jaune-orange (PO-01). Ces deux dopants sont souvent utilisés pour la conception de PhOLED blanche.<sup>26, 28, 42-43</sup> Un seul exemple existe dans la littérature en SL-PhOLED blanche et les meilleures performances ont été obtenues avec la matrice **POAPF** avec un  $CE_{max}$  de 31,4 cd/A, une  $PE_{max}$  de 21,9 lm/W et des coordonnées chromatiques CIE de 0,36 ; 0,43.<sup>26</sup> De notre côté, nous avons choisi d'utiliser la matrice **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** pour ses hautes performances obtenues en RVB. Le diagramme énergétique de la SL-PhOLED est représenté sur la Figure 44.

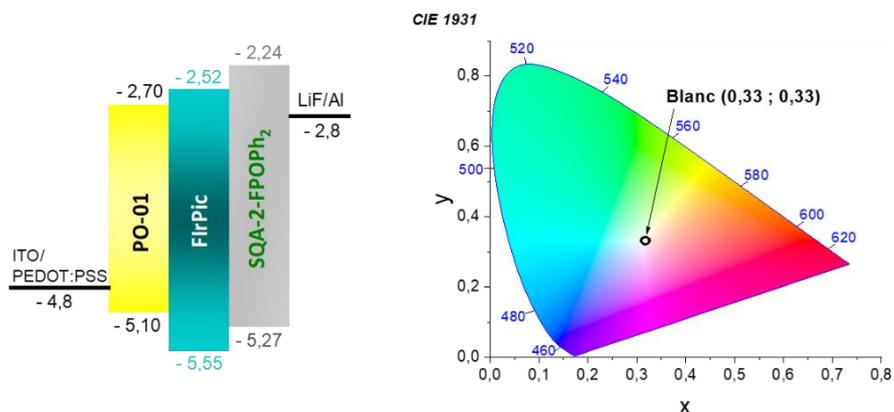


Figure 44 Diagramme énergétique des différents constituants d'EML dans les SL-PhOLEDs blanches (gauche). Diagramme CIE avec les coordonnées optimales pour l'émission blanche (droite).

L'objectif dans cette partie est d'obtenir une SL-PhOLED blanche performante, nous allons donc nous concentrer pour la performance sur l' $EQE_{max}$  et, pour le blanc, sur les coordonnées chromatiques CIE. La première expérience réalisée a été faite avec une EML de 100 nm de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** dopé à 16 % de FlrPic et 4 % de PO-01. Les trois matériaux ont été évaporés en même temps. Malheureusement, malgré le faible taux de dopage de PO-01, nous observons seulement l'émission de celui-ci sur le spectre d'électroluminescence (Figure 45) avec des coordonnées CIE de 0,49 ; 0,51. Ce résultat est probablement dû à un transfert  $T_1/T_1$  favorisé vers l'état triplet de PO-01 plus bas en énergie que celui de FlrPic. Nous avons donc décidé de réduire la proportion de PO-01 en

diminuant le taux de dopage à 1 % et en augmentant le taux de dopage de FlrPic à 18 % afin de ne plus observer ce phénomène. Cette fois-ci, nous pouvons voir l'émission du FlrPic sur le spectre d'électroluminescence, mais avec encore une grande contribution de PO-01 (Figure 45). Les coordonnées CIE sont à 0,45 ; 0,52. Malgré ces résultats, il est important de noter que les performances dans les deux cas sont très élevées avec des  $EQE_{max}$  de 17,5 % pour l'expérience 1 et 18,0 % pour l'expérience 2. Ces très hautes performances nous ont donc poussés à étudier encore plus en détail ces systèmes.

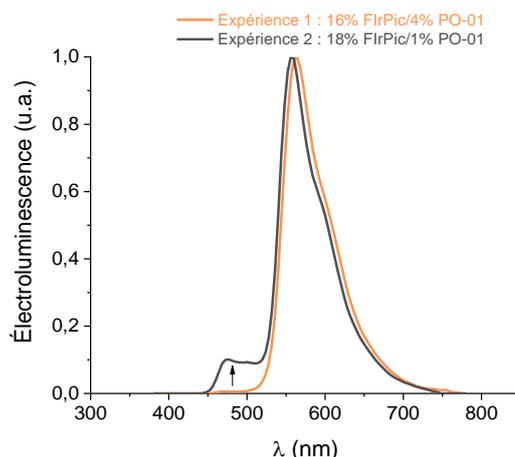


Figure 45 Spectre d'électroluminescence des deux différents dispositifs testés.

Lors de la fabrication du dispositif, il est difficile de maîtriser un taux de dopage très faible du dopant phosphorescent, car les évaporateurs ne sont pas automatisés et que nous devons contrôler le taux de dopage en jouant sur les températures de chaque composé manuellement. De plus, nous ne pouvons pas mettre trop de FlrPic, car nous observerions probablement une chute des performances due à une trop forte concentration d'émetteurs phosphorescents.

Nous avons donc adopté une autre stratégie pour obtenir du blanc. Celle-ci repose sur l'évaporation de deux couches émissives de 50 nm chacune, une comportant le dopant bleu et une le dopant jaune. Nous avons réalisé deux dispositifs différents : pour le premier, la couche comportant PO-01 est évaporée en premier et pour le deuxième, c'est la couche comportant FlrPic qui est évaporée en premier (Figure 46). Les performances sont résumées dans le Tableau 14.

Tableau 14 Résumé des performances avec **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et les dopants FirPic et PO-01 pour des SL-PhOLEDs blanches.

	p (%)	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	L (cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
			à 10 mA.cm <sup>-2</sup>			max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))			à 10 mA.cm <sup>-2</sup>	
<b>FirPic/PO-01 Tri évaporation</b>										
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>16</b> <b>4</b>	2,9	8,9	34,3	1,1	<b>17,5</b> <b>(0,02)</b>	56,1 (0,02)	34,2 (0,02)	29700 (140)	0,49 ; 0,51
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>18</b> <b>1</b>	2,7	11,2	34,9	10,1	<b>18,0</b> <b>(0,01)</b>	55,9 (0,01)	36,6 (0,01)	22400 (140)	0,45 ; 0,52
			à 10 mA.cm <sup>-2</sup>			max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))			à 10 mA.cm <sup>-2</sup>	
<b>FirPic/PO-01 double EML</b>										
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>13 (2)*</b> <b>2 (1)</b>	2,8	9,5	27,1	7,8	<b>17,8</b> <b>(0,01)</b>	50,9 (0,01)	41,6 (0,01)	17500 (130)	0,43 ; 0,47
<b>SQA-2-FPOPh<sub>2</sub></b>	<b>13 (1)*</b> <b>2 (2)</b>	2,8	16,0	45,4	17,6	<b>24,4</b> <b>(0,01)</b>	69,1 (0,01)	57,1 (0,01)	26300 (130)	0,40 ; 0,48

\* Ordre d'évaporation

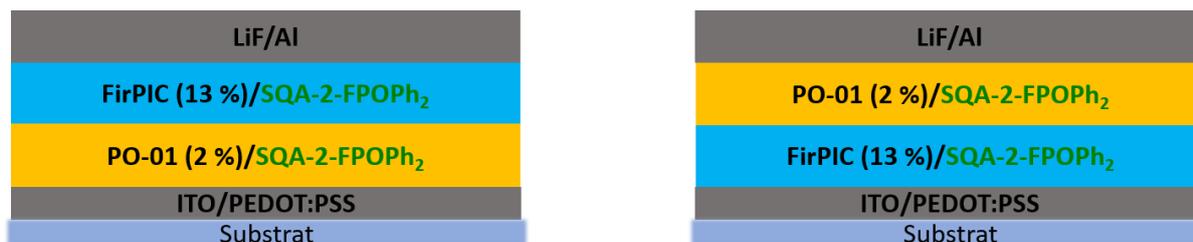


Figure 46 Schéma des dispositifs PhOLEDs avec deux EMLs différentes.

Nous avons choisi un taux de dopage à 13 % pour la couche avec FirPic et 2 % pour la couche avec PO-01. Dans le premier cas, PO-01 a été évaporé en premier et l'EQE<sub>max</sub> est de 17,8 % avec des coordonnées chromatiques de 0,43 ; 0,47. La performance est haute, mais l'émission n'est toujours pas dans le blanc avec toujours une forte contribution de PO-01 sur le spectre d'électroluminescence (Figure 47D). Nous avons ensuite inversé l'ordre des couches émissives avec l'évaporation de FirPic en premier pour voir l'effet de l'injection des charges sur les performances. L'EQE<sub>max</sub> est très élevée à 24,4 % et les coordonnées CIE sont de 0,40 ; 0,48. L'émission n'est cependant toujours pas dans le blanc, mais nous sommes dans une zone dite de « lumière chaude » qui peut être utilisée pour l'éclairage. Cette performance est encore une fois très élevée et montre une très bonne stabilité à haute densité de courant avec une EQE stable à environ 16 % (Figure 47C). Ces résultats montrent le potentiel des matrices avec le donneur QA.

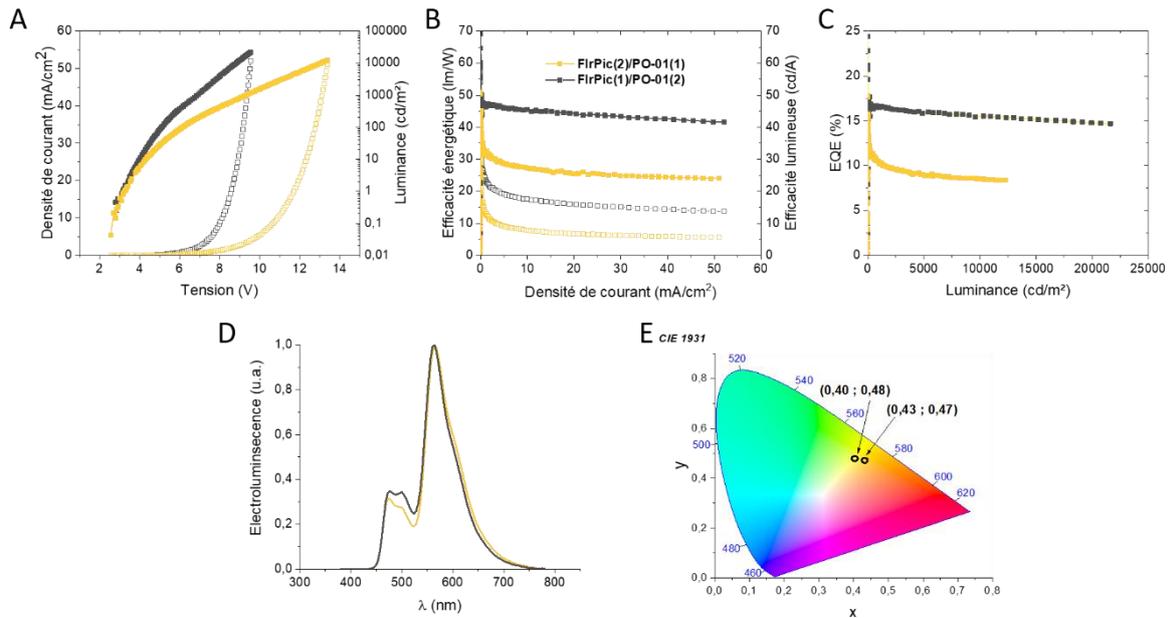


Figure 47 A) Performances: Densité de courant et luminance en fonction de la tension B) Efficacité lumineuse et de courant en fonction de la densité de courant; C) Roll-off EQE en fonction de la luminance. D) Spectres d'électroluminescence normalisés. E) Coordonnées chromatiques CIE des deux expériences doubles EML avec SQA-2-FPOP<sub>h2</sub> en tant que matrice hôte.

Ces mesures ont été réalisées à la fin de ma thèse (publié en 2023)<sup>44</sup> et nous n'avons pas pu continuer à optimiser les dispositifs pour obtenir une émission blanche. Au vu des premiers résultats prometteurs, il est important de trouver le bon taux de dopage pour obtenir cette émission blanche recherchée avec des coordonnées CIE proches de 0,33 ; 0,33. Plusieurs stratégies pourraient être adoptées. La première consiste à augmenter le taux de dopage de FirPic jusqu'à 20-25 % et de réduire à 1 % le taux de dopage de PO-01. Si les résultats ne sont pas concluants, il faudra alors jouer sur l'épaisseur de la couche. Une plus grande épaisseur des couches contenant FirPic par rapport à la couche contenant PO-01 pourrait conduire aux résultats souhaités avec une émission blanche. Ce travail d'optimisation des dispositifs devrait être réalisé plus tard au LPICM à l'École Polytechnique. Une fois les conditions d'optimisation déterminées, il sera alors intéressant d'utiliser nos meilleures matrices hôtes pour SL-PhOLED dans ces dispositifs pour mesurer leurs performances.

### 3 Conclusion

En conclusion, six nouvelles matrices hôtes D-*spiro*-A (**SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR**) ont été obtenues grâce à des synthèses rapides et efficaces ne nécessitant pas de réactions catalysées au palladium. Ainsi, leur incorporation dans des SL-PhOLEDs est facile. Nous avons étudié l'influence du donneur (QA ou IA), le nombre d'oxydes de phosphines (un ou deux) et la nature de l'accepteur (POPh<sub>2</sub>, DMB ou CAR) sur les propriétés et les performances des SL-PhOLEDs.

Grâce à la présence du pont *spiro*, toutes les matrices présentent une haute stabilité thermique avec des températures de décomposition élevées (>300 °C) et des températures de transition vitreuse et de cristallisation supérieures à 80-100 °C induisant une résistance à la surchauffe dans les dispositifs. Les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminés par électrochimie et déterminent l'injection des charges en fonction du niveau de Fermi des électrodes. Les matrices avec QA comme donneur possèdent un meilleur alignement de la HOMO par rapport au niveau de Fermi de ITO/PEDOT :PSS facilitant l'injection des trous par rapport à celles présentant IA comme donneur. De même, la présence de deux oxydes de phosphine induit une LUMO plus basse qu'un seul oxyde de phosphine. De plus, en comparant les accepteurs, **SPA-2-FDMB** possède une LUMO plus stabilisée que **SPA-2-FCAR** facilitant l'injection des électrons. Nous avons pu aussi comparer la force du donneur entre les matrices **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>**, **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** montrant que le fragment le plus riche en électrons suit cet ordre : QPTZ>QA>PA>IA.

Les études des propriétés photophysiques ont montré des rendements quantiques proches de 0 pour la majorité des matrices due à une bonne séparation des orbitales frontières qui ont mis en exergue la bonne capacité du pont *spiro* à séparer le donneur de l'accepteur. Les E<sub>T</sub>, propriété clé des matrices dans les PhOLEDs, ont été déterminées. Les matrices possédant des oxydes de phosphines ou la  $\alpha$ -carboline ont une E<sub>T</sub> assez élevée pour pouvoir être incorporées dans des SL-PhOLEDs RVB, cependant l'E<sub>T</sub> de **SPA-2-FDMB** est trop basse pour que la matrice puisse être utilisée avec un dopant bleu. Enfin, nous avons déterminé les propriétés de transport de charges. Les matrices **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont des mobilités de trous et d'électrons plus équilibrées que **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** induisant une recombinaison des charges au centre de l'EML et évitant les fuites de charges au bord des électrodes.

Nous avons ensuite incorporé, dans un premier temps, **SPA-2-FCAR** avec des dopants rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac), vert (Ir(ppy)<sub>2</sub>acac) et bleu (FIrPic) et **SPA-2-FDMB** avec les dopants rouge et vert. Les performances sont relativement faibles par rapport à la littérature. Nous avons donc incorporé les deux matrices avec le dopant jaune PO-01 moins utilisé et nous avons observé une haute performance

de **SPA-2-FDMB** avec une  $EQE_{max}$  de 8,1 % qui est à ce jour la meilleure performance avec ce dopant dans une SL-PhOLED. Dans un second temps, les matrices **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**, **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** ont été incorporées dans des SL-PhOLEDs RVB avec deux dopants bleus différents, FlrPic et Flr6. Les performances sont bien meilleures dans l'ensemble pour **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** par rapport à **SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** grâce à un meilleur alignement des niveaux HOMO et LUMO par rapport au niveau de Fermi des électrodes et un transport de charges plus équilibré. **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** a montré des performances très élevées avec (1) le dopant Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (19,3 %) proche du record de **SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>** (22,7 %) <sup>22</sup> et (2) le dopant Flr6. Nous avons ensuite optimisé le dispositif avec le dopant Flr6. Une  $EQE_{max}$  maximale de 10,2 % a été obtenue avec un taux de dopage de Flr6 de 18 %. Ce résultat est aujourd'hui la performance la plus élevée avec ce dopant en SL-PhOLED.

Enfin, nous avons incorporé notre meilleure matrice **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** dans des SL-PhOLEDs blanches pour l'éclairage. Plusieurs essais avec une tri évaporation de FlrPic, PO-01 et la matrice avec des taux de dopage différents ont été réalisés et ont montré principalement l'émission de PO-01 et ce malgré un très faible taux de dopage par rapport à FlrPic. Les performances sont cependant relativement hautes avec des  $EQE_{max}$  autour de 18,0 %. Nous avons donc décidé de faire deux couches émissives différentes de 50 nm chacune comportant un dopant différent avec la matrice. Nous n'avons cependant pas réussi à obtenir une émission blanche, mais une émission dans la partie « lumière chaude » avec des coordonnées CIE de 0,40 ; 0,48. De plus, la performance est très élevée avec une  $EQE_{max}$  de 24,4 % montrant l'efficacité de **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. Une optimisation du dispositif sera nécessaire pour obtenir une émission blanche.

En résumé, nous avons montré la grande efficacité du design *D-spiro-A* qui conduit à des records de performances dans la littérature, en vert (**SQPTZ-2-FPOPh<sub>2</sub>**), jaune (**SPA-2-FDMB**) et en bleu avec le dopant Flr6 (**SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>**). Cependant, nous avons pu remarquer que ce n'est pas forcément une seule matrice qui possède tous ces records. En effet, l'interaction entre le dopant et la matrice dans l'EML est une des propriétés importantes à comprendre. Ces interactions jouent un rôle crucial sur les propriétés morphologiques, mais aussi sur les propriétés de transport de charges. L'étude de l'EML plutôt que de la matrice seule permettrait de mieux comprendre toutes ces interactions qui jouent un rôle important sur les performances en SL-PhOLED.

## 4 Références

1. I. Siddiqui, S. Kumar, Y.-F. Tsai, P. Gautam, Shahnawaz, K. Kesavan, J.-T. Lin, L. Khai, K.-H. Chou, A. Choudhury, S. Grigalevicius, J.-H. Jou, *Nanomaterials* **2023**, *13* (18), 2521.
2. Galaxy fold. <https://www.notebookcheck.biz/Samsung-Galaxy-Z-Fold2.486671.0.html>.
3. Téléviseur LG enroulable. <https://www.usinenouvelle.com/article/ces-2018-lg-rend-le-televiseur-a-ecran-oled-de-65-pouces-enroulable-dans-son-socle.N636063>.
4. D. F. O. B. M. A. Baldo, Y. You<sup>†</sup>, A. Shoustikov,, M. E. T. S. R. F. S. Sibley, *Nature* **1998**, *395*, 151.
5. A. K. Pal, S. Krotkus, M. Fontani, C. F. R. Mackenzie, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, I. D. W. Samuel, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2018**, *30* (50), 1804231.
6. Y. Zhang, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 106.
7. M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **2000**, *62*, 10967.
8. W. Pauli, *Zeitschrift für Physik* **1925**, *31* (1), 765.
9. J. Song, K.-H. Kim, E. Kim, C.-K. Moon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, S. Yoo, *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 3207.
10. G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33* (9), 2005630.
11. Y. Wang, J. H. Yun, L. Wang, J. Y. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (12), 2008332.
12. S. Chung, J.-H. Lee, J. Jeong, J.-J. Kim, Y. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (25), 253302.
13. H.-H. Chou, C.-H. Cheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22* (22), 2468.
14. C. Wu, B. Wang, Y. Wang, J. Hu, J. Jiang, D. Ma, Q. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (3), 558.
15. K. Gao, K. Liu, X.-L. Li, X. Cai, D. Chen, Z. Xu, Z. He, B. Li, Z. Qiao, D. Chen, Y. Cao, S.-J. Su, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (39), 10406.
16. F. Lucas, C. Quinton, S. Fall, T. Heiser, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (46), 16354.
17. C. Poriel, J. Rault-Berthelot, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (24), 2010547.
18. C. Zang, X. Peng, H. Wang, Z. Yu, L. Zhang, W. Xie, H. Zhao, *Org. Electron.* **2017**, *50*, 106.
19. A. Yoshii, Y. Onaka, K. Ikemoto, T. Izumi, S. Sato, H. Kita, H. Taka, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2020**, *15* (14), 2181.
20. F.-M. Hsu, L.-J. Chien, K.-T. Chen, Y.-Z. Li, S.-W. Liu, *Org. Electron.* **2014**, *15* (11), 3327.
21. F. Lucas, O. A. Ibraikulov, C. Quinton, L. Sicard, T. Heiser, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *8* (2), 1901225.
22. F. Lucas, C. Brouillac, S. Fall, N. Zimmerman, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, T. Heiser, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8345.

23. F. Lucas, D. Tondelier, B. Geffroy, T. Heiser, O. A. Ibraikulov, C. Quinton, C. Brouillac, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 8066.
24. M. Romain, D. Tondelier, O. Jeannin, B. Geffroy, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (37), 9701.
25. A. Khan, Y.-K. Wang, C.-C. Huang, S. Kumar, M.-K. Fung, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *Org. Electron.* **2020**, *77*, 105520.
26. Y. Yin, X. Piao, Y. Li, Y. Wang, J. Liu, K. Xu, W. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (6).
27. Q. Wang, F. Lucas, C. Quinton, Y. K. Qu, J. Rault-Berthelot, O. Jeannin, S. Y. Yang, F. C. Kong, S. Kumar, L. S. Liao, C. Poriel, Z. Q. Jiang, *Chem. Sci.* **2020**, *11* (19), 4887.
28. F. C. Kong, Y. L. Zhang, C. Quinton, N. McIntosh, S. Y. Yang, J. Rault-Berthelot, F. Lucas, C. Brouillac, O. Jeannin, J. Cornil, Z. Jiang, L. S. Liao, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35), e202207204.
29. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556.
30. J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (1), 17.
31. Y.-X. Zhang, L. Ding, X.-Y. Liu, Z.-Q. Jiang, H. Chen, S.-J. Ji, L.-S. Liao, *Org. Electron.* **2015**, *20*, 112.
32. Gianni Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromol.* **2002**, *35* (6), 2122.
33. E. Lippert, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1955**, *10* (7), 541.
34. L. Zuo, G. Han, R. Sheng, K. Xue, Y. Duan, P. Chen, Y. Zhao, *RSC Adv.* **2016**, *6* (60), 55017.
35. P. Tourneur, F. Lucas, C. Brouillac, C. Quinton, R. Lazzaroni, Y. Olivier, P. Viville, C. Poriel, J. Cornil, *Adv. Photonics. Res.* **2022**, *3*, 2200124.
36. F. Steiner, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112* (13), 137402.
37. Q. Wang, Q.-S. Tian, Y.-L. Zhang, X. Tang, L.-S. Liao, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (37), 11329.
38. A. J. Musser, J. Clark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2019**, *70*, 323.
39. A. Köhler, H. Bässler, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, *66* (4), 71.
40. Y.-K. Wang, Q. Sun, S.-F. Wu, Y. Yuan, Q. Li, Z.-Q. Jiang, M.-K. Fung, L.-S. Liao, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (43), 7929.
41. ADEME NOS LOGEMENTS EN 2050 Quelles évolutions pour notre habitat ? <https://www.build-green.fr/produit/evolution-de-lhabitat-en-2050-ademe/#:~:text=R%C3%A9ussir%20notre%20transition%20%C3%A9nerg%C3%A9tique%20et,%2C%20l'exercice%20est%20complexe>.
42. Q.-S. Tian, L. Zhang, Y. Hu, S. Yuan, Q. Wang, L.-S. Liao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (45), 39116.
43. R. Guo, S. Zhang, S. Yue, P. Yan, Y. Wu, D. Qu, Y. Zhao, *Synth. Met.* **2016**, *220*, 329.

44. C. Brouillac, F. Lucas, D. Ari, D. Tondelier, J. Meot, M. Malvaux, C. Jadaud, C. Lebreton, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, E. Jacques, C. Poriel, *Adv. Electron. Mater.* **2023**, 2300582.





## Chapitre 2

Revue bibliographique sur les  
nano-anneaux pour l'électronique  
organique

## Table des matières

1	Introduction.....	83
2	Nano-anneaux en électronique organique .....	85
2.1	Cellule photovoltaïque organique (OPV).....	86
2.1.1	Principe de fonctionnement d'une OPV.....	86
2.1.2	Nano-anneaux dans des OPVs.....	86
2.2	Étude du transport de charges dans les nano-anneaux.....	91
2.2.1	Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champs organique (OFET) .....	92
2.2.2	Étude des performances des nano-anneaux dans les OFETs .....	95
2.2.3	Mobilité des nano-anneaux par le modèle Space Charge-Limited Current (SCLC) .....	101
2.3	Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) fluorescentes.....	104
2.4	Conclusions et perspectives .....	107
3	Les nano-anneaux de type Donneur-Accepteur.....	108
3.1	Différentes configurations des nano-anneaux donneur-accepteur.....	108
3.2	Influence de la force du groupement accepteur incorporé au sein d'un CPP .....	108
3.3	Influence du nombre de groupements donneurs et accepteurs au sein d'un CPP.....	115
3.4	Fragments donneurs et accepteurs au sein d'un nano-anneau utilisant le CPP comme séparateur .....	117
3.5	Fragment donneur sur un squelette CPP .....	118
4	Conclusion .....	119
5	Références.....	121

# 1 Introduction

Les nano-anneaux (« nanorings » ou « nanohoops » en anglais) font partie de la famille des systèmes  $\pi$ -conjugués courbes comme par exemple les nanotubes de carbones (CNTs), les fullerènes ou les hélicènes. Les premiers nano-anneaux ont été rapportés en 2008 par Ramesh Jasti et Carloyn R. Bertozzi (Prix Nobel de chimie 2022)<sup>1</sup> avec la famille des [n]cyclo-*para*-phénylènes ([n]CPPs, n étant le nombre d'unités phényles). Trois nano-anneaux présentant différentes tailles de cycles avec 9, 12 et 18 unités phényles reliées entre elles par les positions *para*, ont été synthétisés pour la première fois (Figure 48).

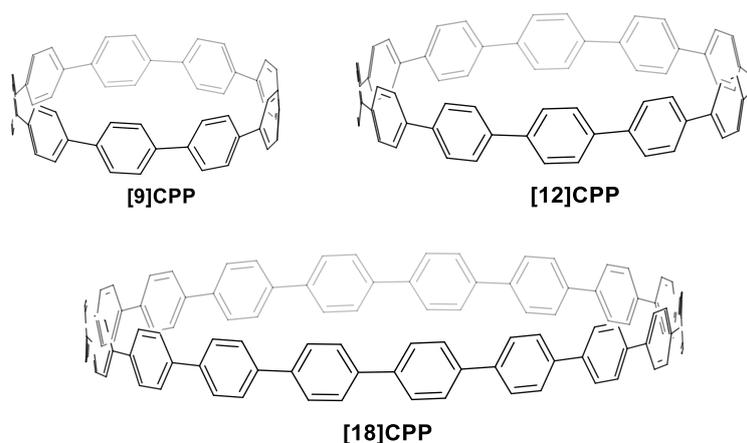


Figure 48 Représentation des premiers nano-anneaux synthétisés en 2008.<sup>1</sup>

Les recherches sur les nano-anneaux se sont ensuite fortement développées. En effet, si nous regardons la Figure 49, le nombre de publications comportant le mot « nanohoops » ne fait que grandir au fil des années, montrant le fort intérêt de la communauté à développer ces molécules aux propriétés uniques. Aujourd'hui, plus de 350 articles sur les nano-anneaux ont été publiés.

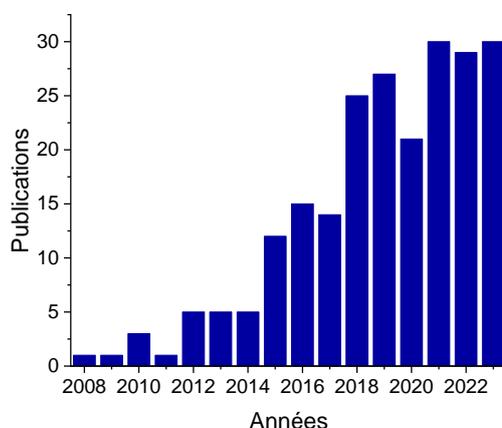


Figure 49 Évolution des publications sur les « nanohoops » au fil des années. À partir de SciFinder et le mot clé « nanohoop » le 01/10/2023.

Ces composés ont d'abord suscité un intérêt particulier pour leur utilisation potentielle en tant que précurseurs pour la croissance contrôlée de nanotubes de carbone (CNTs).<sup>2</sup> Puis, les recherches se sont focalisées sur le développement de la famille des CPPs de différentes tailles. Elles ont mis en exergue l'évolution des propriétés électroniques et d'émission. En effet, la géométrie cylindrique induit de très fortes déformations des unités phényles conduisant à des propriétés différentes de leurs homologues linéaires, les oligo-*para*-phénylènes linéaires (LPPs). Le système  $\pi$ -conjugué d'un CPP est orienté radialement tandis que les orbitales  $\pi$  d'un système linéaire tel que celui des LPPs, perpendiculaires au plan de la molécule, sont parallèles entre elles (Figure 50, bas). C'est l'orientation radiale des orbitales  $\pi$  qui confère d'une manière générale aux nano-anneaux leurs propriétés singulières. Dès lors, un grand nombre de nano-anneaux présentant des unités de construction différentes des phényles ont été synthétisés, comme par exemple les fluorènes, les carbazoles, les benzothiadiazoles ou les dibenzothiophènes qui sont des unités aussi utilisées en électronique organique (EO).<sup>3-9</sup>

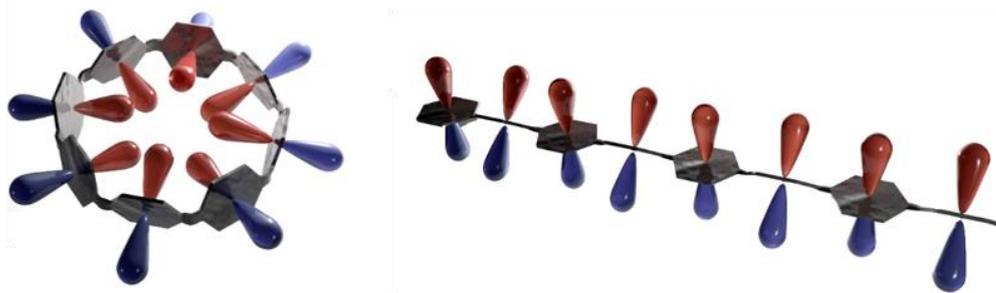


Figure 50 Représentations schématiques du système  $\pi$  conjugué des CPPs (gauche) et LPPs (droite).

Après leur utilisation en tant que précurseurs pour la croissance contrôlée des CNTs, les recherches se sont tournées vers l'amélioration des méthodes de synthèses des nano-anneaux, point clé en vue de leur future utilisation, puis sur la compréhension de leurs propriétés. Ainsi, certains nano-anneaux ont été utilisés pour différentes applications.<sup>10</sup> Grâce à leurs propriétés d'émission, des nano-anneaux ont été utilisés en tant que fluorophore pour l'imagerie biologique<sup>11-14</sup> ou pour de l'émission à l'état solide.<sup>15</sup> Des exemples d'encapsulations de fullerène par des nano-anneaux ont aussi été réalisés afin de modifier les propriétés électroniques du  $C_{60}$ .<sup>16-18</sup> L'encapsulation d'un fullerène (appauvri en électrons) par un **[10]CPP** fonctionnalisé par une porphyrine (riche en électrons) a conduit à l'étude du transfert de charges au sein d'un système supramoléculaire (Figure 51C).<sup>19</sup> Des équipes s'intéressent aussi à la conductimétrie des nano-anneaux via des mesures STM (Scanning Tunnelling Microscope, Figure 51D).<sup>20-21</sup> Les nano-anneaux ont aussi été utilisés pour des jonctions moléculaires<sup>22</sup> et des photodétecteurs organiques.<sup>23</sup>

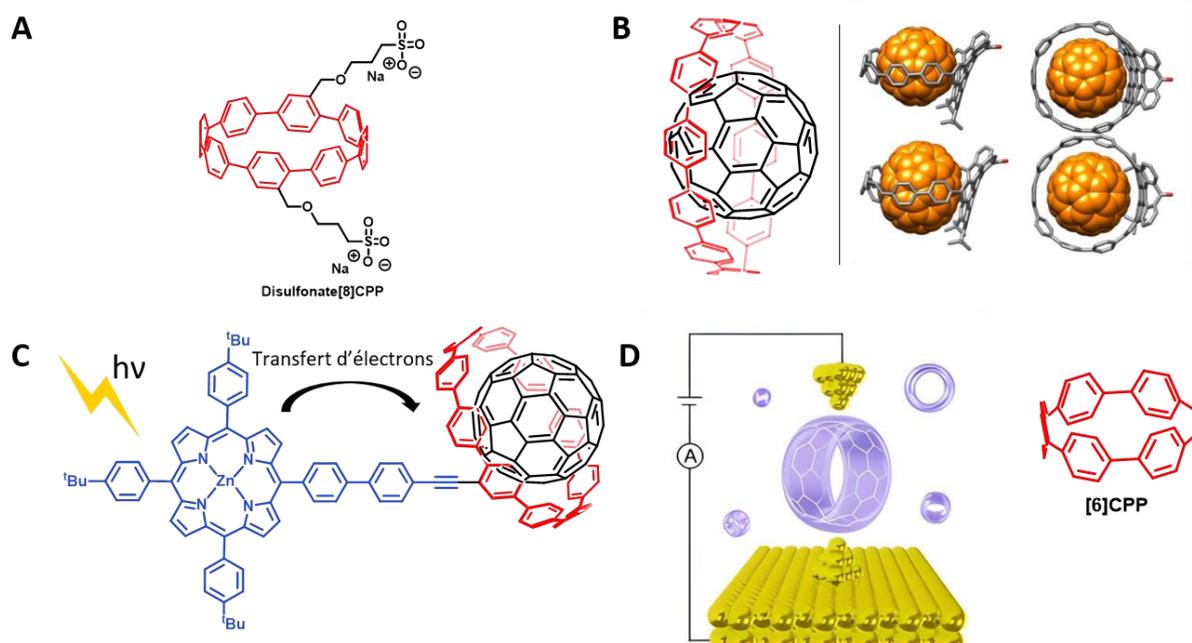


Figure 51 A. Exemple d'un nano-anneau utilisé en bio-imagerie.<sup>12</sup> B.  $C_{60}$  encapsulé dans des nano-anneaux<sup>16</sup>, image à partir de la référence<sup>17</sup>. C. Exemple d'une jonction supramoléculaire d'un nano-anneau.<sup>19</sup> D. Exemple de mesure de conductivité par STM d'un [6]CPP.<sup>21</sup>

Les nano-anneaux étant, avant tout, des molécules  $\pi$ -conjuguées, plusieurs groupes se sont intéressés à l'incorporation de ces molécules dans des dispositifs de l'EO. Ce domaine, développé depuis la découverte des polymères conducteurs dans les années 1970<sup>24-25</sup>, est en plein essor depuis le début du 21<sup>ème</sup> siècle. Les dispositifs majeurs de l'EO sont les diodes électroluminescentes (OLEDs), les transistors à effet de champs (OFETs) et les cellules photovoltaïques (OPVs). Notre groupe s'intéresse particulièrement à l'utilisation de molécules pour des dispositifs de l'EO depuis une dizaine d'années,<sup>26-31</sup> c'est pourquoi nous allons nous intéresser dans cette revue bibliographique aux nano-anneaux en EO.

## 2 Nano-anneaux en électronique organique

Les nano-anneaux sont encore très peu utilisés dans des dispositifs pour l'EO malgré leurs propriétés électroniques et photophysiques intéressantes, sans doute du fait de la difficulté des synthèses et des purifications alors que de grandes quantités de produits purs sont nécessaires à la fabrication des dispositifs. Nous souhaitons donc la partie suivante exhaustive.

## 2.1 Cellule photovoltaïque organique (OPV)

### 2.1.1 Principe de fonctionnement d'une OPV

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques qui reposent sur la transformation d'une énergie lumineuse en une énergie électrique. Les OPVs font partie de la 3<sup>ème</sup> génération des panneaux photovoltaïques. Elles ont l'avantage d'utiliser des molécules organiques qui ne contiennent pas de métaux lourds.<sup>32</sup> De plus, les dispositifs peuvent être rigides ou flexibles en fonction du substrat, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications.

Une OPV est un dispositif possédant une succession de couches comportant une anode transparente afin de laisser passer l'énergie lumineuse, la couche active qui se trouve entre deux couches transportant les charges (trous et électrons), puis la cathode. La couche active est composée d'un matériau donneur d'électron et d'un matériau accepteur d'électrons. Quand le rayonnement traverse l'anode et entre en contact avec la couche active, des excitons (paire électrons-trous) se forment. Les charges positives (les trous) sont ensuite transportées par le matériau donneur d'électrons et les charges négatives (les électrons) sont transportées par le matériau accepteur d'électrons. Les charges sont ensuite collectées aux électrodes, et la différence de potentiel induite donne une énergie électrique (Figure 52).

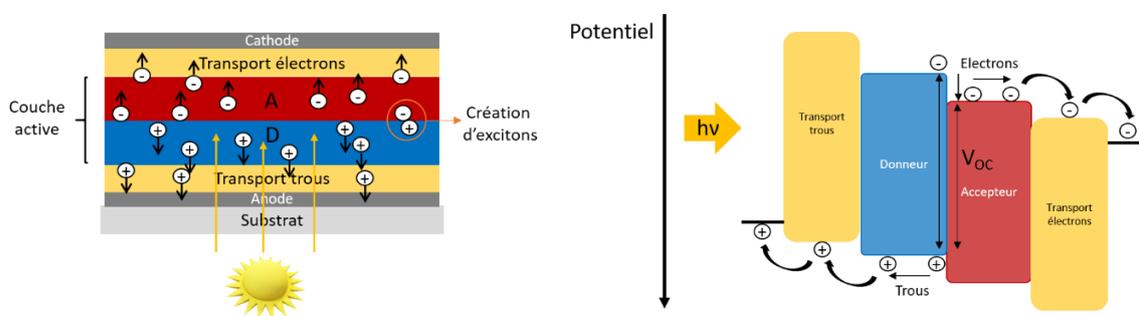


Figure 52 Fonctionnement d'une OPV.

### 2.1.2 Nano-anneaux dans des OPVs

Dans la littérature, il existe deux exemples de nano-anneau utilisé dans une cellule photovoltaïque organique. L'équipe de Nuckolls a synthétisé d'une part **cP4** constitué par quatre fragments appauvris en électrons, périlène diimides (PDI) séparé par des phényles et d'autre part **cBPB** constitué de deux fragments PDI séparés par des thiophènes et des phényles (Figure 53). Ils ont ensuite synthétisé leurs homologues linéaires **aP4** et **aBPB**. Enfin, les auteurs ont aussi synthétisé les fragments acycliques **aBPB** et **aP** et les polymères (**a(PB)<sub>n</sub>** et **aP<sub>n</sub>**) correspondants afin de comparer

leurs performances. Une comparaison des propriétés électroniques, photophysiques et de transports a été réalisée puis les molécules ont été incorporées en tant qu'accepteur dans une OPV (Figure 53).<sup>33</sup>

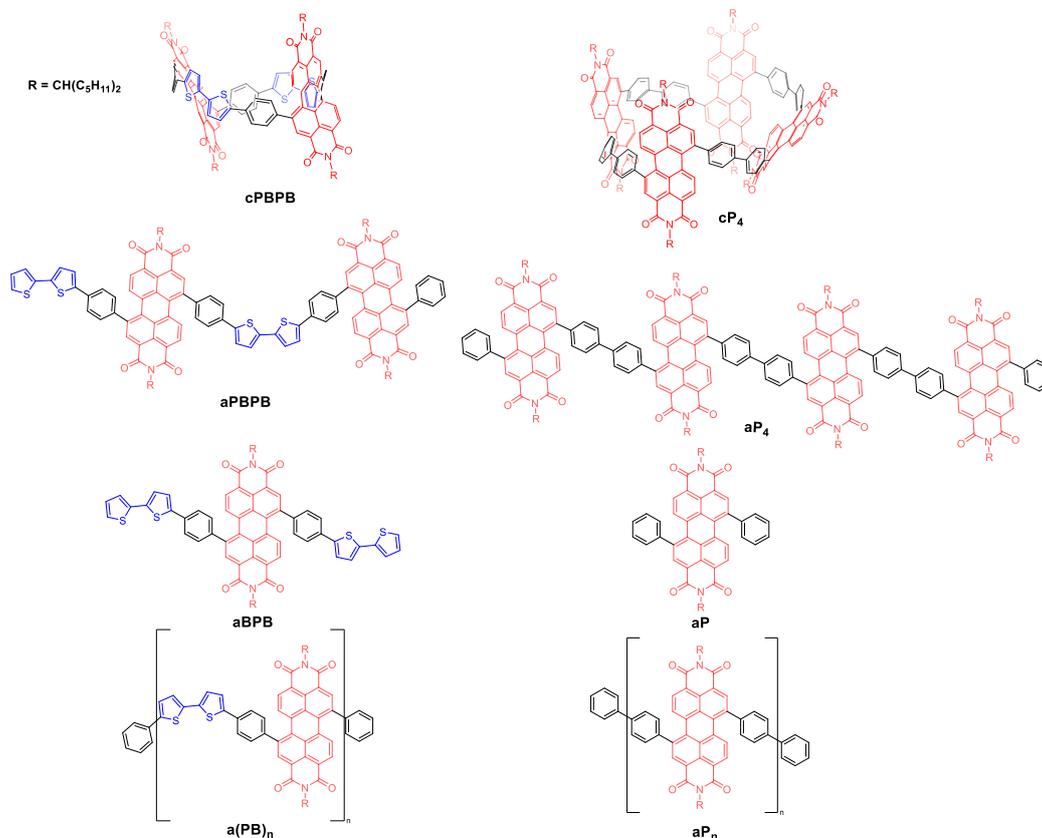


Figure 53 Représentation schématique des huit composés étudiés dans la publication.<sup>33</sup>

Le PDI est un fragment pauvre en électrons qui est souvent utilisé en tant qu'accepteur pour l'OPV.<sup>34-36</sup> En effet, depuis l'essor des accepteurs « non-fullerène », cette unité est souvent employée pour sa faculté à transporter les électrons et pour sa LUMO basse conduisant à un gap HOMO/LUMO faible. De plus, ses propriétés d'absorption sont intéressantes, car elle couvre une partie conséquente du spectre d'absorption de la lumière du soleil. Enfin, il est aussi très facile de fonctionnaliser ce fragment pour développer de nouvelles molécules.

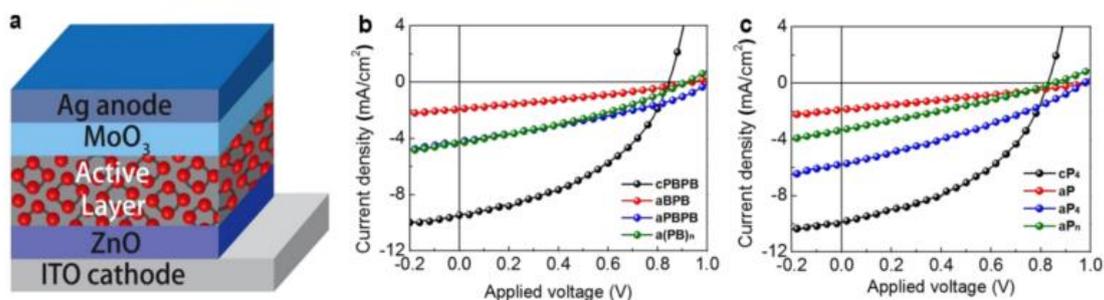


Figure 54 a. Architecture de l'OPV utilisée par Nuckolls. b et c. Courbes J-V des différentes molécules. Les figures sont extraites de la publication.<sup>33</sup>

Les molécules ont été incorporées en tant qu'accepteur dans une cellule photovoltaïque de structure : ITO/ZnO(20 nm)/PTB7-Th:accepteur(100 nm)/MoO3(7 nm)/Ag(100 nm). La couche active est une « hétérojonction volumique » avec un ratio de 2/1 : donneur/accepteur déposée par spin-coating dans du 1-chloronaphtalène. Les performances sont récapitulées sur le Tableau 15.

Tableau 15 Résumé des performances des OPVs des composés cycliques et acycliques.

	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
<b>cPBPB</b>	9,2 ± 0,3	0,84 ± 0,01	0,44 ± 0,01	<b>3,3 ± 0,2 (3,5)</b>
<b>aBPB</b>	1,6 ± 0,2	0,94 ± 0,01	0,30 ± 0,01	<b>0,46 ± 0,04 (0,53)</b>
<b>aPBPB</b>	4,2 ± 0,1	1,00 ± 0,01	0,33 ± 0,01	<b>1,3 ± 0,1 (1,4)</b>
<b>a(PB)<sub>n</sub></b>	4,2 ± 0,2	0,90 ± 0,01	0,33 ± 0,01	<b>1,1 ± 0,2 (1,3)</b>
<b>cP<sub>4</sub></b>	9,7 ± 0,2	0,83 ± 0,01	0,44 ± 0,01	<b>3,5 ± 0,1 (3,6)</b>
<b>aP</b>	1,7 ± 0,1	0,97 ± 0,01	0,28 ± 0,01	<b>0,46 ± 0,03 (0,51)</b>
<b>aP<sub>4</sub></b>	5,8 ± 0,1	0,97 ± 0,01	0,32 ± 0,01	<b>1,6 ± 0,2 (1,8)</b>
<b>aP<sub>n</sub></b>	3,2 ± 0,1	0,85 ± 0,01	0,28 ± 0,01	<b>0,73 ± 0,04 (0,78)</b>

Le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en électricité, abrégé PCE (Power Conversion Efficiency), est le paramètre le plus important dans une OPV. Dans cette publication, nous pouvons constater que les PCEs, bien que faibles par rapport aux autres OPVs dans la littérature,<sup>37</sup> sont bien meilleurs pour les nano-anneaux (>3 %) par rapport aux composés linéaires (0,53 à 1,80 %). Ainsi, l'intérêt de la géométrie cylindrique est mis en évidence.

Plusieurs paramètres peuvent expliquer les performances plus élevées des nano-anneaux. Les spectres d'absorption des molécules, représentés en Figure 55, montrent un décalage bathochrome des composés cycliques par rapport aux composés acycliques couvrant une plus grande partie du spectre solaire. Les gaps optiques ( $\Delta E_{opt}$  des nano-anneaux) sont donc aussi plus contractés (Tableau 16). Il est important de noter que même les polymères **aP<sub>n</sub>** et **a(PB)<sub>n</sub>**, qui possèdent un très grand nombre d'unités conjuguées entre-elles, présentent un gap optique plus grand que les nano-anneaux. Cette caractéristique montre l'avantage des composés cycliques par rapport aux composés acycliques pour réduire les gaps. De plus, à partir des cyclovoltammogrammes des composés, les niveaux HOMO et LUMO ont été extraits. Les gaps électroniques ( $\Delta E_{el}$ ) obtenus suivent la même tendance que les gaps optiques. Ce plus faible écart HOMO-LUMO pour les nano-anneaux induit un meilleur alignement des niveaux énergétiques par rapport au polymère donneur **PTB7-Th** ( $E_{HOMO} = 5,24$  eV et  $E_{LUMO} = 3,66$  eV)<sup>38</sup> utilisé dans la couche active.

Ces performances montrent l'avantage des nano-anneaux par rapport à leurs homologues linéaires ainsi que la possibilité d'utiliser des composés cycliques en tant que SCOs dans des OPVs.

Tableau 16 Données électrochimiques et optiques des huit molécules à base de PDI.

	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$\Delta E_{el}$ (eV)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\Delta E_{opt}$ (eV)
<b>cPBPB</b>	-3,87	-5,39	1,52	626	2,02
<b>aBPB</b>	-3,8	-5,42	1,62	574	2,18
<b>aPBPB</b>	-3,8	-5,40	1,60	565	1,79
<b>a(PB)<sub>n</sub></b>	-3,86	-5,45	1,59	583	2,21
<b>cP<sub>4</sub></b>	-3,9	-5,69	1,79	588	2,12
<b>aP</b>	-3,75	-	-	555	2,25
<b>aP<sub>4</sub></b>	-3,82	-5,77	1,95	557	2,23
<b>aP<sub>n</sub></b>	-3,86	-5,75	1,89	562	2,21

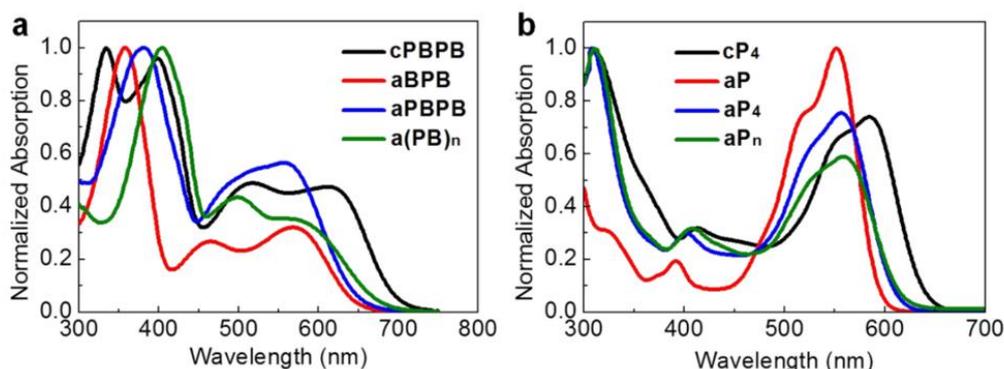


Figure 55 Spectres d'absorption des composés extraits de la publication.<sup>33</sup>

L'équipe de Tao, en 2020, a utilisé la cavité d'un [9]CPP pour incorporer deux accepteurs largement utilisés dans la littérature pour les OPVs : PCBM et PC<sub>71</sub>BM.<sup>39</sup> La complexation supramoléculaire entre l'hôte riche en électrons ([9]CPP) et l'invité appauvri en électrons (PCBM ou PC<sub>71</sub>BM) donne lieu à deux nouvelles molécules [9]CPP⊃PCBM et [9]CPP⊃PC<sub>71</sub>BM.<sup>39</sup> Les auteurs ont montré que l'addition du nano-anneau aux dérivés du fullerène augmentent les interactions π-π entre le nano-anneau et le dérivé fullerène ainsi que le coefficient d'absorption molaire, deux paramètres importants dans les OPVs (Figure 57).

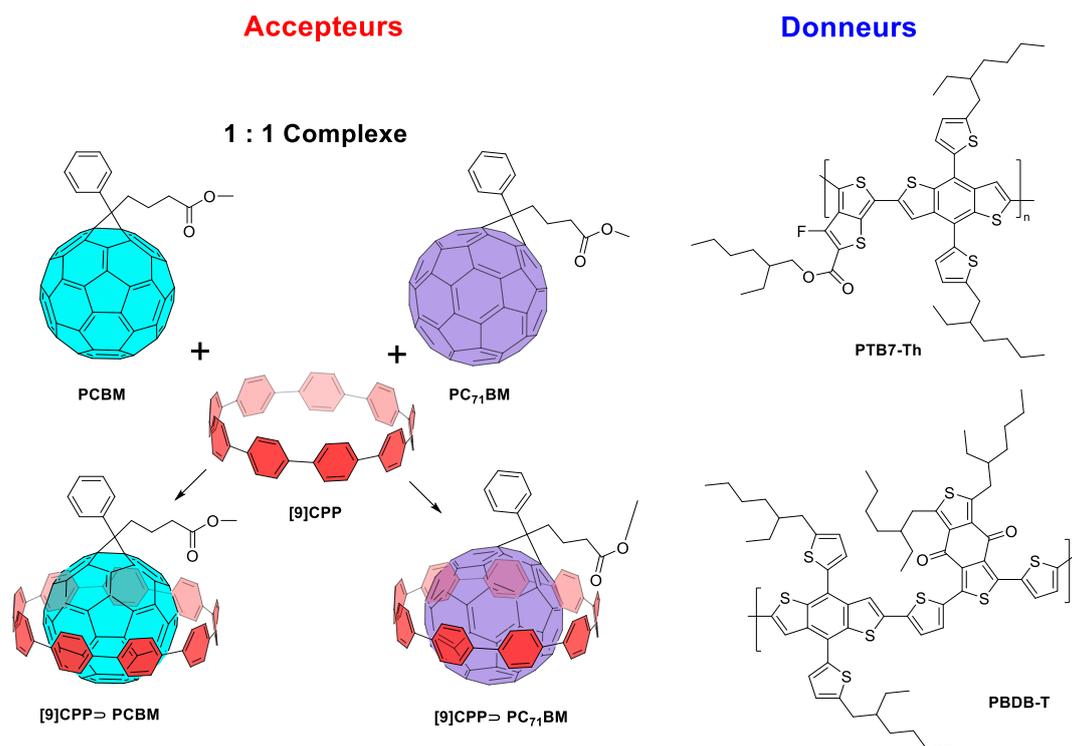


Figure 56 Structure moléculaire de **PCBM** et **PC<sub>71</sub>BM** (haut) et des complexes **[9]CPP ⇒ PCBM** et **[9]CPP ⇒ PC<sub>71</sub>BM**.

Pour commencer, les auteurs ont utilisé trois dispositifs différents : le premier avec **PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM** le deuxième avec **PBDB-T:PC<sub>71</sub>BM** et le troisième avec **PTB7-Th:PCBM**. Tous les dispositifs possèdent un ratio de 1:1,5 donneur:accepteur. Les meilleurs PCEs mesurés sont respectivement de 9,44, 7,61 et 7,22 %. Les auteurs ont ensuite incorporé le **[9]CPP** en troisième composant de la couche active à différents ratios de 0,02 à 0,15 %. Grâce à la formation des complexes supramoléculaires dans la couche active, les meilleurs PCEs obtenus après ajout du **[9]CPP** sont respectivement de 11,08, 9,42 et 8,40 % (Tableau 17). Il y a donc une amélioration des performances (+1,2 à 1,8 %) après ajout du nano-anneau dans le dispositif. En effet, après ajout du **[9]CPP**, les agrégations entre les molécules sont réduites, facilitant la dissociation des excitons.

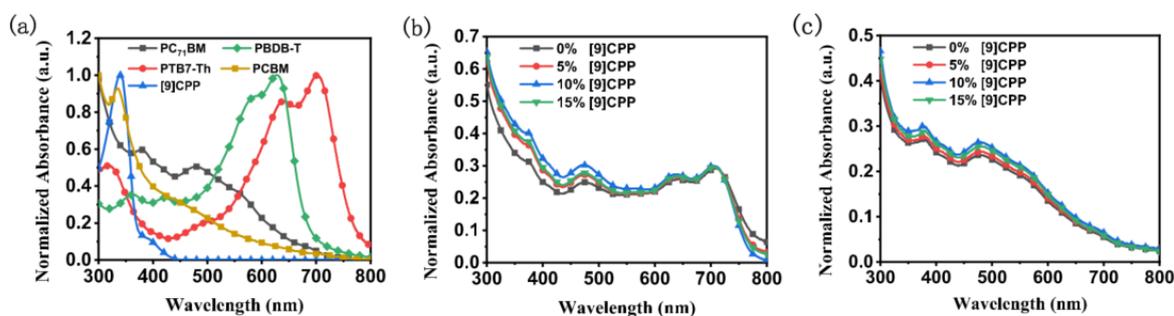


Figure 57 (a) Spectres d'absorption UV-Vis des films minces de **PCBM**, **PC<sub>71</sub>BM**, **PTB7-Th**, **PBDB-T** et **[9]CPP**. (b) Spectres UV-vis des films minces de **PTB7-Th:[9]CPP:PC<sub>71</sub>BM** à différents ratios. (c) Spectres UV-vis des films minces de **[9]CPP:PC<sub>71</sub>BM** à différents ratios. Figures extraites de la publication.<sup>39</sup>

Tableau 17 Performances des OPVs avec incorporation du [9]CPP dans la couche active.

Couche active	Ratio	PCE [%] (max)
<b>PTB7-Th:[9]CPP :PC<sub>71</sub>BM</b>	<b>1:0:1,5</b>	<b>9,26 (9,44)</b>
	1:0,05:1,5	10,22 (10,74)
	<b>1:0,1:1,5</b>	<b>10,49 (11,08)</b>
	1:0,15:1,5	9,27 (9,66)
<b>PBDB-T:[9]CPP:PC<sub>71</sub>BM</b>	<b>1:0:1,5</b>	<b>7,39 (7,61)</b>
	1:0,02:1,5	8,42 (8,77)
	<b>1:0,05:1,5</b>	<b>9,05 (9,42)</b>
	1:0,1:1,5	8,43 (8,92)
<b>PTB7-Th:[9]CPP :PCBM</b>	<b>1:0:1,5</b>	<b>6,98 (7,22)</b>
	1:0,05:1,5	7,85 (8,12)
	<b>1:0,1:1,5</b>	<b>8,01 (8,40)</b>
	1:0,15:1,5	7,59 (7,78)

Pour conclure, trois nano-anneaux ont été incorporés dans des OPVs à ce jour avec des stratégies différentes. Nuckolls et son équipe ont, dans un premier temps, utilisé directement les nano-anneaux en tant qu'accepteurs de la couche active alors que l'équipe de Tao utilise le [9]CPP en troisième composant de la couche active. L'équipe de Nuckolls a montré l'intérêt des nano-anneaux par rapport aux composés linéaires avec de meilleures performances en OPV. Ces performances s'expliquent par un décalage bathochrome des nano-anneaux par rapport à leurs homologues linéaires en absorption couvrant donc une zone plus large du spectre solaire. Les nano-anneaux possèdent, en effet, un gap optique plus étroit que les composés acycliques, la tendance étant confirmée par électrochimie. Les PCEs autour de 3 % sont encourageants puisqu'ils sont bien supérieurs à ceux obtenus avec les composés linéaires (max 1,8 %), mais restent très faibles par rapport aux meilleures performances dans la littérature (PCE > 30 %).<sup>40</sup> L'équipe de Tao a ensuite montré que l'ajout du [9]CPP limite les agrégations dans la couche active et favorise la dissociation des excitons. Grâce à l'ajout du nano-anneau, toutes les performances ont pu être augmentées jusqu'à un PCE maximum de 11,08 % pour **PTB7-Th:[9]CPP:PC<sub>71</sub>BM** avec un ratio de 1:0,1:1,5.

## 2.2 Étude du transport de charges dans les nano-anneaux

Jusqu'à présent, très peu d'études rapportaient le comportement des nano-anneaux comme transporteurs de charges. Ce champ de recherche était quasiment vierge et c'est la raison pour laquelle elle a suscité l'intérêt de notre équipe. En 2017, l'équipe de Zhou a démontré l'intérêt des nano-anneaux pour le transport de charges.<sup>41</sup> Ensuite, une étude théorique réalisée par l'équipe de Jasti prédit, en 2019, qu'un [12]CPP est capable d'atteindre une mobilité de trous théorique très élevée de 1,83 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.<sup>42</sup> Les nano-anneaux pourraient donc être de très bons candidats en tant que SCOs dans des transistors à effet de champs organiques (OFETs). Cette étude a été un jalon important dans

le domaine, car elle a mis en exergue le possible intérêt des CPPs en électronique. Nous allons, dans un premier temps, étudier les performances des nano-anneaux dans un OFET puis, dans un second temps, exposer les mesures de mobilités réalisées dans un dispositif SCLC (Space-Charge-Limiting-Current).

### 2.2.1 Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champs organique (OFET)

Ainsi qu'illustré en Figure 58, un OFET est un dispositif composé de trois éléments principaux : (1) le semi-conducteur organique (SCO), (2) une couche d'isolant (un diélectrique) et (3) trois électrodes : le drain, la source et la grille.

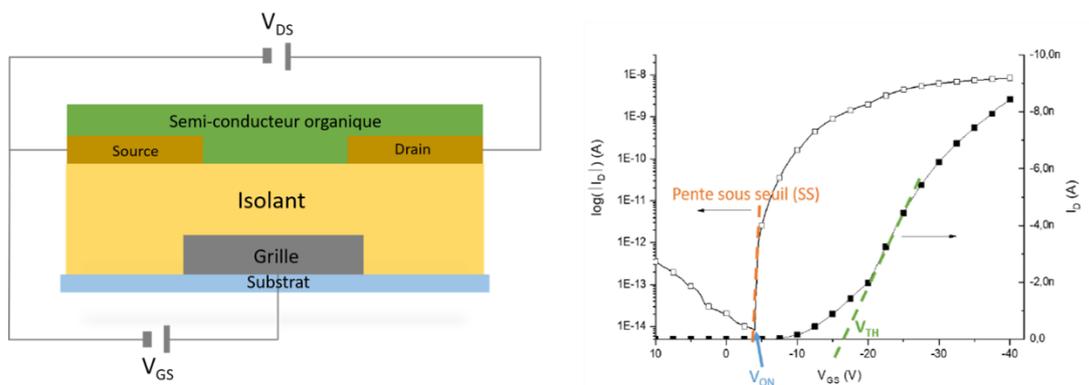


Figure 58 Représentation schématique d'un OFET possédant une architecture grille-basse contact-bas (gauche) et caractéristique de transfert d'un OFET (droite).

Il est possible de caractériser la performance électrique d'un OFET en mesurant l'évolution du courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la tension de grille  $V_{GS}$  (tension de la grille à la source), à  $V_{DS}$  (tension du drain à la source) fixée. Une courbe de transfert de l'OFET est alors obtenue à partir de laquelle les valeurs caractéristiques de la performance peuvent être déduites (Figure 58 droite).

Lorsqu'une tension  $V_{GS}$  est appliquée, un alignement se produit entre le niveau de Fermi de l'électrode et le niveau HOMO du SCO. Cela entraîne l'accumulation de charges entre le SCO et l'isolant par polarisation. Lorsque  $V_{GS}$  atteint une valeur suffisamment élevée, un canal de conduction commence à se former, entraînant une accumulation uniforme de charges entre le drain et la source. À ce stade,  $V_{GS}$  équivaut à  $V_{ON}$ .

Ensuite, lorsqu'une certaine tension  $V_{GS}$  (notée  $V_{TH}$ , la tension de seuil) est atteinte, l'application d'une tension entre la source et le drain ( $V_{DS}$ ) génère un gradient linéaire de la concentration de charges le long du canal. Cela crée un courant  $I_D$  qui augmente linéairement avec le potentiel  $V_{DS}$  (zone rouge, Figure 59). Ceci caractérise le régime de fonctionnement linéaire de l'OFET. Enfin, au-delà d'une certaine valeur, désignée  $V_{DS,sat}$ , le courant  $I_D$  cesse d'augmenter linéairement. Il

atteint un plateau, signifiant que le courant  $I_D$  est saturé (zone bleue), ce qui correspond au régime de fonctionnement saturé de l'OFET (Figure 59). Généralement,  $V_{DS}$  est ensuite fixé à environ 10 V en régime linéaire et entre 80 et 100 V en régime saturé.

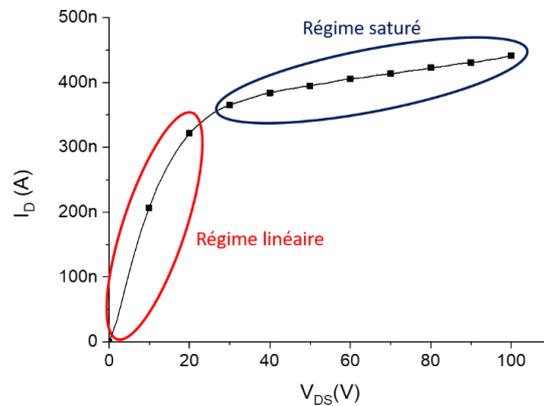


Figure 59 Exemple d'une courbe  $I$  en fonction de  $V_{DS}$ .

Par conséquent, à partir des caractéristiques de transfert d'un OFET, plusieurs paramètres clés peuvent être extraits : la mobilité à effet de champ en régime linéaire ( $\mu_{FE,lin}$ ) et en régime saturé ( $\mu_{FE,sat}$ ), les tensions  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$ , ainsi que la pente sous seuil (SS), comme illustré à la Figure 58, droite.

Les valeurs de  $\mu_{FE,lin}$  et  $\mu_{FE,sat}$  sont extraites à partir des équations suivantes :

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu_{FE,lin} C_i \left[ (V_{GS} - V_{TH}) - \frac{V_{DS}}{2} \right] V_{DS} \quad (1)$$

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu_{FE,lin} C_i (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (2)$$

Où  $W$  et  $L$  sont respectivement la largeur et la longueur du canal en cm,  $\mu_{FE}$  est la mobilité à effet de champ (en régime linéaire ou saturé) en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  et  $C_i$  la capacité surfacique électrique spécifique de l'isolant, ici le SU-8 2000.5, en  $F.cm^{-2}$ .

Mathématiquement parlant,  $\mu_{FE,lin}$  est déduite à partir de la dérivée de l'équation (1), tandis que  $\mu_{FE,sat}$  découle de la dérivée de la racine carrée de l'équation (2). Cependant, il est essentiel de souligner que les mobilités calculées dans ce contexte sont spécifiques au dispositif et diffèrent des mobilités intrinsèques des SCOs. Les mobilités dépendent également des interfaces entre les électrodes source/drain et l'isolant, susceptibles de présenter des défauts et des pièges. Par conséquent,  $\mu_{FE,sat}$  pourrait être considérée comme une représentation de la performance maximale du SCO. Dans un cas idéal sans piège ni défaut,  $\mu_{FE,lin}$  et  $\mu_{FE,sat}$  sont égaux.

Les tensions  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  sont extraites directement à partir de la courbe de transfert comme illustré sur la Figure 58, droite. Dans le cas d'un semi-conducteur idéal, c'est-à-dire exempt de défauts, les valeurs de  $V_{ON}$  et de  $V_{TH}$  coïncident. Cependant, un semi-conducteur organique se caractérise souvent par un certain niveau de désorganisation. Il peut ainsi présenter des imperfections à la fois au sein du canal et à l'interface SCO/isolant, qui piègent les porteurs de charges limitant ainsi la création du canal. La valeur de  $V_{TH}$  est donc intrinsèquement liée à ces défauts et fluctue en fonction de la qualité et des performances du SCO. Dès lors, dans le contexte des SCOs, plus les valeurs de  $V_{ON}$  et  $V_{TH}$  sont proches, plus le nombre de défauts est faible.

Enfin, la dernière caractéristique est la pente sous seuil (SS), Figure 58, droite. Elle est exprimée en V/décade et illustre la tension nécessaire à appliquer entre la grille et la source pour multiplier par 10 la quantité de porteurs de charge dans le canal. Par conséquent, plus cette valeur est faible, plus la quantité de porteurs de charge augmente rapidement, c'est-à-dire que l'OFET passe plus rapidement d'un état OFF à un état ON, ce qui est idéalement recherché.

## 2.2.2 Étude des performances des nano-anneaux dans les OFETs

Tableau 18 Récapitulatif des performances OFETs de tous les nano-anneaux de la littérature.

Dispositif OFET		$\mu_{FE,lin}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_{FE,Sat}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$V_{TH}$ (V)	SS (V/dec)
<b>cPBPB</b> <sup>33</sup>	Grille : Si/ Isolant : SiO <sub>2</sub> et octadecyltrichlorosilane (300 nm)/ Drain et source : Au (40 nm)/ SCO : <b>cPBPB</b>	nd	$1,50 \times 10^{-3}$	nd	nd
<b>cP<sub>4</sub></b> <sup>33</sup>	Grille : Si/ Isolant : SiO <sub>2</sub> et octadecyltrichlorosilane (300 nm)/ Drain et source : Au (40 nm)/ SCO : <b>cP<sub>4</sub></b>	nd	$1,50 \times 10^{-3}$	nd	nd
<b>cis-cDBDB</b> <sup>43</sup>	Grille : Si/ Isolant : SiO <sub>2</sub> et octadecyltrichlorosilane (300 nm)/ Drain et source : Au (40 nm)/ SCO : <b>cis-cDBDB</b>	nd	$4,10 \times 10^{-3}$	nd	nd
<b>trans-cDBDB</b> <sup>43</sup>	Grille : Si/ Isolant : SiO <sub>2</sub> et octadecyltrichlorosilane (300 nm)/ Drain et source : Au (40 nm)/ SCO : <b>trans-cDBDB</b>	nd	$9,90 \times 10^{-4}$	nd	nd
<b>[4]C-Et-Cbz</b> <sup>6</sup>	Grille : Al (150 nm)/ Isolant : SU-8 2000.5 photoresist (400 nm)/ Drain et source : Au (50 nm)/ SCO : <b>[4]C-Et-Cbz</b> (40 nm)	$9,65 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-5}$	-13,9	1,29
<b>[4]C-Bu-Cbz</b> <sup>6</sup>	Grille : Al (150 nm)/ Isolant : SU-8 2000.5 photoresist (400 nm)/ Drain et source : Au (50 nm)/ SCO : <b>[4]C-Bu-Cbz</b> (40 nm)	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-5}$	-12,6	0,89
<b>[4]C-Hex-Cbz</b> <sup>6</sup>	Grille : Al (150 nm)/ Isolant : SU-8 2000.5 photoresist (400 nm)/ Drain et source : Au (50 nm)/ SCO : <b>[4]C-Hex-Cbz</b> (40 nm)	$2,59 \times 10^{-6}$	$8,81 \times 10^{-6}$	-13,2	1,61
<b>[4]C-EtHex-Cbz</b> <sup>6</sup>	Grille : Al (150 nm)/ Isolant : SU-8 2000.5 photoresist (400 nm)/ Drain et source : Au (50 nm)/ SCO : <b>[4]C-EtHex-Cbz</b> (40 nm)	$4,21 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$	-16,2	1,69
<b>[5]C-Bu-Cbz</b> <sup>44</sup>	Grille : Al (150 nm)/ Isolant : SU-8 2000.5 photoresist (400 nm)/ Drain et source : Au (50 nm)/ SCO : <b>[4]C-Et-Cbz</b> (20 nm)	$9,30 \times 10^{-6}$	$4,22 \times 10^{-5}$	-28,8	4,4

nd : non déterminé

## 2.2.2.1 Les nano-anneaux à base de perylène diimide

Nuckolls et son équipe ont incorporé pour la première fois en 2016 les nano-anneaux **cP<sub>4</sub>** et **cPBPB**, présentés Figure 53, dans des OFETs de type n où seulement la mobilité des électrons est mesurée.<sup>33</sup> La couche de semi-conducteur a été déposée par spin-coating dans un dispositif de type

contact-bas. En régime saturé, à  $V_{DS} = 80$  V, les mobilités d'électrons saturées ( $\mu_{FE,sat}$ ) sont de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les deux molécules (Figure 60, Tableau 18). Ces performances sont bien supérieures que celles des composés acycliques qui sont de l'ordre de  $10^{-4}$  et  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cela montre le meilleur transport des électrons pour les nano-anneaux par rapport à leurs homologues acycliques. Cependant, ces mesures ont été réalisées seulement en régime saturé dans des conditions sans défaut.

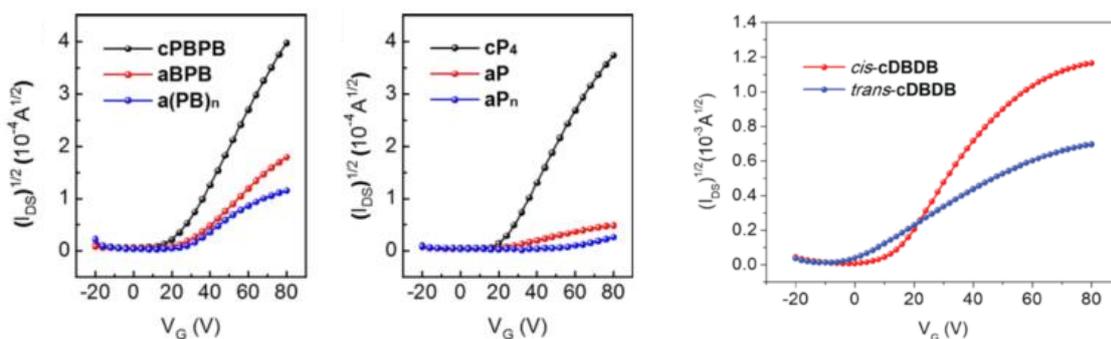


Figure 60 Courbes caractéristiques  $I_D$ - $V_{GS}$  des OFETs des molécules de l'équipe de Nuckolls en régime saturé. Figures extraites de la publication.<sup>33</sup>

Pour aller plus loin, Nuckolls et son équipe ont étendu leurs travaux en synthétisant deux nouveaux nano-anneaux à base de PDI. Les auteurs ont utilisé des dimères de PDI appelé hPDI qui sont reliés de manière covalente avec des bithiophènes phényles (B) dans une géométrie *cis* ou *trans* pour former les deux nano-anneaux : *cis*-cDBDB et *trans*-cDBDB (Figure 61).<sup>43, 45</sup>

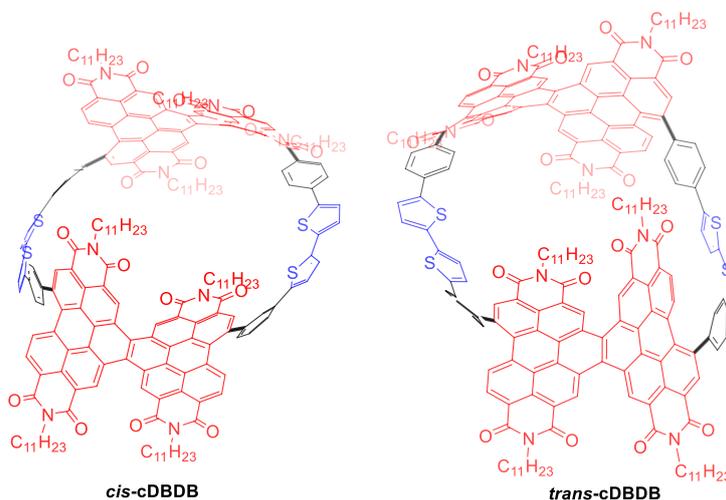


Figure 61 Structures moléculaires de *cis*-cDBDB et *trans*-cDBDB.<sup>43</sup>

Dans un premier temps, nous pouvons comparer cPBPB vu précédemment où les liaisons entre les PDIs et les phényles sont en position *trans* avec le nano-anneau *trans*-cDBDB. Ainsi, l'effet de la dimérisation des PDIs sur les propriétés de transport de charges peut être mis en évidence. Les mobilités en régime saturé sont respectivement de  $1,50 \times 10^{-3}$  et  $9,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour cPBPB et

**trans-cDBDB**. En dimérisant, la structure est plus rigide et la contrainte est augmentée induisant une baisse de la mobilité des charges.

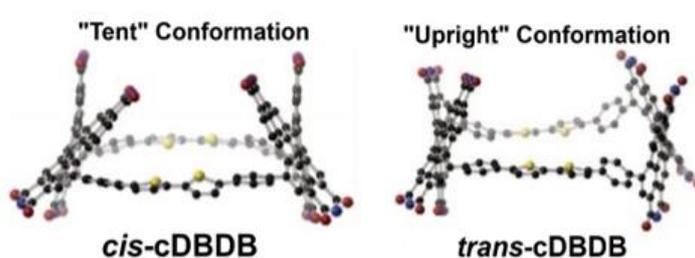


Figure 62 Conformations des nano-anneaux **cis-cDBDB** et **trans-cDBDB** d'après la DFT. Figure extrait de la publication.<sup>43</sup>

Ensuite, les calculs DFT montrent que le composé **cis-cDBDB** possède une structure plus flexible que le composé **trans-cDBDB** (Figure 62), cette différence entre les deux nano-anneaux induit des différences sur les propriétés de transport de charges. Les mobilités obtenues en régime saturé sont mesurées à partir de la courbe  $\sqrt{I}-V_{GS}$  (Figure 60, droite) et montrent un meilleur transport de charge pour **cis-cDBDB** ( $4,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par rapport à **trans-cDBDB** ( $9,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La plus grande flexibilité de **cis-cDBDB** induit une meilleure organisation dans la couche active de l'OFET.

Pour conclure, l'étude des propriétés de transport de charges dans des OFETs des nano-anneaux de l'équipe de Nuckolls, **CP4** et **CPBPB**, donne des mobilités en régime saturé de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Elles sont bien supérieures à celles obtenues pour les composés acycliques correspondants. Pour accroître les performances de **CPBPB**, les auteurs ont synthétisé des nano-anneaux avec cette fois-ci des dimères de PDI à la place des monomères de PDI. Les mobilités en régime saturé du composé **trans-cDBDB** sont moins élevées du fait de l'augmentation de la contrainte. Le nano-anneau **cis-cDBDB** présente une contrainte réduite par rapport à **trans-cDBDB** et les performances sont presque quatre fois supérieures. La faible contrainte dans le nano-anneau favorise une meilleure organisation de la couche active.

#### 2.2.2.2 Les nano-anneaux à quatre unités carbazoles : impact de la chaîne alkyle

Notre équipe, en collaboration avec celles d'Emmanuel Jacques à l'IETR à Rennes et Jérôme Cornil à Mons en Belgique, a également beaucoup travaillé dans le domaine du transport de charges au sein des nano-anneaux depuis 2019. Les nano-anneaux étudiés sont à base d'unités carbazoles avec différentes chaînes alkyles sur l'atome d'azote. Nous allons, dans un premier temps, comparer les nano-anneaux à quatre unités carbazoles entre eux, en fonction de la chaîne portée par l'atome d'azote. Quatre nano-anneaux, **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz** qui possèdent respectivement des chaînes éthyle, butyle, hexyle et éthylhexyle, ont été rapportés.<sup>3, 6</sup> Les structures de ces composés sont représentées sur la Figure 63.

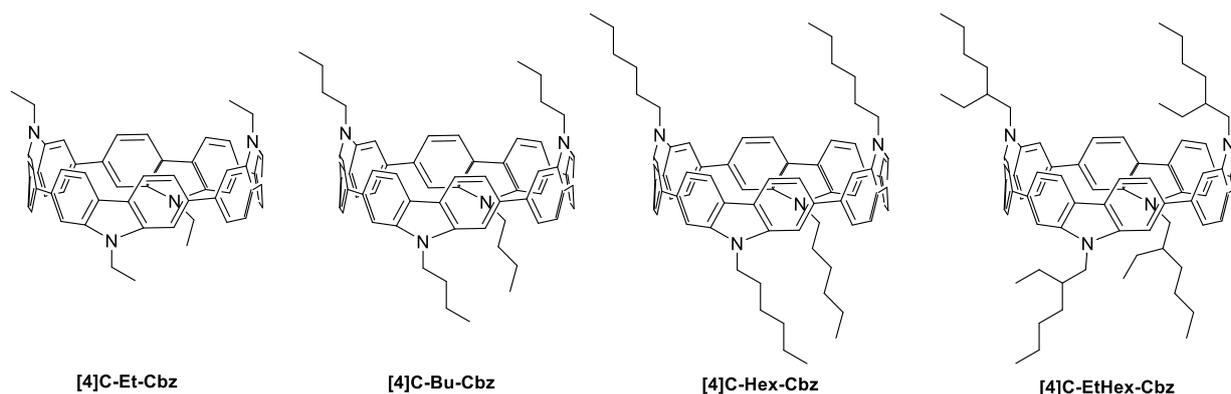


Figure 63 Structures de **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz**.<sup>6</sup>

Les composés ont ensuite été incorporés dans des OFETs de nature grille-basse et contact-bas (Figure 64) afin de protéger le SCO d'une exposition aux solvants, solutions de gravures, au dioxygène et à l'humidité. En effet, la couche semi-conductrice est déposée lors de la dernière étape en boîte à gants et les caractérisations sont également réalisées en boîte à gants. Ce dispositif a été utilisé pour l'ensemble des cyclophthalocyanines de cette partie bibliographique et pour les études réalisées dans le cadre de ma thèse. Ainsi toutes les performances sont parfaitement comparables et ne dépendent pas du dispositif. L'ensemble de ces mesures a été effectué par l'équipe d'Emmanuel Jacques à l'IETR à Rennes.

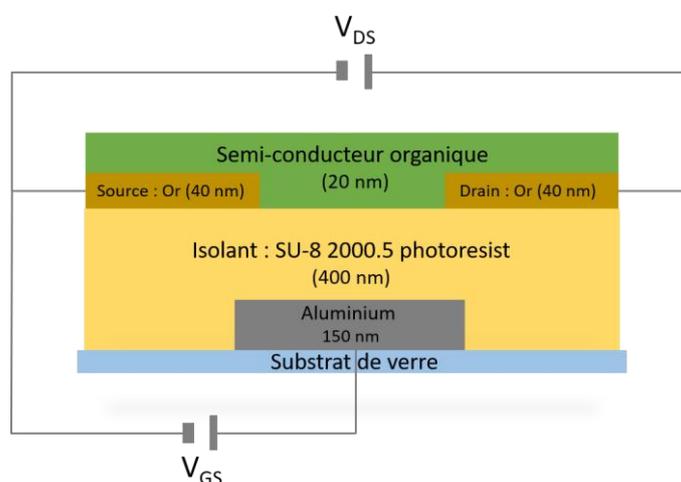


Figure 64 Dispositif OFET utilisé dans ce travail.

Les mobilités en régime saturé ( $\mu_{FE,sat}$ ) mesurées à  $V_{DS}$  fixé à 100 V de **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz** sont respectivement de  $1,03 \times 10^{-5}$ ,  $1,04 \times 10^{-5}$ ,  $0,88 \times 10^{-5}$  et  $1,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Tableau 18). Nous pouvons constater que les quatre nano-anneaux présentent des valeurs proches de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , caractérisant la similitude des structures. L'allongement et la ramification de la chaîne alkyle n'impacte pas ou très peu  $\mu_{FE,sat}$ . Toutefois,

lorsqu'on atteint la saturation, tous les pièges du SCO sont occupés et n'affectent donc pas la vitesse des porteurs de charge. Par conséquent, les proches valeurs de  $\mu_{FE,sat}$  montrent que le transport de charge est davantage associé à la structure cylindrique du corps  $\pi$ -conjugué plutôt qu'à la chaîne alkyle, comme attendu. Cependant, des effets d'arrangements pouvaient être espérés. Nous verrons plus tard qu'ils ne sont malgré tout pas négligeables.

Pour comprendre l'effet de la chaîne alkyle, il est plus intéressant de se concentrer sur la capacité du SCO à accumuler les charges à l'interface SCO/isolant caractérisée par les valeurs  $SS$ ,  $V_{TH}$  et  $\mu_{FE,lin}$ . Pour cela, la pente sous seuil ( $SS$ ) est un paramètre important, car elle est directement dépendante de la densité de défauts dans le SCO. Si cette densité est élevée alors les porteurs de charge sont facilement piégés et ne participent pas à la conduction électrique dans le canal. L'énergie nécessaire pour multiplier par dix les porteurs de charges, directement liée à  $SS$ , est alors plus importante, ce qui n'est pas souhaité.

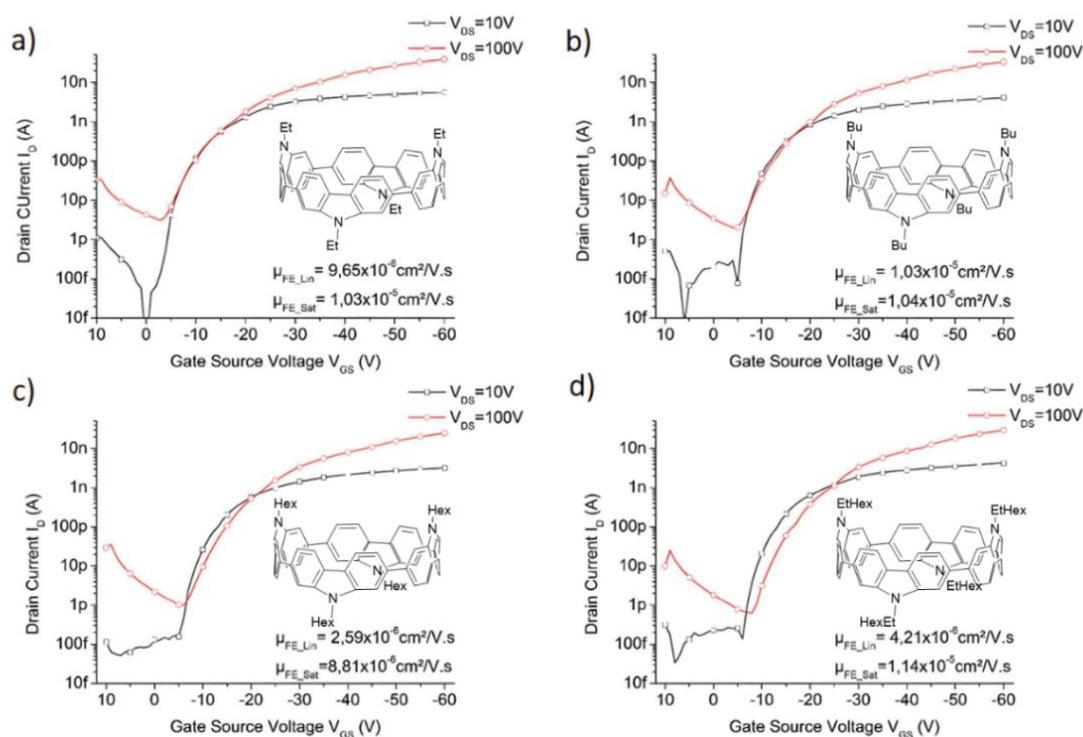


Figure 65 Courbes caractéristiques des OFETS de [4]C-Et-Cbz, [4]C-Bu-Cbz, [4]C-Hex-Cbz et [4]C-EtHex-Cbz en régimes linéaire (lignes noires) et saturé (lignes rouges).<sup>6</sup>

[4]C-Et-Cbz, [4]C-Bu-Cbz, [4]C-Hex-Cbz et [4]C-EtHex-Cbz ont une  $SS$  de 1,29, 0,89, 1,61 et 1,69 V/dec respectivement. Les  $SS$  les plus élevées sont mesurées pour [4]C-Hex-Cbz et [4]C-EtHex-Cbz tandis que [4]C-Bu-Cbz présente la moins élevée et [4]C-Et-Cbz une intermédiaire. Il semble donc que la chaîne butyle induit une meilleure organisation du film limitant les défauts tandis que les chaînes hexyle et éthylhexyle augmentent la densité de pièges. Ces résultats sont également confirmés par les

valeurs de  $V_{TH}$ . En effet, **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz** ont une  $V_{TH}$  de - 13,9 V, - 12,6 V, - 13,2 V et - 16,2 V respectivement. Ainsi, la chaîne butyle donne la  $V_{TH}$  la moins importante (- 12,6 V) tandis que l'éthylhexyle présente la  $V_{TH}$  la plus importante (- 16,2 V). Enfin, les  $\mu_{FE,lin}$  ont été déterminées à  $9,65 \times 10^{-6}$ ,  $10,3 \times 10^{-6}$ ,  $2,59 \times 10^{-6}$  et  $4,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz** respectivement. Les mobilités en régimes linéaire et saturé sont presque équivalentes pour **[4]C-Et-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** montrant ainsi le peu de défauts de ces molécules à l'état solide. La différence entre les deux régimes pour **[4]C-Hex-Cbz** et **[4]C-EtHex-Cbz** est d'environ une demi-décade pour les deux composés. Plus la taille de la chaîne alkyle augmente, plus il y a de pièges dans le matériau. Les mobilités restent cependant très proches entre les deux régimes, montrant que l'impact de la chaîne alkyle, bien qu'existant, reste modéré.

En plus de ces nano-anneaux, nous avons aussi incorporé un **[8]CPP** dans un OFET. Cependant, aucune mobilité à effet de champ n'a pu être mesurée, montrant l'importance de l'atome d'azote pour obtenir des mobilités en OFET. Ces mesures sur le **[8]CPP** constituent là aussi la première incorporation des CPPs dans une OFET ne montrant de manière surprenante aucune modulation.

### 2.2.2.3 Le nano-anneau à cinq unités carbazoles : impact de la taille du nano-anneau

L'exemple le plus récent d'incorporation d'un nano-anneau dans un OFET est **[5]C-Bu-Cbz** (Figure 66) qui est un nano-anneau à cinq unités carbazoles. Les chaînes sur les atomes d'azote sont des chaînes butyles, car les meilleures performances avec les nano-anneaux à quatre unités carbazoles ont été obtenues avec cette taille de chaîne. Dans cette étude, une comparaison avec **[4]C-Bu-Cbz** a donc été réalisée afin de voir l'influence de la taille de l'anneau sur les propriétés de transport.<sup>44</sup>

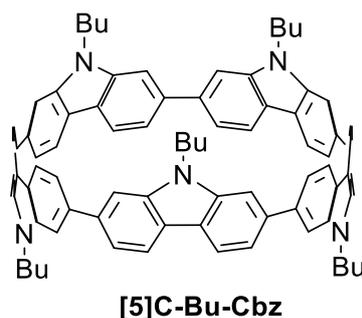


Figure 66 Structure moléculaire de **[5]C-Bu-Cbz**.<sup>44</sup>

La mobilité en régime saturé du nano-anneau à cinq unités est quatre fois supérieure à celle du nano-anneau à quatre unités ( $4,22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  vs  $1,04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cependant la  $V_{TH}$  (-28,8 vs -12,8 V) et la pente sous seuil (4,40 vs 0,89 V) sont bien plus importantes. De plus, en régime linéaire, les  $\mu_{FE,lin}$  sont respectivement de  $0,93 \times 10^{-5}$  et  $1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[5]C-Bu-Cbz** et

**[4]C-Bu-Cbz.** La plus grande différence entre  $\mu_{FE,sat}$  et  $\mu_{FE,lin}$  observée pour **[5]C-Bu-Cbz** montre que l'augmentation de la taille de l'anneau apporte plus de défauts dans le matériau à l'état solide. Comme pour le **[8]CPP**, nous avons aussi essayé d'incorporer le **[10]CPP** dans un OFET, mais toujours aucune mobilité à effet de champs n'a pu être extraite montrant l'importance de l'atome d'azote.

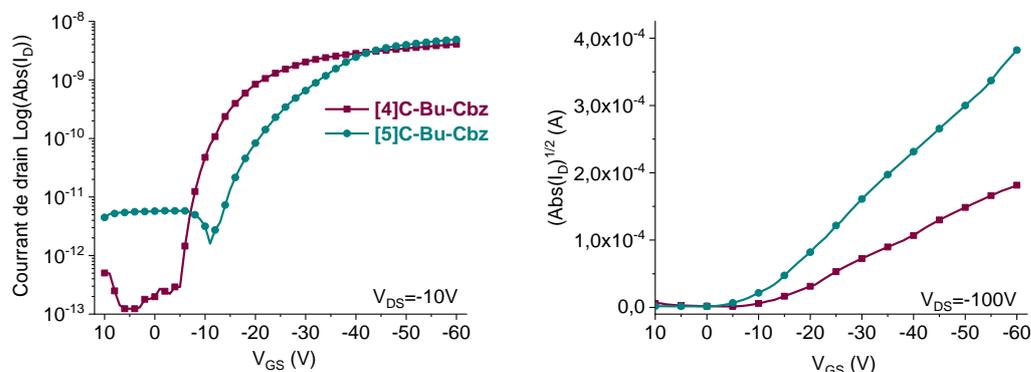


Figure 67 Courbes caractéristiques de transferts en régime linéaire (gauche) et saturé (droite) de **[4]C-Bu-Cbz** et **[5]C-Bu-Cbz**.

Pour conclure, **[8]CPP** et **[10]CPP** ne possèdent aucune mobilité de charges en OFET. Les nano-anneaux à base de carbazole possèdent tous des mobilités de charges, montrant l'importance de l'atome d'azote pour le transport de charges. Ensuite, les nano-anneaux à base de carbazoles ont été comparés et montrent qu'il y a très peu d'impact de la chaîne alkyle sur les mobilités qui sont du même ordre de grandeur. Quand la taille de l'anneau augmente à cinq unités carbazoles, la mobilité en régime saturé est quatre fois supérieure, mais beaucoup plus de défauts apparaissent à l'état solide. La présence de peu de défauts dans le matériau est un paramètre important pour l'utilisation de ces matériaux dans d'autres dispositifs électroniques. Des études en fonction de la taille du cycle sont actuellement en cours dans l'équipe.

Les travaux qui sont présentés dans le chapitre 3 ont cherché à contribuer à ce domaine qu'est l'étude des propriétés de transport des nano-anneaux. Nous nous sommes, comme l'équipe de Nuckolls, intéressés aux différences qui existent par rapport aux homologues linéaires et à l'influence de la substitution. Ces travaux permettent d'avancer vers l'obtention de matériaux fonctionnels à base de nano-anneaux.

### 2.2.3 Mobilité des nano-anneaux par le modèle Space Charge-Limited Current (SCLC)

Un deuxième modèle existe pour mesurer les mobilités des charges. Il s'agit du modèle SCLC. Alors que dans les OFETs, la mobilité à effet de champs est mesurée, en SCLC, c'est la mobilité intrinsèque du SCO qui est mesurée. Ce n'est pas un dispositif pour l'EO en tant que tel, mais nous

allons en parler, car cela permet notamment de s'affranchir de la nature de l'isolant et des interactions SCO/isolant qui peuvent être à l'origine d'organisations différentes.

Tableau 19 Performances des nano-anneaux en SCLC.

	Dispositifs	$\mu_{\text{électrons}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_{\text{trous}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>Y1</b> <sup>46</sup>	ITO (150 nm)/ <b>Y1</b> (80 nm)/BCP (10 nm)/Liq (1 nm)/ Al (80 nm)	$4,50 \times 10^{-6}$	/
<b>[9]CPPH<sub>2,11</sub></b> <sup>47</sup>	ITO/ZnO/ <b>[9]CPPH<sub>2,11</sub></b> (40 nm)/Ca/Al	$1,80 \times 10^{-4}$	/
<b>[9]CPPH<sub>2,11</sub></b> <sup>47</sup>	ITO/PEDOT:PSS/ <b>[9]CPPH<sub>2,11</sub></b> (40 nm)/MoO <sub>3</sub> /Ag	/	$9,49 \times 10^{-6}$
<b>[4]C-Et-Cbz</b> <sup>6</sup>	Au(50 nm)/ <b>[4]C-Et-Cbz</b> (40 nm)/ Au(50 nm)	/	$2,71 \times 10^{-4}$
<b>[4]C-Bu-Cbz</b> <sup>6</sup>	Au(50 nm)/ <b>[4]C-Bu-Cbz</b> (40 nm)/ Au(50nm)	/	$2,78 \times 10^{-4}$
<b>[4]C-Hex-Cbz</b> <sup>6</sup>	Au(50 nm)/ <b>[4]C-Hex-Cbz</b> (40 nm)/ Au(50 nm)	/	$1,37 \times 10^{-4}$
<b>[8]CPP</b> <sup>6</sup>	Au(50 nm)/ <b>[8]CPP</b> (40nm)/ Au(50nm)	/	$1,21 \times 10^{-7}$
<b>[5]C-Bu-Cbz</b> <sup>44</sup>	Au(40 nm)/ <b>[5]C-Bu-Cbz</b> (20 nm)/ Au(40 nm)	/	$7,80 \times 10^{-5}$
<b>[10]CPP</b> <sup>44</sup>	Au(40 nm)/ <b>[10]CPP</b> (20 nm)/ Au(40 nm)	/	$1,10 \times 10^{-8}$

La première mesure SCLC d'un nano-anneau a été réalisée par l'équipe de Yamago en 2017 sur un **[10]CPP** possédant quatre groupements butoxy, désigné par **Y1** (Figure 68 gauche).<sup>46</sup> Le dispositif a été fabriqué par évaporation sous vide et la couche du matériau semi-conducteur a été déposée par spin-coating d'une solution de **Y1** dans du chlorobenzène suivi d'un recuit à 120 °C sous vide pendant 30 minutes. Les mobilités d'électrons obtenues pour **Y1** sont de  $4,5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La valeur reste assez faible, mais ces travaux représentaient la première mesure de mobilité de charges d'un nano-anneau.

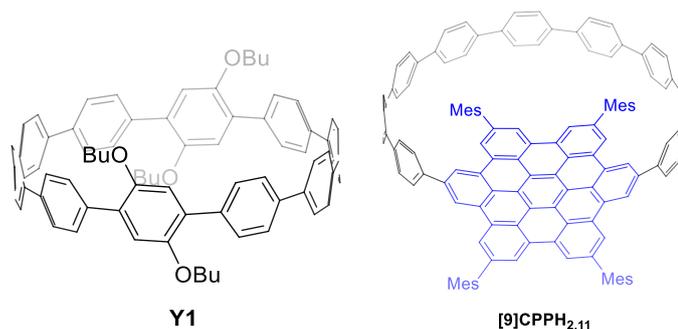


Figure 68 Représentation schématique de **Y1** et **[9]CPPH<sub>2,11</sub>**.

En 2022, l'équipe de Du a synthétisé le nano-anneau **[9]CPPH<sub>2,11</sub>** qui correspond à un **[9]CPP** avec un fragment hexabenzocoronène qui étend le système  $\pi$ -conjugué (Figure 68 droite).<sup>47</sup> Deux dispositifs ont été utilisés, un pour mesurer le transport des trous et un pour mesurer le transport des électrons. Comparée à **Y1**, la mobilité d'électrons est supérieure de deux décades ( $\mu_{\text{électrons}} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  vs  $4,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). En effet, un système  $\pi$ -conjugué plus étendu améliore les interactions intramoléculaires qui augmentent la mobilité des électrons. Les mobilités de trous sont évaluées à  $9,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Tableau 19). À ce jour, **[9]CPPH<sub>2,11</sub>** est le seul nano-anneau pour lequel les mobilités de trous et d'électrons ont été mesurées montrant le caractère ambipolaire de ce nano-anneau.

Notre équipe, en plus des mesures en OFETs classiques présentées ci-dessus, a également appliqué le modèle SCLC directement sur le dispositif OFET en passant un courant entre le drain et la source, tous deux composés d'or. En appliquant la loi de Mott-Guerney, les mobilités de trous des nano-anneaux de carbazole ont pu être obtenues. Elles sont respectivement de  $2,71 \times 10^{-4}$ ,  $2,78 \times 10^{-4}$ ,  $1,37 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[4]C-Et-Cbz**, **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Hex-Cbz** (Tableau 19). Le carbazole étant un fragment riche en électrons, les mobilités de trous sont considérablement augmentées par rapport au **[8]CPP** ( $\mu_{\text{trous}} = 1,21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui possède seulement des unités phényles.<sup>6</sup>

En augmentant la taille du nano-anneau, la mobilité des trous diminue ( $\mu_{\text{trous}} = 7,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[5]C-Bu-Cbz** vs  $\mu_{\text{trous}} = 2,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[4]C-Bu-Cbz**).<sup>44</sup> Comme nous l'avons vu pour les OFETs, les défauts sont plus importants pour le nano-anneau à cinq unités et les performances sont donc plus faibles. Cependant, par rapport au **[10]CPP** ( $\mu_{\text{trous}} = 1,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la mobilité de trous est bien plus élevée grâce à la présence des fragments carbazoles riches en électrons.

Pour conclure, il existe encore très peu d'exemples dans la littérature de mesures SCLC des nano-anneaux. **Y1** représente la première mesure de mobilité réalisée pour un nano-anneau avec une mobilité d'électrons de  $4,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'équipe de Du a ensuite amélioré le transport d'électrons grâce à l'ajout du fragment hexabenzocoronène, qui possède un système  $\pi$ -conjugué plus

étendu, qui doit améliorer les interactions intramoléculaires, pour atteindre une mobilité de  $1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Plusieurs mobilités de trous ont été mesurées grâce à l'incorporation de fragments carbazoles riches en électrons conduisant à des mobilités aux alentours de  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les nano-anneaux à quatre unités carbazoles et  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le nano-anneau à cinq unités carbazole. La taille de la chaîne alkyle n'a que très peu d'impact sur les mobilités en SCLC, c'est un résultat différent de l'OFET. Enfin, les cyclocarbazoles transportent plus efficacement les trous que les CPPs, nano-anneaux contenant seulement des phényles.

### 2.3 Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) fluorescentes

Les propriétés de fluorescence uniques des nano-anneaux ont conduit à leur incorporation dans des OLEDs. Le fonctionnement des OLEDs a déjà été détaillé dans le chapitre 1, nous nous concentrerons, dans cette partie, seulement sur les deux publications concernant des nano-anneaux utilisés dans des OLEDs.

L'équipe de Huang rapporte, en 2016, une comparaison entre un nano-anneau à quatre unités fluorène comportant des chaînes propyles, **[4]CF**, et son homologue linéaire, **[4]LF** (Figure 69).<sup>48</sup> Le nano-anneau a une fluorescence verte en solution (THF) et à l'état solide avec une longueur d'onde d'émission maximale à 512 nm tandis que le composé linéaire **[4]LF** possède une fluorescence bleue ( $\lambda_{\text{max}}$  à environ 400 nm). Si le rendement quantique en solution de **[4]LF** est deux fois plus élevé que celui de **[4]CF** (0,85 vs 0,45), il est à noter que les rendements quantiques à l'état solide sont proches (0,41 pour **[4]LF** vs 0,48 pour **[4]CF**). Ainsi, en termes de rendement quantique, aucune différence n'est observée pour le nano-anneau entre la solution et l'état solide, indiquant peu d'interactions intermoléculaires. Ceci est particulièrement important pour les dispositifs optoélectroniques.

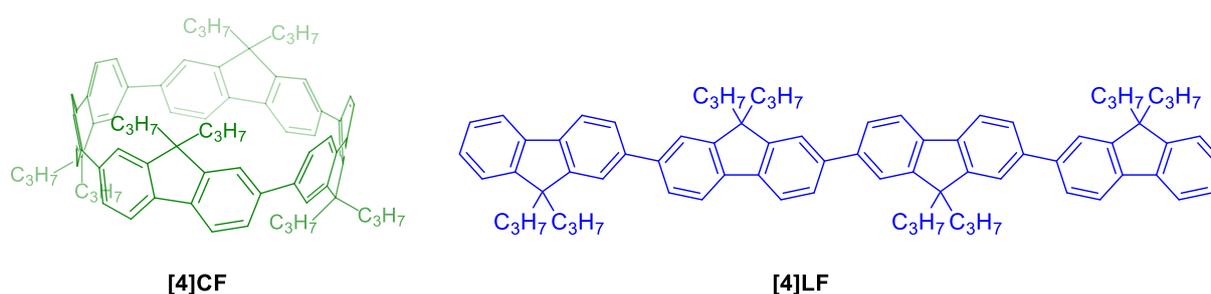


Figure 69 Structure moléculaire de **[4]CF** et **[4]LF**.<sup>48</sup>

Les auteurs ont par ailleurs mesuré les niveaux HOMO et LUMO du nano-anneau à respectivement -5,35 et -2,35 eV, correspondant à un gap de 3,00 eV. Pour le composé linéaire, seule l'oxydation a été mesurée. Il possède un potentiel de demi-vague supérieure de 0,27 V (0,88 pour **[4]LF** et 0,61 V pour **[4]CF**). La HOMO de **[4]LF** est donc plus basse que celle de **[4]CF**. Aucune étude en réduction pour **[4]LF** n'a été réalisée, ne permettant pas d'avoir le niveau de la LUMO du composé. Au

vu du diagramme énergétique du dispositif utilisé ensuite (Figure 70), l'alignement de la HOMO par rapport à PEDOT:PSS est meilleur pour le nano-anneau (plus haute que le linéaire), ce qui favorise l'injection des trous jusqu'à la couche émissive constituée par le tétrafluorène.

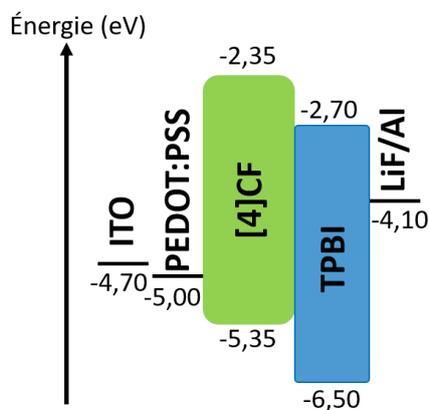


Figure 70 Diagramme énergétique du dispositif utilisé pour [4]CF.

Pour cette raison, seul le nano-anneau a été incorporé en tant qu'émetteur dans une OLED fluorescente. Le dispositif utilisé est ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/[4]CF (60 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (80 nm) (Figure 70). La couche émissive a été déposée par spin-coating d'une solution de [4]CF dans du chloroforme. Les coordonnées chromatiques CIE à partir du spectre d'électroluminescence (Figure 71 a) sont de 0,25 ; 0,52 ce qui correspond bien à la fluorescence verte du nano-anneau. Huang et son équipe n'ont pas rapporté de rendement quantique externe (EQE), mais seulement une luminance maximale et une efficacité lumineuse. Elles sont respectivement de 878 cd/cm<sup>2</sup> et 0,83 cd/A. Ces performances restent très faibles pour une OLED, mais cela montre qu'un nano-anneau peut être utilisé en tant qu'émetteur dans une OLED fluorescente.

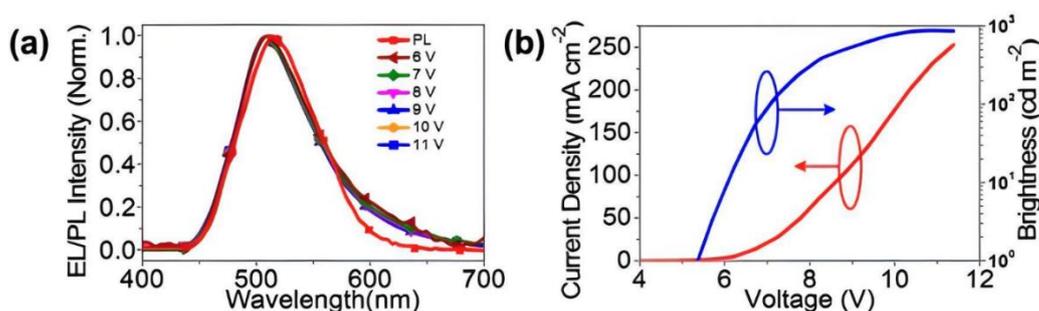


Figure 71 (a) Spectre d'électroluminescence de [4]CF à différentes tensions. (b) Densité de courant en fonction de la tension (bleu) et luminance en fonction de la tension (rouge) de [4]CF. Figures extraites de la publication.<sup>48</sup>

Plus récemment, en 2023, les équipes de Yamago, Kaji et Zysman-Colman ont publié un nano-anneau dérivé du [10]CPP incorporant quatre fragments phénoxazinephényle (PXZPh) : 4PXZPh-[10]CPP (Figure 72).<sup>49</sup> L'objectif des auteurs est d'utiliser les fragments PXZPh comme donneur

et le corps [10]CPP comme accepteur afin d'obtenir une molécule donneur-accepteur avec des propriétés TADF.

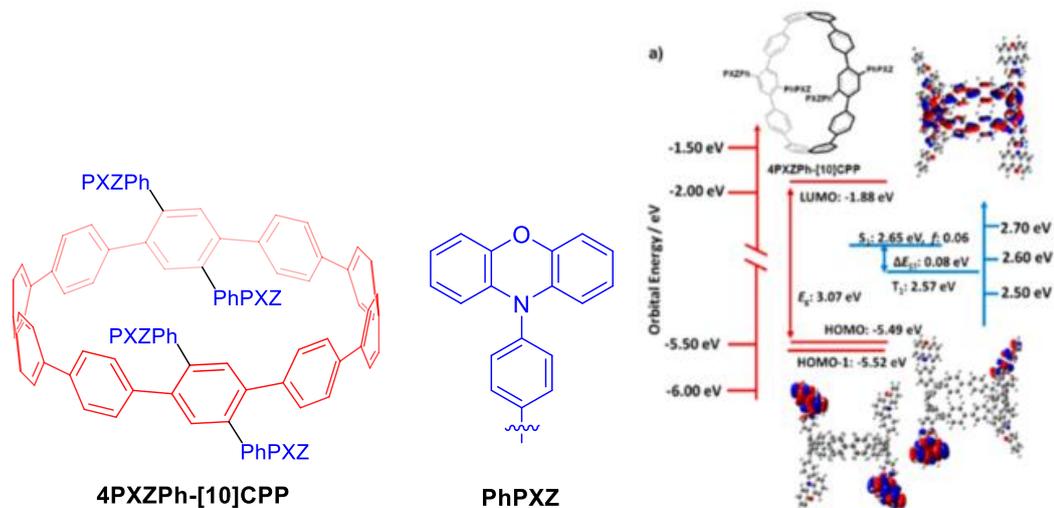


Figure 72 Gauche, représentation schématique de **4PXZPh-[10]CPP**. Droite, Diagramme énergétique des niveaux électroniques et représentation de la densité électronique de la HOMO-1, HOMO et LUMO de **4PXZPh-[10]CPP**.<sup>49</sup>

Des calculs TD-DFT montrent une délocalisation de la HOMO et de la HOMO-1 sur deux groupements donneurs et de la LUMO sur le corps [10]CPP. Il y a donc bien une séparation des orbitales autorisant un transfert de charges du donneur à l'accepteur et conduisant à un  $\Delta E_{ST}$  théorique (différence entre  $S_1$  et  $T_1$ ) de 0,08 eV (Figure 72 droite). Ce faible  $\Delta E_{ST}$  favorise le croisement intersystème inversé (RISC) responsable de la propriété TADF. Cependant, à partir des spectres de phosphorescence et de fluorescence, les énergies des états  $T_1$  et  $S_1$  ont été déterminées et le  $\Delta E_{ST}$  expérimental est bien plus élevé que celui attendu. En effet, ils sont respectivement de 0,50 et 0,68 eV dans le dichlorométhane et le toluène. Ce grand écart rend impossible le RISC.

Les auteurs ont ensuite mesuré les propriétés photophysiques de la couche émissive (EML) qui est utilisée dans le dispositif. L'EML se compose de **4PXZPh-[10]CPP** à 10 % en masse dans la matrice CzSi (structure représentée sur la Figure 73). Un film a été fabriqué pour mesurer le rendement quantique et le temps de vie de photoluminescence. L'EML possède une émission bleue ( $\lambda_{em}=475$  nm) avec un rendement quantique de 29 %. Dans un système TADF, le temps de vie d'émission retardée augmente quand la température augmente. Ici, les temps de vie mesurés de 300 K à 200 K montrent que le temps de vie d'émission retardée augmente quand la température diminue, ce qui prouve que l'émission n'est pas TADF.

Puis, ils ont incorporé **4PXZPh-[10]CPP** en tant qu'émetteur dans une OLED fluorescente. Le dispositif utilisé est ITO (50 nm)/poly(3,4-éthylènedioxythiophène)polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS)(40 nm)/poly(9-vinylcarbazole)(PVK)(15 nm)/10 wt % **4PXZPh-[10]CPP**:CzSi/dibenzo- [b,d

]furan-2,8-diylbis(diphénylphosphineoxide)(PPF)(5 nm)/1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phényl]benzène (BmPyPhB) (45 nm)/lithium quinolin-8-olate (Liq) (1 nm)/Al (80 nm) où la couche émissive a été déposée par spin-coating (Figure 73 gauche). L'OLED montre une émission dans le bleu à 465 nm avec une  $EQE_{max}$  de 1,0 % à 1 mA/cm<sup>2</sup> (Figure 73 droite). L'efficacité de cette OLED est donc basse à cause de la combinaison d'un faible rendement quantique de 29 % et d'un inefficace RISC.

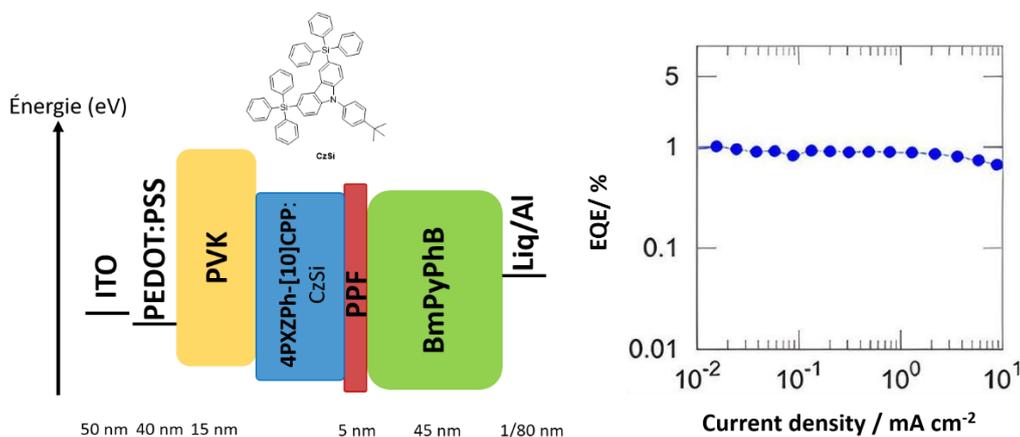


Figure 73 (gauche) Diagramme énergétique du dispositif incorporant **4PXZPh-[10]CPP**. (droite) Roll-off de **4PXZPh-[10]CPP** extrait de la publication.<sup>49</sup>

Pour conclure, les nano-anneaux **[4]CF** et **4PXZPh-[10]CPP** ont été incorporés dans des OLEDs fluorescentes. Les performances restent faibles par rapport à la littérature<sup>50</sup>, mais montrent la possibilité d'utiliser des nano-anneaux dans des OLEDs. Le développement de nouveaux nano-anneaux possédant des propriétés TADF par exemple devrait augmenter considérablement les performances.

## 2.4 Conclusions et perspectives

Dans cette partie nous venons de voir que plusieurs nano-anneaux ont été incorporés dans des dispositifs d'EO. À chaque fois que les auteurs comparent les performances entre les nano-anneaux et leurs homologues linéaires, de meilleurs résultats sont obtenus pour les composés cycliques. En effet, grâce à leurs propriétés électroniques singulières, les gaps électroniques sont généralement plus étroits et facilitent l'injection des charges dans les dispositifs. Il n'existe cependant que très peu d'exemples encore dans la littérature et les performances restent faibles pour l'instant. Il est donc important de continuer à concevoir de nouveaux nano-anneaux pour l'EO afin d'augmenter les performances. C'est l'un des buts de ma thèse.

Une première piste, à l'instar de **4PXZPh-[10]CPP**, serait la conception de nano-anneaux donneur-accepteur (D/A). En effet, les molécules D/A possèdent des propriétés très intéressantes pour l'électronique organique, comme nous avons pu voir dans le chapitre 1. La combinaison des propriétés singulières des nano-anneaux et des propriétés des molécules D/A pourrait conduire à de bien

meilleures performances. En effet, Negri et son équipe ont déjà prédit de bonnes propriétés de transport théoriques dans des nano-anneaux D/A.<sup>51</sup> Dans la partie suivante, nous allons passer en revue tous les nano-anneaux donneurs-accepteurs déjà publiés dans la littérature.

### 3 Les nano-anneaux de type Donneur-Accepteur

#### 3.1 Différentes configurations des nano-anneaux donneur-accepteur

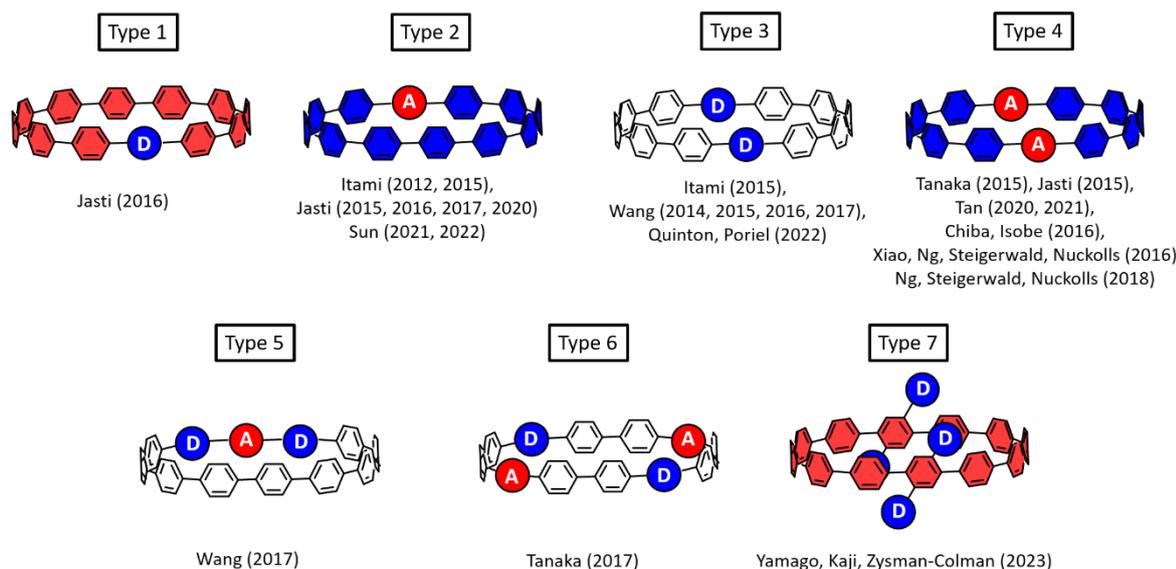


Figure 74 Les différentes configurations de nano-anneaux D/A reportées dans la littérature.

Il existe beaucoup de configurations possibles pour construire un nano-anneau donneur-accepteur (D/A, Figure 74). En effet, les phényles peuvent être vus comme donneurs ou accepteurs lorsque respectivement accompagnés de fragments pauvres ou riches en électrons. Il peut y avoir seulement un donneur<sup>52</sup> (type 1) ou un accepteur<sup>7, 53-59</sup> (type 2), mais aussi plusieurs fragments donneurs<sup>60-65</sup> (type 3) ou plusieurs fragments accepteurs<sup>8, 14, 33, 43, 55, 59, 66-67</sup> (type 4). D'autres publications reportent l'utilisation des phényles comme séparateurs entre les groupements donneurs et accepteurs qui se trouvent dans le cycle, côte-à-côte<sup>68</sup> (type 5) ou séparés par plusieurs phényles<sup>69</sup> (type 6). Enfin, un CPP peut servir de donneur ou d'accepteur et l'ajout du fragment riche en électrons se fait en périphérie de l'anneau<sup>49</sup> (type 7). Dans cette partie, nous rapporterons les différents nano-anneaux D/A dans la littérature pour lesquels les auteurs ont étudié les propriétés de transfert de charges intramoléculaire (ICT).

#### 3.2 Influence de la force du groupement accepteur incorporé au sein d'un CPP

Dans un premier temps, nous allons voir les nano-anneaux de type 2 ou 4 qui possèdent un ou plusieurs fragments accepteurs au sein d'un CPP. Le premier nano-anneau D/A de type 4 a été publié par l'équipe d'Itami en 2012 avec l'incorporation de deux fragments accepteurs bipyridine dans un

[18]CPP, dans lequel les phényles jouent le rôle de donneur pour former la molécule **[14,4]CPPy** (Figure 75, haut).<sup>54</sup> Des calculs de TD-DFT (B3LYP/6-31G(d)) montrent que les densités électroniques de la HOMO et de la LUMO sont délocalisées sur tout le cycle avec une plus forte contribution de la HOMO sur le donneur et de la LUMO sur l'accepteur. Un faible ICT entre les groupements peut être attendu. Afin d'augmenter le caractère électroattracteur des pyridines, les auteurs ont protoné les atomes d'azote par ajout de HCl. La mesure des spectres de fluorescence dans le DCM en l'absence puis en présence de HCl montre un fort effet bathochrome de 427 nm à 540 nm. Ainsi l'ICT, dans le nano-anneau avec le pyridinium est largement augmenté (Figure 75, bas).

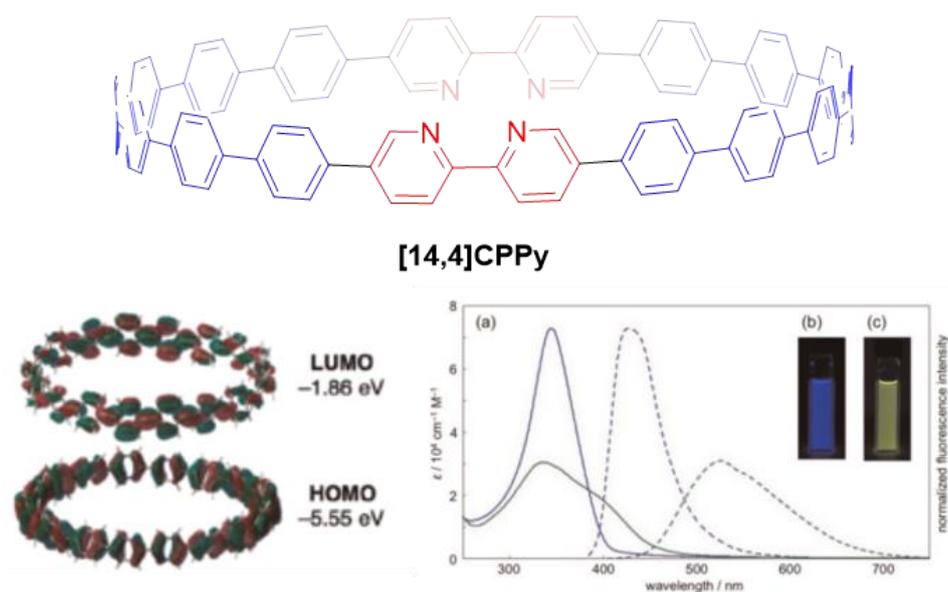


Figure 75 Haut. Structure moléculaire de **[14,4]CPPy**. Bas. Représentation de la densité électronique de la HOMO et la LUMO (gauche) et spectre d'absorption et d'émission de **[14,4]CPPy** (lignes violettes) et **[14,4]CPPyH<sup>+</sup>** (lignes vertes). Figures extraites de la publication.<sup>54</sup>

En 2015 et 2016, le groupe de Jasti a publié deux articles sur des CPPs incorporant un ou plusieurs groupes pyridine.<sup>55, 57</sup> Dans un premier temps, deux nano-anneaux D/A ont été synthétisés avec un et deux groupements pyridine respectivement **J1** et **J2** dans un [8]CPP. Puis dans un second temps un nano-anneau avec une pyridine dans un [6]CPP nommé **aza[6]CPP**. En DFT (B3LYP/6-31g\*), les densités électroniques des HOMO-LUMO sont délocalisées sur tout le cycle pour les trois molécules ne prédisant pas un fort ICT (Figure 76, bas).

Les auteurs ont donc méthylé les pyridines pour former **J3** et **J4** qui possèdent respectivement un et deux groupements pyridinium (contre-ion : le triflate) et **N-methylaza[6]CPP** (contre-ion : l'iodure). Les groupements pyridinium étant de bien meilleurs accepteurs, le niveau LUMO est fortement stabilisé et la densité électronique de la LUMO est fortement localisée sur ces groupements

et celle de la HOMO sur les phényles favorisant l'ICT (Figure 76, bas). Aucune expérience n'a été réalisée pour caractériser cet ICT.

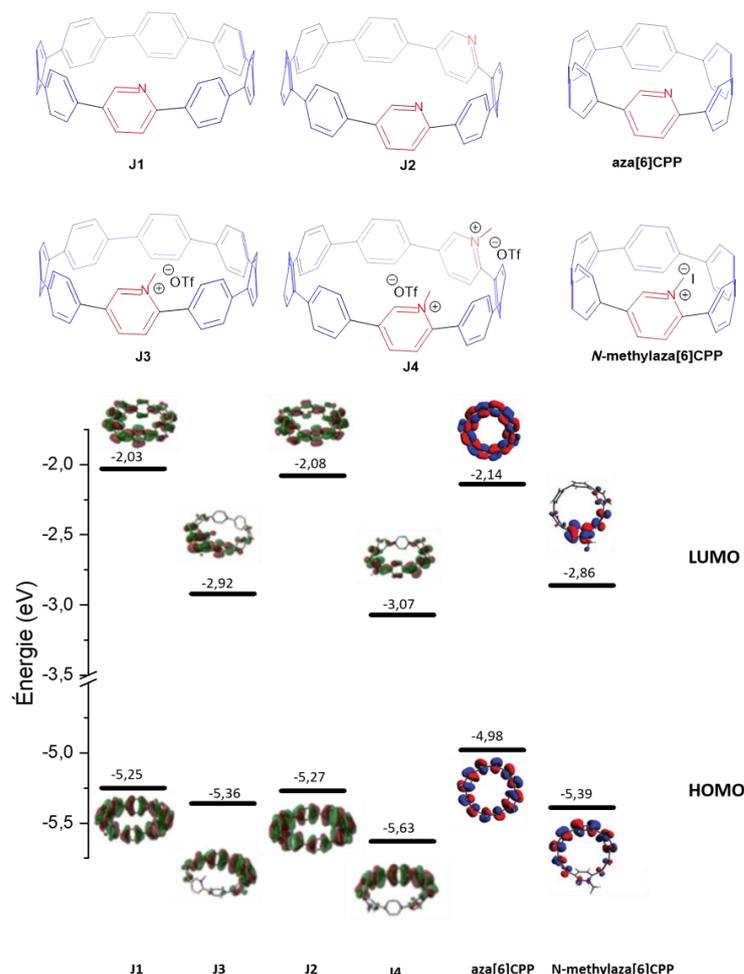


Figure 76 Haut. Structures moléculaires de **J1**, **J2**, **J3**, **J4**, **aza[6]CPP** et **N-methylaza[6]CPP**. Bas. Diagramme énergétique des niveaux électroniques des orbitales frontières des nano-anneaux D/A. Représentation des orbitales extraites des publications.<sup>55, 57</sup>

En 2015, l'équipe d'Itami a synthétisé deux nano-anneaux D/A de type 2 incorporant une anthraquinone (**[10]CPAq**) ou un groupement anthracène dimalonitrile (**[10]CPTcaq**) en tant qu'accepteur au sein de dix unités phényles jouant le rôle de donneur.<sup>53</sup> Les molécules sont représentées sur la Figure 77, haut. Pour les deux composés, en DFT (B3LYP/6-31G(d)), la HOMO est fortement délocalisée sur les unités phényles et la LUMO sur les groupements pauvres en électrons (anthraquinone ou anthracène dimalonitrile). Les auteurs ont ensuite fait des mesures de fluorescence en faisant varier la polarité du solvant afin de caractériser cet ICT. Un fort effet solvatochrome est présent avec un décalage vers le rouge, en émission, de 95 nm du tétrachlorure de carbone au

chlorobenzène pour **[10]CPAq**. Pour **[10]CPTcaq**, le même effet est observé avec un décalage de 31 nm entre le tétrachlorure de carbone et le benzène. Cet effet solvatochrome et la délocalisation du nuage électronique montrent le fort ICT dans les deux nano-anneaux qui augmente en fonction de la force de l'accepteur (Figure 77).

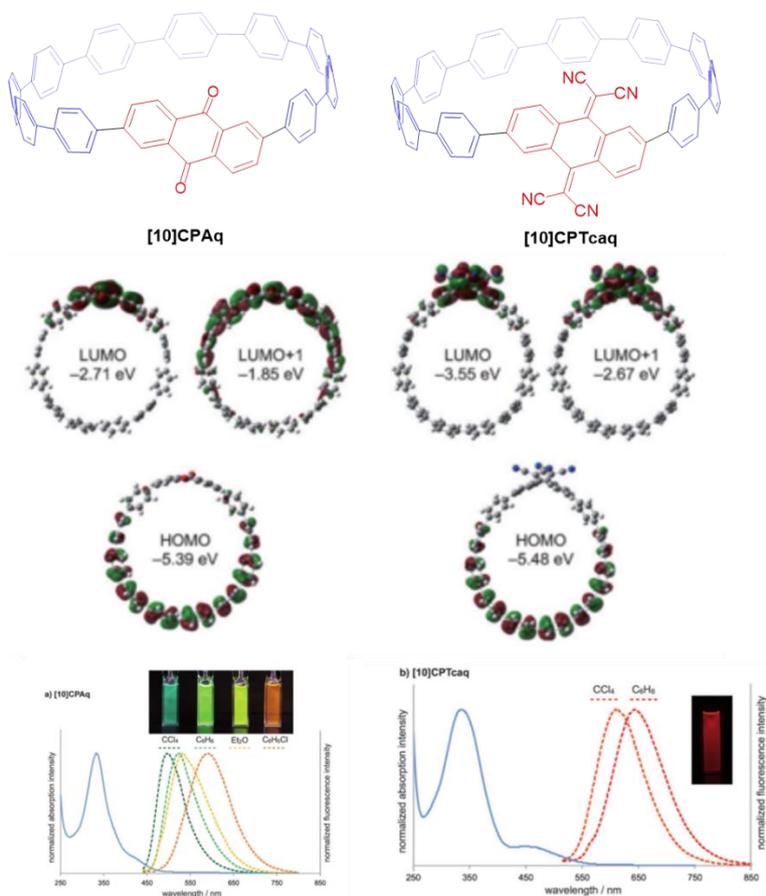


Figure 77 Haut. Structures moléculaires de **[10]CPAq** et **[10]CPTcaq**. Milieu. Représentation de la densité électronique sur la HOMO, la LUMO et la LUMO+1. Bas. Spectre d'absorption et d'émission dans différents solvants de **[10]CPAq** (gauche) et **[10]CPTcaq** (droite). Figures extraites de la publication.<sup>53</sup>

En 2021, l'équipe de Sun a rapporté un dimère de **[10]CPP** connecté entre eux par un pyrène accepteur avec différentes chaînes (**S1a-c**).<sup>59</sup> Deux conformation sont possibles : *cis* où les nano-anneaux se superposent et *trans* où les nano-anneaux sont opposés (Figure 78, haut). Dans ces composés le pyrène substitué est le fragment électroattracteur et les **[10]CPP** sont considérés comme donneurs d'électrons.

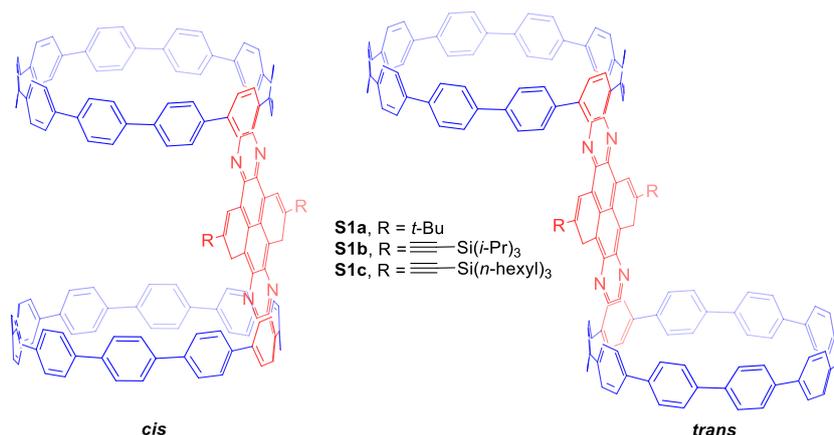


Figure 78 Structures moléculaires *cis* ou *trans* de **S1a**, **S1b** et **S1c**.<sup>59</sup>

D'après la DFT (B3LYP/6-31G(d,p)), la LUMO est localisée principalement sur le pyrène pour les deux composés. Pour le composé *cis* la HOMO est localisée sur les deux CPPs alors que pour le composé *trans*, elle n'est localisée que sur un seul CPP (Figure 79). Les charges sont donc bien séparées et un ICT est possible. Les auteurs ont ensuite mesuré des spectres d'émission dans différents solvants du composé **S1c** et ont observé un effet solvatochrome avec une différence d'environ 60 nm entre le solvant le moins polaire (CCl<sub>4</sub>) et le plus polaire (DMF). Un ICT est donc bien présent avec ces structures. Pour le caractériser, les auteurs ont ensuite appliqué le modèle  $E_T(30)$ .

Le modèle  $E_T(30)$  a été développé en 1963 pour la première fois par les équipes de Reichardt, Siepmann et Bohmann.<sup>70</sup> Ce modèle utilise les paramètres de polarité des solvants pour déterminer une constante  $E_T(30)$  dite aussi constante de Reichardt. Pour déterminer cette constante, l'équation 1 est utilisée :

$$E_T(30) = hcN\bar{\nu} \quad (1)$$

Où  $E_T(30)$  est en kcal.mol<sup>-1</sup>,  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $N$  le nombre d'Avogadro.  $\bar{\nu}$  est la fréquence d'absorption ou d'émission maximale.

Les différentes constantes  $E_T(30)$  des solvants ont ensuite été déterminées.<sup>71-73</sup> Plus le solvant est polaire et plus  $E_T(30)$  sera élevé. Pour utiliser le modèle, la longueur d'onde maximale en absorption ou émission est tracée en fonction de la constante  $E_T(30)$  du solvant. Quand une droite est obtenue, c'est que le composé possède un ICT. De plus, plus la pente est élevée et plus l'ICT est fort.

Dans cet exemple avec **S1c**, les auteurs ont démontré qu'ils avaient bien obtenu une droite en appliquant ce modèle, ce qui est caractéristique d'un ICT (Figure 79(b)). Cependant, aucune donnée sur la pente n'a été reportée.

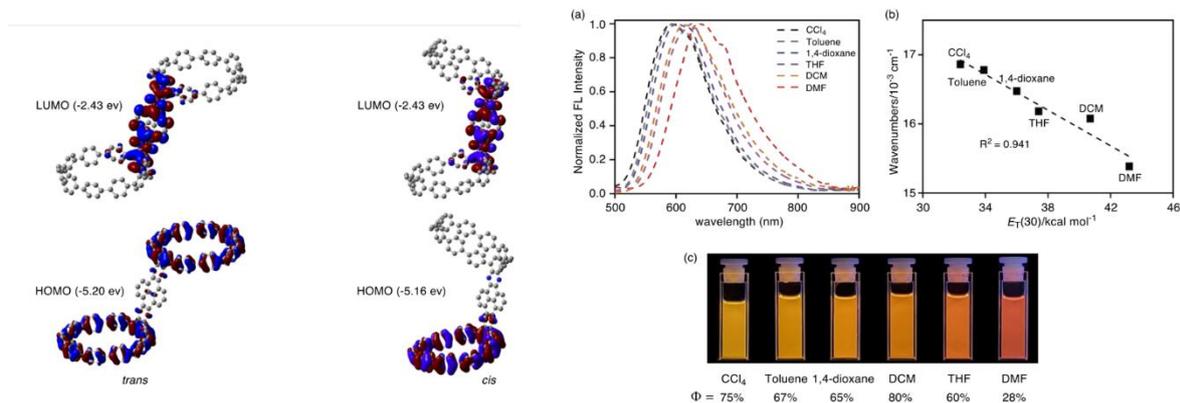


Figure 79 Gauche, représentation de la HOMO et LUMO par DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) des composés *cis* et *trans* (sans substituant sur le pyrène). Droite, (a) spectres d'émission dans différents solvants de **S1c**, (b) maxima d'émission de **S1c** dans différents solvants en cm<sup>-1</sup> en fonction de l'E<sub>T</sub>(30) de chaque solvant, (c) couleurs d'émission de **S1c** dans chaque solvant. Extrait de la publication.<sup>59</sup>

En 2022, l'équipe de Sun a synthétisé huit nouveaux nano-anneaux D/A sur une base [10]CPP où les phényles peuvent être considérés comme le donneur et les fragments phénanthrène (**S2a**, **S2b** et **S2c**), pyrène (**S3a** et **S3b**) et acénaphtylène (**S4a** et **S4b**) comme l'accepteur (Figure 80, haut).<sup>74</sup> Les auteurs ont réalisé des calculs DFT (M06-2X/6-311G\*) pour **S2a**, **S3a** et **S4a** qui montrent bien une délocalisation du nuage électronique sur le donneur pour la HOMO et sur l'accepteur pour la LUMO pour les trois molécules. Les études en fonction de la polarité du solvant montrent un effet bathochrome de la fluorescence quand la polarité du solvant augmente (Figure 80, bas) favorisant l'ICT. Pour le composé **S4c** un groupement TPA (triphénylamine) a été ajouté sur l'acénaphtylène. Le CPP devient alors un faible donneur, la TPA un fort donneur et l'acénaphtylène l'accepteur. La délocalisation du nuage électronique de la HOMO se trouve donc sur le groupement TPA et très faiblement sur le nano-anneau et la LUMO se trouve sur l'accepteur. Les études en fonction de la polarité du solvant montrent bien un ICT plus exacerbé que tous les autres composés, mais principalement sur le substituant et non sur le cycle, car la force du donneur TPA est supérieure à celle d'un CPP. Le corps cyclo-*para*-phénylène n'a donc que très peu d'effet dans cet exemple.

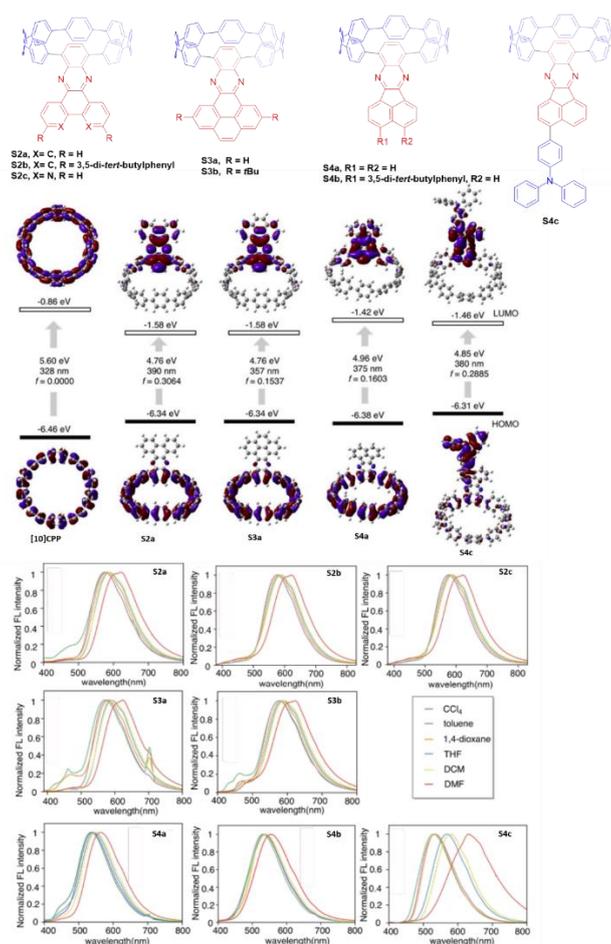


Figure 80 Haut. Structures moléculaires de **S2a-c**, **S3a-b** et **S4a-c**. Milieu. Représentation de la densité électronique sur la HOMO et la LUMO de **[10]CPP**, **S2a**, **S3a**, **S4a** et **S4c** extrait de la publication. Bas. Spectres d'émission dans différents solvants de tous les composés extraits de la publication.<sup>74</sup>

Les auteurs ont ensuite appliqué deux modèles pour caractériser cet ICT : Lippert-Mataga et  $E_T(30)$  dont les courbes sont représentées sur la Figure 81. Aucune différence majeure n'est observée entre les différents nano-anneaux D/A (**S2a-c**, **S3a-b** et **S4a-b**) avec une différence de moment dipolaire d'environ 11 D calculés à partir du modèle de Lippert-Mataga. Cette valeur de différence de moment dipolaire montre un ICT moyen par rapport à des valeurs dans la littérature de composés D/A (environ 30 D).<sup>75-77</sup> Pour **S4c**, la différence de moment dipolaire est de 21 D et 37 D dans les solvants apolaires et polaires respectivement. Cependant, le fort ICT se trouve entre la TPA et l'accepteur sans influence du nano-anneau.

L'équipe de Sun a ensuite appliqué le modèle  $E_T(30)$  aux différents nano-anneaux et une droite a bien été obtenue pour chaque nano-anneau, caractéristique d'un ICT. Cependant, les auteurs n'ont pas mentionné la pente obtenue pour chaque nano-anneau. Elle semble être proche pour tous les nano-anneaux excepté **S4c** (Figure 81, bas) en cohérence avec les valeurs  $\Delta\mu$  obtenues précédemment. Les trois accepteurs présentés dans cet article n'ont donc pas d'impact sur la force de l'ICT.

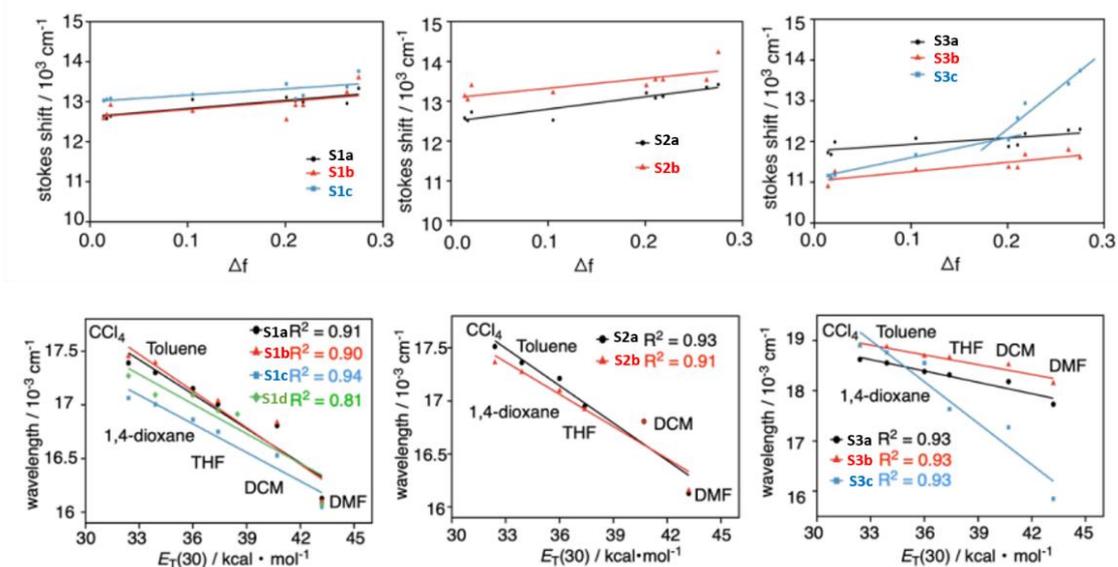


Figure 81 Application du modèle de Lippert-Mataga (haut) et du modèle  $E_T(30)$ (bas) aux nano-anneaux **S2a-d**, **S3a-b** et **S4a-b**.<sup>74</sup>

Pour conclure, nous avons vu des exemples de nano-anneaux D/A de type 2 et 4 pour lesquels les phényles sont des donneurs d'électrons et les groupements ajoutés des accepteurs d'électrons. Pour les composés comportant des unités pyridines, il est important de synthétiser le pyridinium correspondant afin d'exacerber la force de l'accepteur pour observer l'ICT. Pour les autres exemples, les accepteurs utilisés sont assez forts pour délocaliser la densité électronique de la LUMO sur les fragments accepteurs. Ainsi, la présence d'un seul accepteur entraîne de la dissymétrie dans le nano-anneau et un ICT peut être observé.

### 3.3 Influence du nombre de groupements donneurs et accepteurs au sein d'un CPP

Dans cette partie, nous détaillerons les publications où les nano-anneaux D/A se composent de plusieurs donneurs ou accepteurs au sein d'un CPP (type 3 ou 4) afin de voir l'influence du nombre d'unités donneurs ou accepteurs sur l'ICT.

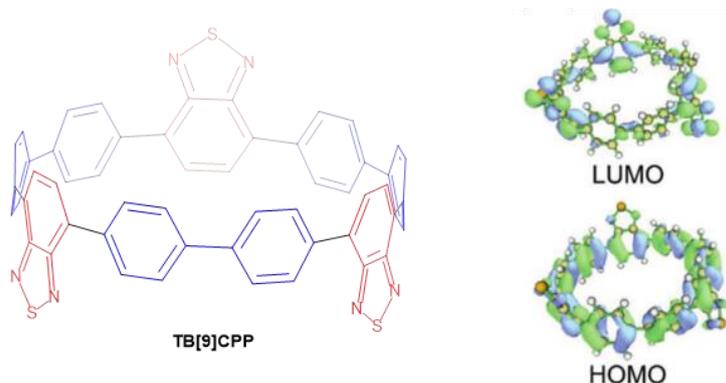


Figure 82 Gauche. Structure moléculaire de **TB[9]CPP**. Droite. Représentation de la densité électronique sur la HOMO et LUMO de **TB[9]CPP** extrait de la publication.<sup>14</sup>

Le premier exemple a été publié en 2021 par les groupes de Sun, Qian et Tan. Sur une base de [9]CPP, trois groupements benzothiadiazoles pauvres en électrons ont été ajoutés, les phényles jouent le rôle de donneur pour former la molécule **TB[9]CPP**.<sup>14</sup> Les calculs DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d)) montrent que la densité électronique de la LUMO est légèrement plus localisée sur les benzothiadiazoles et la HOMO sur l'ensemble des phényles, libres ou liés au benzothiadiazoles (Figure 82, droite). La délocalisation des orbitales n'est donc pas optimale pour observer un fort ICT. Les auteurs n'ont d'ailleurs pas rapporté d'étude expérimentale pour évaluer cet ICT.

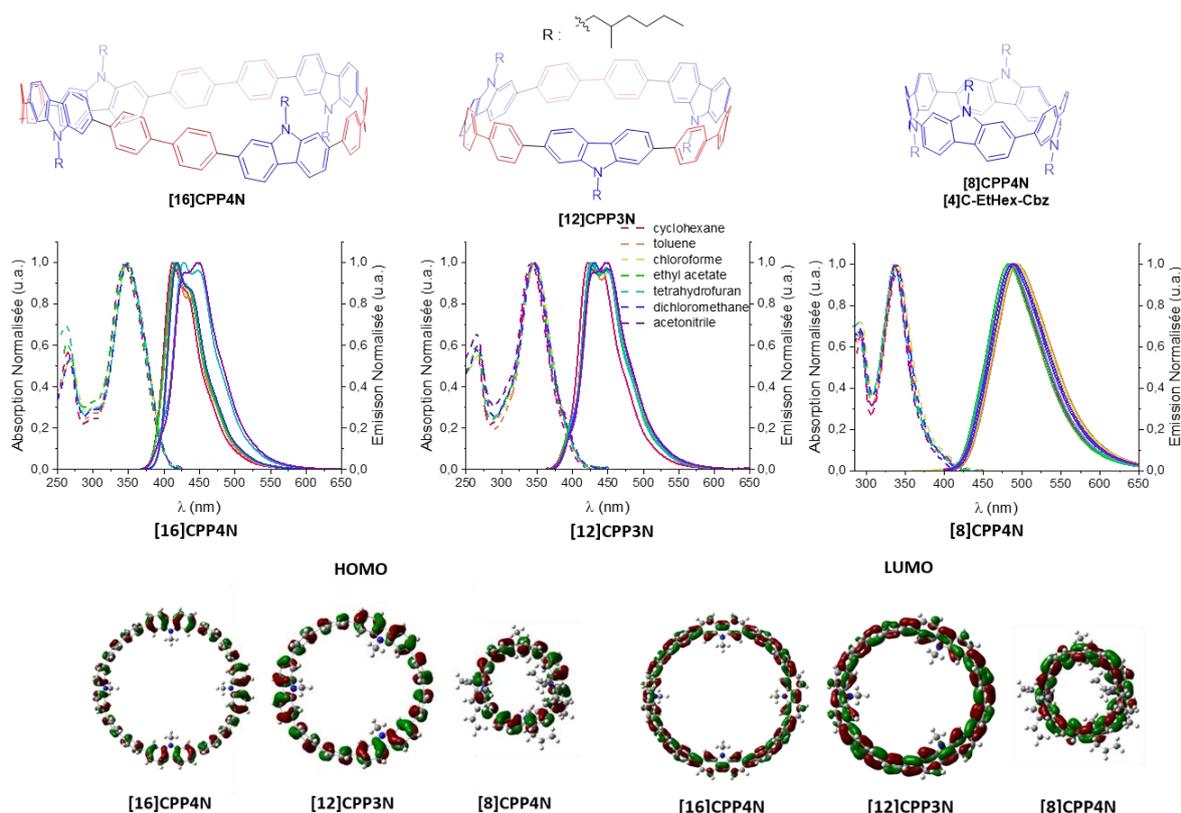


Figure 83 Haut. Structures moléculaires de **[16]CPP4N**, **[12]CPP3N** et **[8]CPP4N**. Bas. Représentation de la densité électronique sur la HOMO (gauche) et la LUMO (droite) de **[16]CPP4N**, **[12]CPP3N** et **[8]CPP4N** et spectres d'absorption et d'émission dans différents solvants de tous les composés, extrait de la publication.<sup>65</sup>

Notre équipe a publié des nano-anneaux D/A en 2022.<sup>65</sup> Le premier sur une base de [16]CPP avec quatre fragments carbazoles reliés entre eux par deux phényles pour former **[16]CPP4N**. Puis, sur une base [12]CPP, trois carbazoles sont reliés entre eux par deux phényles pour former **[12]CPP3N**. Ces deux molécules possèdent des chaînes éthylehexyle et ont été comparées à **[8]CPP4N** qui correspond à **[4]C-EtHex-Cbz** vu dans la partie 2 de ce chapitre (Figure 83, haut). Cependant, au regard des représentations HOMO/LUMO, la densité électronique se délocalise sur tout le cycle avec une contribution légèrement plus accentuée sur les carbazoles pour la HOMO et sur les phényles pour la

LUMO. Une étude des propriétés spectroscopiques en fonction de la polarité du solvant des trois composés a été réalisée et a montré qu'en augmentant la polarité du solvant, du solvant le moins polaire (cyclohexane) au plus polaire (acétonitrile), un faible déplacement bathochrome de 18 nm pour **[16]CPP4N** et 9 nm pour **[12]CPP3N** a été mesuré. Au contraire, pour **[8]CPP4N** aucun effet solvathochrome n'est présent (Figure 83, bas). Ces résultats montrent que l'ICT est plus important quand la taille du nano-anneau augmente, c'est-à-dire ici, lorsque le nombre de fragments donneurs augmente. L'effet solvatochrome est faible pour les trois nano-anneaux, donc aucun modèle n'a été appliqué pour caractériser cet ICT.

Pour conclure, nous venons de voir, dans cette partie, des exemples de nano-anneaux incorporant plus de deux unités donneur ou accepteur dans un CPP. Les ICTs observés sont faibles du fait du nombre de groupements donneurs ou accepteurs important dans les nano-anneaux. Dans ces molécules, la symétrie reste haute et ne permet pas de localiser les densités électroniques des orbitales frontières et ainsi d'observer un fort ICT.

### 3.4 Fragments donneurs et accepteurs au sein d'un nano-anneau utilisant le CPP comme séparateur

Nous allons maintenant, nous intéresser à des nano-anneaux incorporants des groupements donneurs et des groupements accepteurs séparés par des unités phényles au sein d'un même nano-anneau (type 5 ou 6). Il existe qu'une seule publication rapportant l'évaluation de l'ICT sur ce type de composés.

Le groupe de Tanaka, en 2017, a étudié les propriétés de transfert de charges de six nano-anneaux sur une base [12]CPP et [16]CPP.<sup>69</sup> C'est la première fois qu'un donneur et un accepteur étaient incorporés dans un nano-anneau et séparés par des phényles. Sur une base de [12]CPP, trois groupements donneurs diméthoxynaphthalène et trois groupements phényles portant des esters substitués des chaînes *tert*-butyle (**T1a**) ou éthyle (**T1b**) ou méthyle (**T1c**) en tant qu'accepteurs ont été incorporés. Deux autres molécules, avec comme accepteur un groupement 2-(*tert*-butyl)isoindoline-1,3-dione ou 2-méthylisoindoline-1,3-dione (**T2a** et **T2b**), ont également été synthétisées. Sur une base [16]CPP, une molécule a été isolée comme sous-produit de réaction menant à quatre fragments donneurs et quatre fragments accepteurs pour former **T3** (Figure 84).

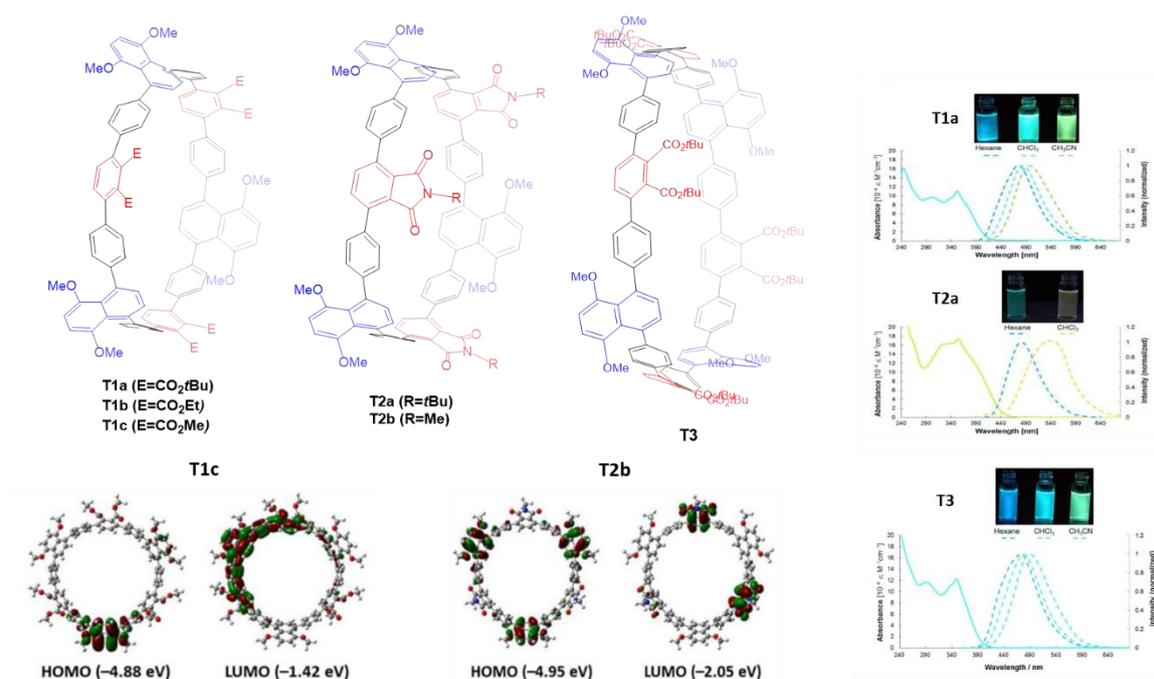


Figure 84 Haut gauche. Structures moléculaires de **T1a-c**, **T2a-c** et **T3**. Bas gauche. Représentation de la densité électronique sur la HOMO et la LUMO de **T1c** et **T2b** extrait de la publication. Droite. Spectres d'absorption et d'émission dans différents solvants de **T1a**, **T2a** et **T3** extrait de la publication.<sup>69</sup>

Pour les composés **T1c** et **T2b**, des calculs DFT (B3LYP/6-31G(d)) montrent la délocalisation de la HOMO sur un donneur pour **T1c** et sur les trois donneurs pour **T2b**. Pour la LUMO, **T1c** présente une localisation sur l'accepteur et les phényles adjacents et sur deux accepteurs pour **T2b** (Figure 84 bas gauche). Cela suggère une localisation plus importante des LUMO quand la force de l'accepteur augmente. Une étude spectroscopique en fonction de la polarité du solvant des composés **T1a**, **T2a** et **T3** a également été réalisée et montre bien un effet bathochrome quand la polarité du solvant augmente (Figure 84, droite). Il y a donc bien un ICT dans tous ces nano-anneaux. Aucun modèle n'a été appliqué par les auteurs, cependant l'effet solvatochrome semble plus important pour **T2a** par rapport à **T1a** et **T3** grâce à un accepteur plus fort. L'effet solvatochrome et l'ICT sont donc plus importants quand la force de l'accepteur augmente.

### 3.5 Fragment donneur sur un squelette CPP

Dans cette partie, nous allons discuter du seul nano-anneau de type 7 où le donneur est directement substitué sur un corps [10]CPP qui joue le rôle de l'accepteur. En 2023, le nano-anneau **4PXZPh-[10]CPP** vu dans la partie 2.3 a été utilisé en tant qu'émetteur dans une OLED. Les quatre groupements phénoxazinephényles sont substitués sur un [10]CPP.<sup>49</sup> D'après la DFT (PBE0/6-31G(d,p)), les charges sont effectivement séparées. Les densités électroniques de la HOMO-1 et la HOMO sont localisées sur le donneur PXZPh et celle de la LUMO sur le corps CPP. L'étude solvatochrome confirme cet ICT avec un fort décalage bathochrome entre l'hexane et le DMF d'environ

160 nm (Figure 85). Cette différence entre le solvant apolaire et le solvant polaire est la plus forte de tous les nano-anneaux D/A observée jusqu'à maintenant. Il est donc possible d'utiliser un fort donneur en périphérie d'un CPP pour favoriser un fort ICT. Ce nano-anneau avait été synthétisé en espérant obtenir des propriétés TADF, mais malgré la séparation des orbitales moléculaires, cela n'a pas été le cas. Ces résultats montrent comment il est encore difficile de concevoir des nano-anneaux possédant des propriétés spécifiques.

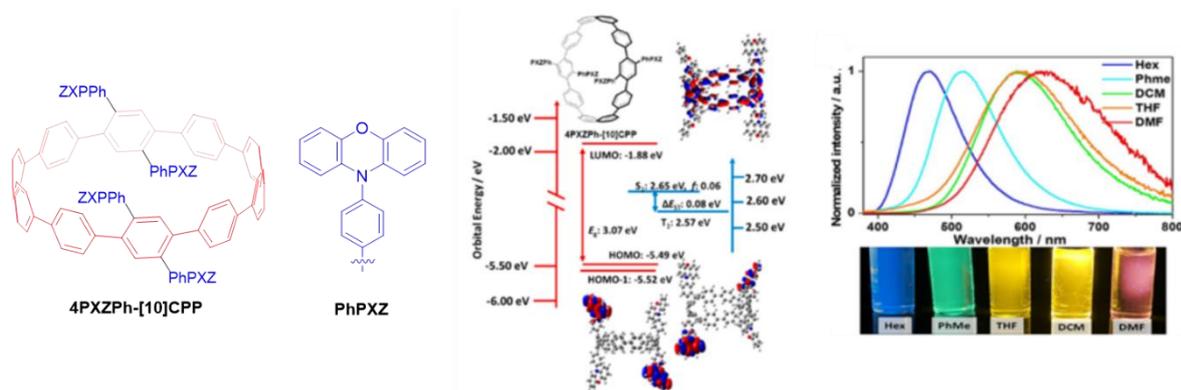


Figure 85 Gauche. Structure moléculaire de **4PXZPh-[10]CPP**. Milieu. Diagramme énergétique des niveaux électronique et représentation de la densité électronique de la HOMO-1, HOMO et LUMO de **4PXZPh-[10]CPP** et spectres d'émission dans différents solvants de tous les composés extraits de la publication.<sup>49</sup>

## 4 Conclusion

Pour conclure, nous avons vu dans un premier temps les exemples de nano-anneaux utilisés dans des dispositifs électroniques. Il n'existe que très peu d'exemples dans la littérature et les performances sont encore, à ce jour, très faibles par rapport aux meilleures performances rapportées avec d'autres SCOs. Cependant, les nano-anneaux ont une géométrie particulière conduisant à des gaps électroniques étroits par rapport à leurs homologues linéaires. De plus, les propriétés à l'état solide indiquent que moins de défauts sont présents avec les nano-anneaux par rapport à leurs homologues linéaires. Ces caractéristiques des nano-anneaux ont conduit à de premiers résultats encourageants en électronique. Continuer à développer ces composés peut donc être très intéressant pour le futur. De plus, une combinaison des propriétés des nano-anneaux et des D/A conduirait à de nouvelles générations de matériaux pour l'EO.

Ensuite, nous avons vu différents types de nano-anneaux D/A en fonction de l'emplacement du donneur et de l'accepteur. Dans les nano-anneaux où le donneur et l'accepteur se trouvent dans le corps du cycle  $\pi$ -conjugué, nous pouvons remarquer que l'incorporation d'un seul ou deux groupements accepteurs forts dans un CPP (type 1 ou 2) facilite la dissymétrie dans le cycle et la

séparation des HOMO et LUMO favorisant ainsi l'ICT ([14,4]CPPy, [10]CPAq, [10]CPTcaq, J1, J2, N-methylaza[6]CPP, S1a-c, S2a-c, S3a-b et S4a-c). Quand il y a trop d'unités donneurs ou accepteurs dans un CPP (type 3 ou 4), l'ICT est réduit à cause de la haute symétrie des molécules qui induit une mauvaise séparation des HOMO et LUMO (TB[9]CPP, [16]CPP4N et [12]CPP3N). Inclure plusieurs donneurs et plusieurs accepteurs au sein d'un même nano-anneau séparés par des phényles (type 6) induit une délocalisation des HOMO et LUMO sur ces groupements qui conduisent à un ICT (T1a, T1c, T2a, T2b et T3). L'ajout d'un donneur en périphérie d'un CPP qui joue le rôle d'accepteur (type 7) conduit aussi à un fort ICT avec le plus grand effet solvochrome observé. En conclusion, il est préférable d'avoir un donneur en périphérie de l'anneau pour observer le plus fort ICT. Un seul donneur ou un seul accepteur au sein d'un CPP conduit à un bon ICT. Des donneurs et des accepteurs forts dans le cycle induisent des localisations des orbitales frontières induisant un bon ICT. À l'inverse, plusieurs donneurs et plusieurs accepteurs dans un CPP ne semblent pas être la meilleure stratégie pour obtenir un fort ICT.

Ainsi, nous venons de voir qu'il n'existe que quelques exemples dans la littérature de nano-anneaux D/A conduisant à un fort ICT. Il est donc intéressant de continuer à développer ce type de molécules afin d'en modifier les propriétés pour en faire de bons candidats pour des applications en EO. Dans la suite de cette thèse, nous verrons deux nouveaux types de nano-anneaux D/A avec l'incorporation d'accepteur en périphérie d'un corps cyclocarbazole (type 8) et l'incorporation d'un fragment accepteur dans le cycle d'un cyclocarbazole (type 9).

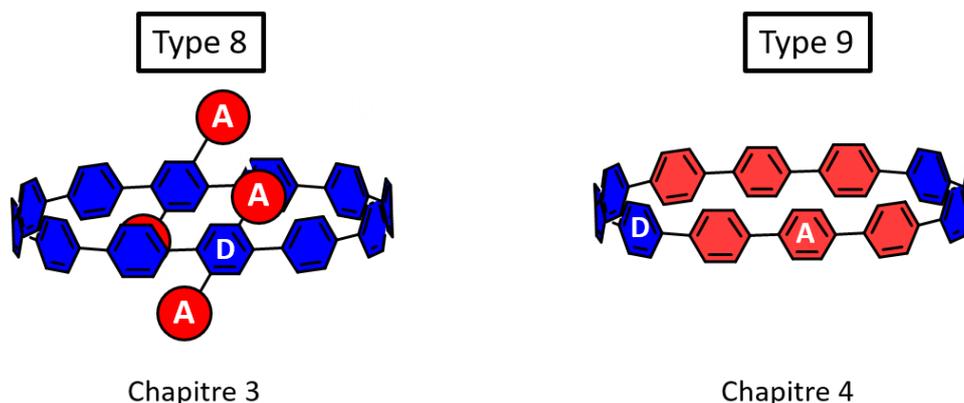


Figure 86 Les différentes configurations de nano-anneaux D/A étudiées dans les chapitres 3 et 4.

## 5 Références

1. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646.
2. H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5* (7), 572.
3. F. Lucas, L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (32), 7740.
4. L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874.
5. L. Sicard, F. Lucas, O. Jeannin, P. A. Bouit, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (27), 11066.
6. F. Lucas, N. McIntosh, E. Jacques, C. Lebreton, B. Heinrich, B. Donnio, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, J. Cornil, C. Poriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (23), 8804.
7. T. C. Lovell, Z. R. Garrison, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (34), 14363.
8. Z. L. Qiu, C. Tang, X. R. Wang, Y. Y. Ju, K. S. Chu, Z. Y. Deng, H. Hou, Y. M. Liu, Y. Z. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (47), 20868.
9. E. Kayahara, Z. Xue, S. Yamago, *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 351.
10. E. J. Leonhardt, R. Jasti, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3* (12), 672.
11. J. M. Van Raden, B. M. White, L. N. Zakharov, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (22), 7341.
12. B. M. White, Y. Zhao, T. E. Kawashima, B. P. Branchaud, M. D. Pluth, R. Jasti, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (9), 1173.
13. Y. K. Park, Y. Huh, D. Kim, *Dyes Pigm.* **2023**, *211*, 111056.
14. Z.-L. Qiu, M.-b. He, K.-S. Chu, C. Tang, X.-W. Chen, L. Zhu, L.-P. Zhang, D. Sun, J. Qian, Y.-Z. Tan, *Adv. Optical. Mater.* **2021**, *9* (19), 2100482.
15. N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori, Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11196.
16. T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (36), 8342.
17. J. P. Mora-Fuentes, M. D. Codesal, M. Reale, C. M. Cruz, V. G. Jiménez, A. Sciortino, M. Cannas, F. Messina, V. Blanco, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (21), e202301356.

18. Y. Xu, S. Gsanger, M. B. Minameyer, I. Imaz, D. MasPOCH, O. Shyshov, F. Schwer, X. Ribas, T. Drewello, B. Meyer, M. von Delius, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (46), 18500.
19. Y. Xu, B. Wang, R. Kaur, M. B. Minameyer, M. Bothe, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (36), 11549.
20. J. Lin, Y. Lv, K. Song, X. Song, H. Zang, P. Du, Y. Zang, D. Zhu, *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 293.
21. J. Lin, S. Wang, F. Zhang, B. Yang, P. Du, C. Chen, Y. Zang, D. Zhu, *Sci. Adv.* **2022**, *8* (51), 1.
22. Y. Lv, J. Lin, K. Song, X. Song, H. Zang, Y. Zang, D. Zhu, *Sci. Adv.* **2021**, *7* (52), eabk3095.
23. B. Zhang, M. T. Trinh, B. Fowler, M. Ball, Q. Xu, F. Ng, M. L. Steigerwald, X. Y. Zhu, C. Nuckolls, Y. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (50), 16426.
24. R. McNeill, R. Siudak, J. Wardlaw, D. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16* (6), 1056.
25. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Comm.* **1977**, (16), 578.
26. C. Poriel, J.-J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Cocherel, A. M. Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraz, N. Audebrand, L. Vignau, N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (36), 10055.
27. M. Romain, S. Thiery, A. Shirinskaya, C. Declairieux, D. Tondelier, B. Geffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176.
28. F. C. Kong, Y. L. Zhang, C. Quinton, N. McIntosh, S. Y. Yang, J. Rault-Berthelot, F. Lucas, C. Brouillac, O. Jeannin, J. Cornil, Z. Jiang, L. S. Liao, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35), e202207204.
29. L. J. Sicard, H. C. Li, Q. Wang, X. Y. Liu, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, L. S. Liao, Z. Q. Jiang, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (12), 3848.
30. M. Romain, M. Chevrier, S. Bebiche, T. Mohammed-Brahim, J. Rault-Berthelot, E. Jacques, C. Poriel, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5742.
31. F. Lucas, C. Brouillac, S. Fall, N. Zimmerman, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, T. Heiser, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8345.
32. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183.
33. M. Ball, Y. Zhong, B. Fowler, B. Zhang, P. Li, G. Etkin, D. W. Paley, J. Decatur, A. K. Dalsania, H. Li, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (39), 12861.

34. H. Sun, X. Song, J. Xie, P. Sun, P. Gu, C. Liu, F. Chen, Q. Zhang, Z.-K. Chen, W. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (35), 29924.
35. P. E. Hartnett, H. S. S. R. Matte, N. D. Eastham, N. E. Jackson, Y. Wu, L. X. Chen, M. A. Ratner, R. P. H. Chang, M. C. Hersam, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Chem. Sci.* **2016**, *7* (6), 3543.
36. M.-y. Li, H. Yin, G.-Y. Sun, *Appl. Mater. Today* **2020**, *21*, 100799.
37. M. Kim, S. U. Ryu, S. A. Park, Y.-J. Pu, T. Park, *Chem. Sci.* **2021**, *12* (42), 14004.
38. S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, D. Liu, H. Yao, J. Hou, *Macromolecules* **2014**, *47* (14), 4653.
39. Y. Tang, J. Li, P. Du, H. Zhang, C. Zheng, H. Lin, X. Du, S. Tao, *Org. Electron.* **2020**, *83*, 105747.
40. T. H. Kim, N. W. Park, M. A. Saeed, S. Y. Jeong, H. Y. Woo, J. Park, J. W. Shim, *Nano Energy* **2023**, *112*, 108429.
41. L. Hu, Y. Guo, X. Yan, H. Zeng, J. Zhou, *Phys. Lett. A* **2017**, *381* (25), 2107.
42. J. B. Lin, E. R. Darzi, R. Jasti, I. Yavuz, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (2), 952.
43. M. L. Ball, B. Zhang, Q. Xu, D. W. Paley, V. C. Ritter, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (32), 10135.
44. F. Lucas, C. Brouillac, N. McIntosh, S. Giannini, J. Rault-Berthelot, C. Lebreton, D. Beljonne, J. Cornil, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300934.
45. M. Ball, B. Zhang, Y. Zhong, B. Fowler, S. Xiao, F. Ng, M. Steigerwald, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (4), 1068.
46. E. Kayahara, L. Sun, H. Onishi, K. Suzuki, T. Fukushima, A. Sawada, H. Kaji, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18480.
47. S. Wang, X. Li, K. Wei, X. Zhang, S. Yang, G. Zhuang, P. Du, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101493.
48. Y. Y. Liu, J. Y. Lin, Y. F. Bo, L. H. Xie, M. D. Yi, X. W. Zhang, H. M. Zhang, T. P. Loh, W. Huang, *Org. Lett.* **2016**, *18* (2), 172.
49. D. Chen, Y. Wada, Y. Kusakabe, L. Sun, E. Kayahara, K. Suzuki, H. Tanaka, S. Yamago, H. Kaji, E. Zysman-Colman, *Org. Lett.* **2023**, *25* (6), 998.
50. Y. Fu, H. Liu, B. Z. Tang, Z. Zhao, *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 2019.
51. S. Canola, C. Graham, Á. J. Pérez-Jiménez, J.-C. Sancho-García, F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (4), 2057.
52. T. J. Sisto, L. N. Zakharov, B. M. White, R. Jasti, *Chem. Sci.* **2016**, *7* (6), 3681.

53. T. Kuwabara, J. Orii, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem.* **2015**, *127* (33), 9782.
54. K. Matsui, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2012**, *14* (7), 1888.
55. E. R. Darzi, E. S. Hirst, C. D. Weber, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, R. Jasti, *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1* (6), 335.
56. D. A. Hines, E. R. Darzi, E. S. Hirst, R. Jasti, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. A.* **2015**, *119* (29), 8083.
57. J. M. Van Raden, E. R. Darzi, L. N. Zakharov, R. Jasti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (24), 5721.
58. J. M. Van Raden, S. Louie, L. N. Zakharov, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 2936.
59. K. Li, Z. Xu, H. Deng, Z. Zhou, Y. Dang, Z. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (14), 7649.
60. H. Ito, Y. Mitamura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (1), 159.
61. C. Huang, Y. Huang, N. G. Akhmedov, B. V. Popp, J. L. Petersen, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16* (10), 2672.
62. H. Thakellapalli, B. Farajidizaji, T. W. Butcher, N. G. Akhmedov, B. V. Popp, J. L. Petersen, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17* (14), 3470.
63. S. Li, M. Aljhdli, H. Thakellapalli, B. Farajidizaji, Y. Zhang, N. G. Akhmedov, C. Milsman, B. V. Popp, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19* (15), 4078.
64. S. Li, C. Huang, H. Thakellapalli, B. Farajidizaji, B. V. Popp, J. L. Petersen, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2016**, *18* (9), 2268.
65. F. Lucas, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *J. Mat. Chem. C.* **2022**, *10* (37), 14000.
66. Y. Miyauchi, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, H. Ito, K. Itami, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (52), 18900.
67. K. Ikemoto, M. Fujita, P. C. Too, Y. L. Tnay, S. Sato, S. Chiba, H. Isobe, *Chem. Lett.* **2016**, *45* (6), 658.
68. B. Farajidizaji, C. Huang, H. Thakellapalli, S. Li, N. G. Akhmedov, B. V. Popp, J. L. Petersen, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (8), 4458.
69. S. Nishigaki, M. Fukui, H. Sugiyama, H. Uekusa, S. Kawauchi, Y. Shibata, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (30), 7227.
70. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *661* (1), 1.
71. L. Malavolta, E. F. Poletti, E. H. Silva, S. Schreier, C. R. Nakaie, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9* (7), 1321.

72. E. Bozkurt, H. İ. GÜL, M. TuğRak, *Turk. J. Chem.* **2017**, *41*, 282.
73. C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
74. H. Deng, Z. Guo, Y. Wang, K. Li, Q. Zhou, C. Ge, Z. Xu, S. Sato, X. Ma, Z. Sun, *Chem. Sci.* **2022**, *13* (47), 14080.
75. C. Brouillac, W.-S. Shen, J. Rault-Berthelot, O. Jeannin, C. Quinton, Z.-Q. Jiang, C. Poriel, *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6*, 1803.
76. F. Lucas, D. Tondelier, B. Geffroy, T. Heiser, O. A. Ibraikulov, C. Quinton, C. Brouillac, N. Leclerc, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 8066.
77. N. Altinolcek, A. Battal, C. N. Vardalli, M. Tavasli, H. A. Yu, W. J. Peveler, P. J. Skabara, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1239*, 130494.



## Chapitre 3

Études de nano-anneaux à base d'unités  
carbazole pour des applications en  
électronique organique

## Table des matières

1	Introduction .....	130
2	Impact de la géométrie (cyclique <i>versus</i> linéaire) de 2,7-tétracarbazoles .....	132
2.1	Synthèse des composés cycliques et linéaires à base de carbazole .....	134
2.1.1	Fragment carbazole .....	134
2.1.2	Stratégie de synthèse des nano-anneaux .....	135
2.1.3	Synthèse des nano-anneaux <b>[4]C-Bu-Cbz</b> et <b>[4]C-Py-Cbz</b> .....	136
2.1.4	Synthèses des composés linéaires <b>[4]L-Bu-Cbz</b> et <b>[4]L-Py-Cbz</b> .....	139
2.2	Étude des propriétés des tétracarbazoles.....	140
2.2.1	Propriétés thermiques.....	140
2.2.2	Propriétés structurales .....	141
2.2.3	Propriétés électrochimiques .....	145
2.2.4	Propriétés photophysiques .....	150
2.2.5	Bilan sur les propriétés des tétracarbazoles .....	158
2.3	Impact de la géométrie sur les performances des dispositifs OFET et OLED.....	159
2.3.1	Propriétés de transport de charges dans un OFET de type p.....	159
2.3.2	Incorporation en tant que matrice hôte dans une PhOLED multicouche .....	161
2.4	Conclusion .....	167
3	Impact du substituant dans les 2,7-tétracarbazoles cycliques .....	168
3.1	Synthèses des nano-anneaux <b>[4]C-Pm-Cbz</b> et <b>[4]C-Ph-Cbz</b> .....	169
3.2	Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	170
3.3	Étude des propriétés .....	173
3.3.1	Propriétés structurales .....	173
3.3.2	Propriétés électrochimiques .....	180
3.3.3	Propriétés photophysiques .....	184
3.4	Incorporation dans des dispositifs électroniques .....	193
3.4.1	Étude du transport de charges dans des OFETs de type p.....	193

## Chapitre 3

3.4.2	Incorporation des nano-anneaux en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs .....	194
3.5	Conclusion .....	195
4	Références .....	197

# 1 Introduction

Notre équipe s'intéresse au domaine des nano-anneaux depuis 2016. Les premiers travaux de thèse réalisés par Lambert Sicard (thèse soutenue en 2018) ont porté sur la synthèse et l'étude des propriétés des nano-anneaux à quatre et cinq unités fluorènes : les cyclo-*para*-fluorènes CPFs.<sup>1-2</sup> Les seconds travaux ont été effectués par Fabien Lucas (thèse soutenue en 2020) et ont notamment fortement amélioré la synthèse de nouveaux nano-anneaux à base de carbazole. Les quantités obtenues ont permis une étude de leurs propriétés incluant le transport de charges.<sup>3-4</sup> Mes travaux de recherches s'inscrivent dans cette dynamique. Ils visent l'utilisation des nano-anneaux en tant que semi-conducteur organique (SCO) pour des applications en électronique organique (EO).

Notre choix s'est porté sur les nano-anneaux à base de carbazole. En effet, ce fragment est largement utilisé en EO pour sa forte densité électronique qui conduit à des molécules riches en électrons, s'oxydant à bas potentiel. De nombreux exemples existent dans la littérature où les dérivés de carbazole sont principalement utilisés en tant que transporteurs de trous ou en tant que fragment donneur dans des molécules présentes dans la couche émissive (EML) des diodes électroluminescentes (OLEDs).<sup>5-10</sup> Le carbazole est, dans ce domaine, une des unités les plus importantes.

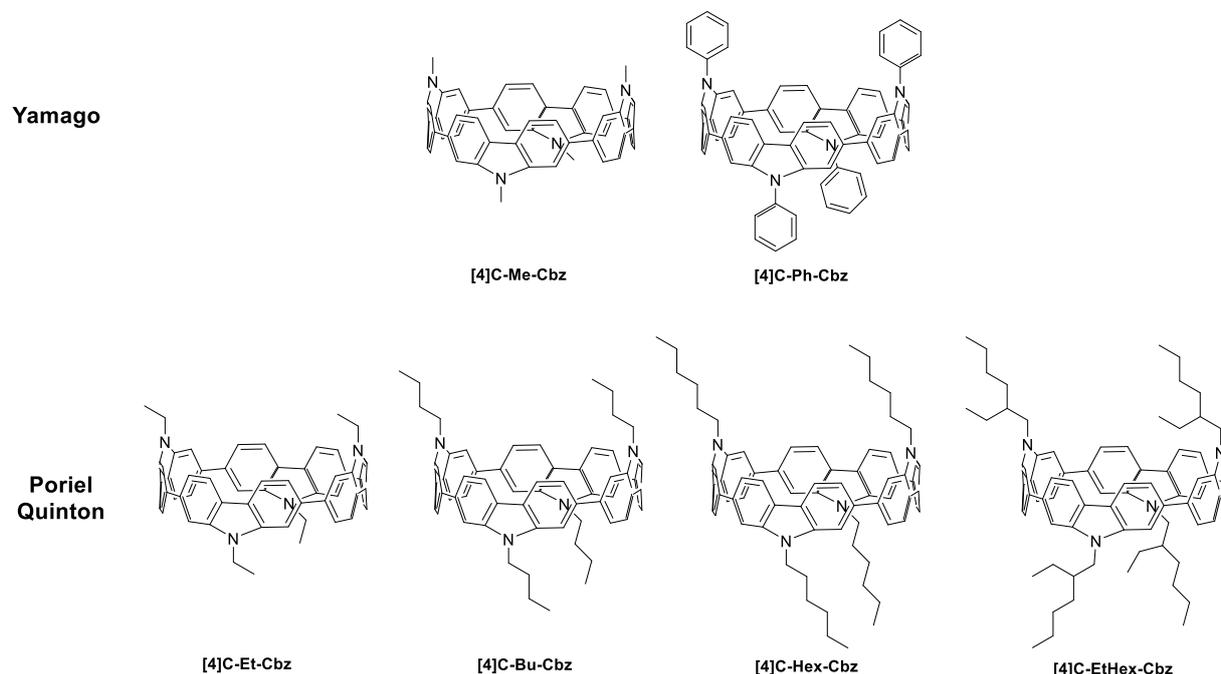


Figure 88 Structures moléculaires des nano-anneaux de carbazoles décrits dans la littérature avant le début de cette thèse.<sup>3-4, 11-12</sup>

Les premiers nano-anneaux à quatre unités carbazoles ont été synthétisés par l'équipe de Yamago en 2016. Les atomes d'azote y sont substitués par un groupe méthyle ([4]C-Me-Cbz) ou par un groupe phényle ([4]C-Ph-Cbz) (Figure 88, Haut).<sup>11</sup> Dans cet article, seule la synthèse a été décrite et

aucune discussion autour des propriétés n'a été rapportée. Afin d'étudier l'impact du substituant de l'atome d'azote sur les propriétés, notre équipe a ensuite synthétisé de nouveaux nano-anneaux de carbazole portant des chaînes éthyle (**[4]C-Et-Cbz**), butyle (**[4]C-Bu-Cbz**), hexyle (**[4]C-Hex-Cbz**) et éthylhexyle (**[4]C-EtHex-Cbz**) (Figure 88, Bas). Une large étude a ensuite été réalisée sur la relation entre les propriétés structurales et électroniques.<sup>3-4</sup> Il est important de mentionner que d'autres nano-anneaux à base de carbazole ont été rapportés par notre équipe (cf chapitre 2), notamment des nano-anneaux alternant biphényle et carbazole<sup>12</sup> ou un nano-anneau avec cinq unités carbazole.<sup>13</sup>

Ce chapitre sera séparé en deux grandes parties :

1. La première partie portera sur l'impact de la géométrie des tétracarbazoles (linéaire *versus* cyclique) sur leurs propriétés et leurs performances en EO. Une comparaison entre des nano-anneaux et leurs homologues linéaires sera effectuée. Deux substituants sur l'atome d'azote des carbazoles seront étudiés : une chaîne butyle et une unité pyridine. Cette première partie sera donc consacrée aux quatre molécules suivantes : **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** (Figure 90). L'optimisation des synthèses sera d'abord présentée. Puis une étude sur la comparaison de la géométrie linéaire *versus* cyclique sur les propriétés thermiques, structurales, électrochimiques et photophysiques sera réalisée. Enfin, les composés seront incorporés dans deux dispositifs de l'EO : les transistors à effet de champs organique (OFETs) et les diodes électrophosphorescentes (PhOLEDs). Ces travaux représentent le premier exemple de nano-anneaux dans une PhOLED.
2. Pour la deuxième partie, nous nous concentrerons sur l'impact du substituant des nano-anneaux de carbazole. Trois cycles aromatiques à six atomes présentant différents caractères électroattracteurs ont été considérés : la pyrimidine (**[4]C-Pm-Cbz**), la pyridine (**[4]C-Py-Cbz**) et le phényle (**[4]C-Ph-Cbz**). Une comparaison avec **[4]C-Bu-Cbz** sera également réalisée afin de comparer l'unité aromatique à une chaîne alkyle. Une étude montrant l'impact du substituant sur les propriétés et sur les performances lorsque ces quatre composés sont incorporés dans des OFETs et PhOLEDs sera réalisée.

## 2 Impact de la géométrie (cyclique *versus* linéaire) de 2,7-tétracarbazoles

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'impact de la géométrie de tétracarbazoles. Ils peuvent être soit sous forme linéaire, plane comme un ruban, soit de forme cylindrique comme un anneau (Figure 90). Les composés linéaires étant à la base du développement de l'électronique organique, il est intéressant de comparer leurs propriétés et leurs performances à celles des nano-anneaux. D'autant plus que les composés linéaires et cycliques présentent une évolution des orbitales frontières très différentes. En effet, une étude théorique sur les CPPs et LPPs a été réalisée par l'équipe de Yamago en 2011 et montre une évolution inverse des niveaux HOMO et LUMO entre les LPPs et CPPs (Figure 89).<sup>14</sup> C'est une des caractéristiques qui a contribué au fort attrait des nano-anneaux.

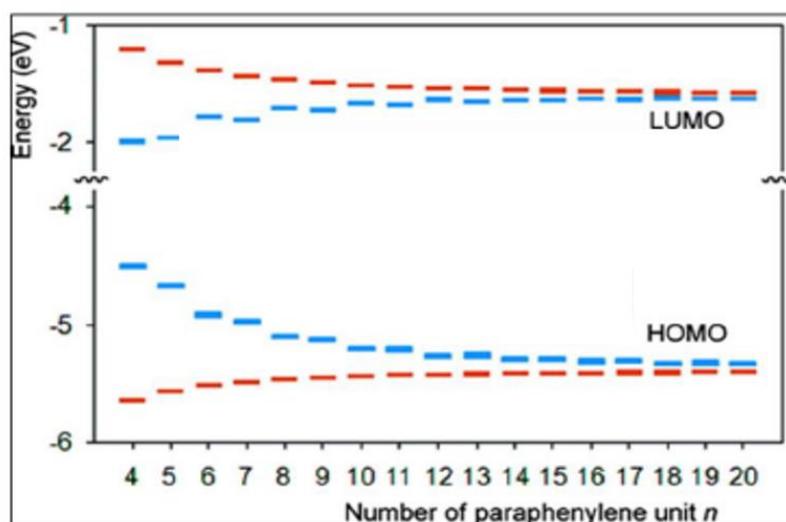


Figure 89 Évolutions théoriques des orbitales moléculaires frontières HOMO/LUMO des  $[n]$ LPPs (en rouge) et des  $[n]$ CPPs (en bleu) en fonction de  $n$ , le nombre d'unités phényle.<sup>14</sup>

Pour les composés linéaires, il est bien connu que l'augmentation de la taille du nombre d'unités induit une extension de conjugaison qui réduit l'écart énergétique entre les orbitales frontières. L'étude théorique sur les CPPs montre une évolution inverse du gap électronique. Plus la taille de l'anneau augmente, plus le gap électronique augmente. Ce phénomène est dû à l'évolution des propriétés structurales, qui influent fortement sur les propriétés électroniques des nano-anneaux (autre que la longueur du système  $\pi$  dans la molécule). Les différents paramètres structuraux mis en jeu seront détaillés dans cette partie.

Cette particularité des nano-anneaux est très intéressante dans notre domaine, car nous sommes capables d'obtenir des SCOs possédant des gaps électroniques étroits dans une région qui n'est pas accessible avec les analogues linéaires, y compris les polymères. Ce faible écart entre les

niveaux HOMO et LUMO peut induire des propriétés caractéristiques qui conduit, comme nous avons vu dans le chapitre 2, à une bonne injection des charges dans les dispositifs de l'EO.

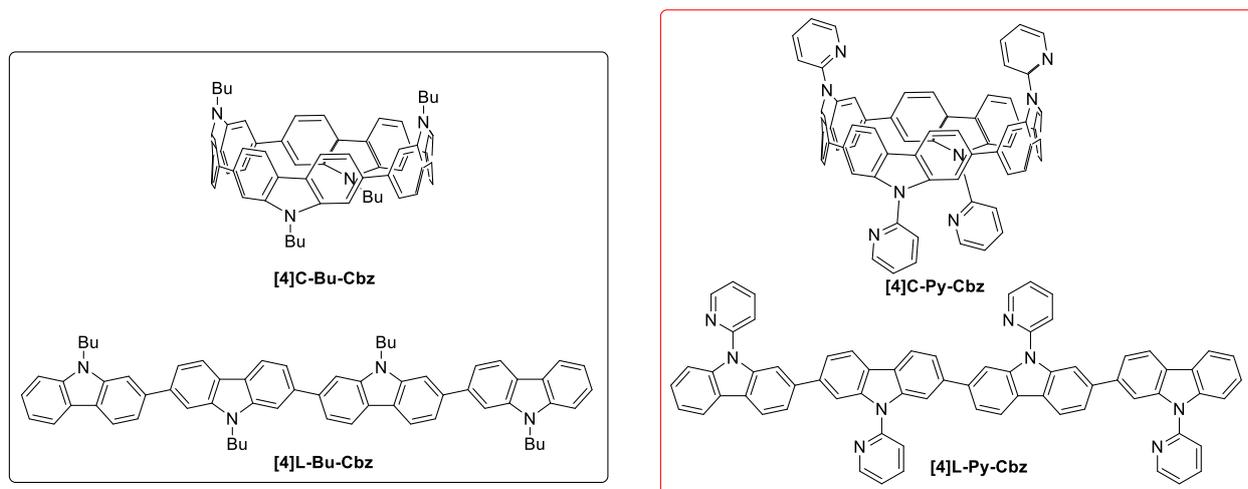


Figure 90 Les différents molécules tétracarbazoles étudiées dans cette partie.

Dans cette première partie, nous allons comparer deux nano-anneaux à quatre unités carbazole et leurs homologues linéaires. Les carbazoles seront substitués soit par une chaîne butyle ([4]C-Bu-Cbz et [4]L-Bu-Cbz) soit par une unité pyridine électroattractrice ([4]C-Py-Cbz et [4]L-Py-Cbz) (Figure 90). L'objectif final est d'utiliser les tétracarbazoles en tant que matrices hôtes dans des PhOLEDs multicouches et de comparer les performances des nano-anneaux à celles de leurs homologues linéaires. Cette étude est la première dans le domaine des PhOLEDs et a pour but de mettre en évidence l'intérêt des nano-anneaux en électronique.

Les molécules devront donc respecter un cahier des charges précis afin de pouvoir les incorporer dans les dispositifs et obtenir de hautes performances :

- une synthèse rapide et efficace à l'échelle du gramme pour faciliter la fabrication et l'optimisation des PhOLEDs,
- des températures de décomposition ou de transition vitreuse élevées afin de résister à l'évaporation et à la surchauffe du dispositif en fonctionnement (80-100 °C),<sup>15</sup>
- des niveaux d'énergie HOMO et LUMO adaptés afin de favoriser l'injection des charges dans la couche émissive (EML),
- une énergie d'état triplet ( $E_T$ ) élevée afin de favoriser le transfert d'excitons de la matrice vers le dopant,
- des mobilités de charges assez élevées pour faciliter le transport des charges.

Nous allons donc commencer par détailler la synthèse des molécules puis comparer leurs propriétés avant de discuter de leur incorporation dans les PhOLEDs multicouches.

## 2.1 Synthèse des composés cycliques et linéaires à base de carbazole

## 2.1.1 Fragment carbazole

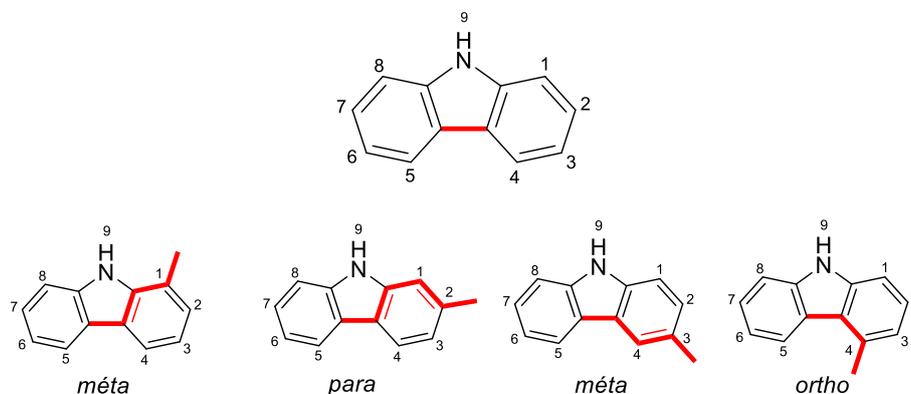


Figure 91 Haut, le fragment carbazole. Bas, les différents liens à partir du pont biphenyle.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au fragment carbazole qui est au cœur de notre étude. Le carbazole est un des fragments les plus connus dans la littérature pour des applications en EO. En effet, ce fragment riche en électrons est souvent utilisé pour sa faculté à donner des électrons. On le retrouve principalement pour transporter les trous ou en tant que fragment donneur dans des molécules pour des diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Le carbazole peut être vu comme un fragment biphenyle ponté par un atome d'azote qui planifie le biphenyle et l'enrichit en électrons. Cette molécule possède 8 protons aromatiques numérotés de 1 à 8 ainsi qu'un proton sur l'atome d'azote en position 9. La différence d'électronégativité, suivant l'échelle de Pauling, entre les atomes d'azote (3,0) et l'hydrogène (2,1) rend l'hydrogène sur l'azote labile ( $pK_a = 17$ ).<sup>16</sup> Pour éviter les réactions parasites dans nos synthèses, nous protégerons donc l'atome d'azote en le substituant par une chaîne alkyle ou un groupement aromatique.

Par définition, un nano-anneau est un système  $\pi$ -conjugué dont les orbitales  $\pi$  sont orientées radialement. Dans cette optique, nous devons alors utiliser les positions 2 et 7 du carbazole, qui sont en *para* du lien biphenyle (rouge), afin de conserver la conjugaison entre les carbazoles dans l'anneau. Les positions 4 et 5 en *ortho* du lien biphenyle permettent aussi de conjuguer les carbazoles entre-eux, cependant les orbitales  $\pi$  ne seraient alors pas orientées radialement. Enfin, les positions les plus réactives du carbazole en *méta* du lien biphenyle (1, 3, 6 et 8) conduisent à un système plan.<sup>17</sup> Pour démarrer nos synthèses, nous devons donc utiliser le réactif 2,7-dibromo-9H-carbazole qui est commercial. Outre l'impact du lien sur la géométrie du macrocycle obtenu, notre équipe a beaucoup étudié ces dernières années l'impact des liens sur les propriétés des SCOs.<sup>18-19</sup>

## 2.1.2 Stratégie de synthèse des nano-anneaux

Il existe plusieurs stratégies de synthèse pour synthétiser les nano-anneaux.<sup>20-23</sup> Dans notre équipe, nous avons décidé d'utiliser la méthode développée par l'équipe de Yamago qui a été publiée pour la première fois en 2010 pour la synthèse de **[8]CPP**.<sup>24</sup> Cette méthode repose sur l'utilisation du  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  comme fragment coudé (vert) qui fixe la géométrie carrée de l'intermédiaire tétraplatine comportant le fragment carbazole souhaité (jaune), formé par transmétaillations. En présence d'un agent réducteur, le nano-anneau se forme lors d'une étape d'éliminations réductrices. Cette voie de synthèse est décrite sur le Schéma 3.

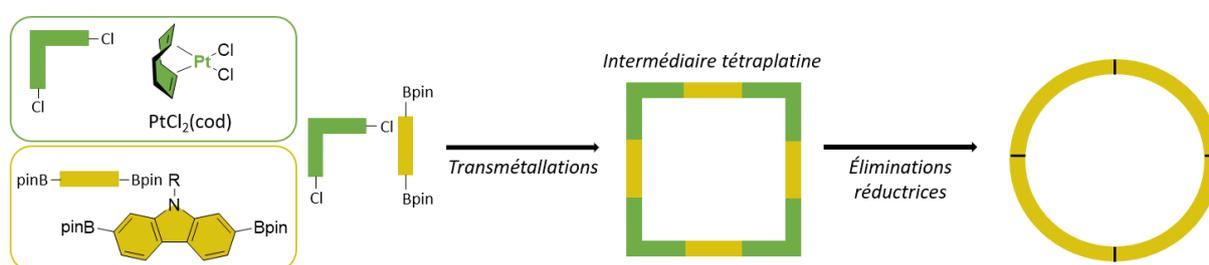


Schéma 3 Représentation schématique de la méthode de l'équipe de Yamago pour la synthèse de nano-anneaux.<sup>24</sup>

Pour cette synthèse, nous avons décidé d'utiliser comme réactif de départ, un dérivé diboré en nous inspirant de la méthode utilisée par l'équipe d'Isobe.<sup>25</sup> Ce dérivé est moins toxique que le dérivé stannique utilisé par l'équipe de Yamago. La première étape est une étape de transmétaillations entre le dérivé diboré et le  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  menant à un intermédiaire carré tétraplatine qui fixe la géométrie. Il n'est pas isolé à cause de son insolubilité. La seconde étape est l'étape d'éliminations réductrices en présence de triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) afin d'éliminer les coudes platine et former le nano-anneau souhaité.

Les premiers essais dans l'équipe ont été réalisés avec des fragments fluorènes puis des carbazoles.<sup>1, 4</sup> Les premières conditions de réaction lors de l'étape de transmétaillations utilisaient le THF comme solvant à reflux pendant 24 heures ainsi que du fluorure de césium ( $\text{CsF}$ ) comme base. L'étape d'éliminations réductrices s'effectuait dans le toluène à reflux pendant 24 heures en présence de  $\text{PPh}_3$ . Les rendements de réactions étaient assez faibles (<15 %). Il a donc été décidé d'optimiser ces conditions. Ce travail conséquent a été réalisé lors des travaux de thèse de Fabien Lucas et apparaissait comme la première étape clé vers des applications en électronique.

Après optimisation, les meilleures conditions retenues pour la synthèse de nano-anneaux de carbazole sont :

1. Transmétallation : mélange d'un dérivé diboré avec du  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  en quantité stœchiométrique ainsi que CsF comme base dans du 1,2-dichloroéthane à 70 °C pendant 24 heures sous argon.
2. Après 24 heures, le solvant est évaporé et le brut réactionnel est séché à 60 °C sous vide toute la nuit.
3. Éliminations réductrices : ajout de  $\text{PPh}_3$  et du 1,2-dichlorobenzène dans le brut réactionnel. La solution est ensuite mise sous agitation pendant 1 heure à température ambiante puis 48 heures à 180 °C sous argon.
4. Le solvant est ensuite évaporé et le mélange est dissous dans du dichlorométhane puis lavé à l'eau et séché.
5. Une colonne chromatographie flash est ensuite nécessaire pour isoler le nano-anneau de carbazole qui est facilement reconnaissable sous UV grâce à sa fluorescence jaune/verte caractéristique qui se différencie de la fluorescence bleue des composés linéaires potentiellement formés.

En utilisant cette stratégie de synthèse, il est possible d'obtenir des rendements de réactions autour des 60 %.<sup>3</sup> Ces rendements sont actuellement les plus élevés rapportés dans la littérature. Nous utiliserons donc cette voie de synthèse pour les nouveaux nano-anneaux présentés dans ce chapitre.

### 2.1.3 Synthèse des nano-anneaux [4]C-Bu-Cbz et [4]C-Py-Cbz

#### 2.1.3.1 Synthèse de [4]C-Bu-Cbz

La synthèse de [4]C-Bu-Cbz a déjà été réalisée lors de travaux de thèse antérieurs et est représentée sur le Schéma 4. Avant la synthèse du nano-anneau proprement dite, deux étapes sont nécessaires. La première est une alkylation du 2,7-dibromo-9H-carbazole avec une chaîne butyle, qui donne le composé **1** avec un rendement très élevé de 97 %. La deuxième étape se déroule en deux parties : un double échange halogène-lithium sur **1** effectué en présence de *n*-butyllithium à -78 °C, suivi d'une substitution nucléophile sur le 2-isopropoxy-4,4,5,5,-tétraméthyl-1,3,2-dioxoborolane. Le dérivé diboré **2** est ainsi obtenu avec un rendement de 78 %.

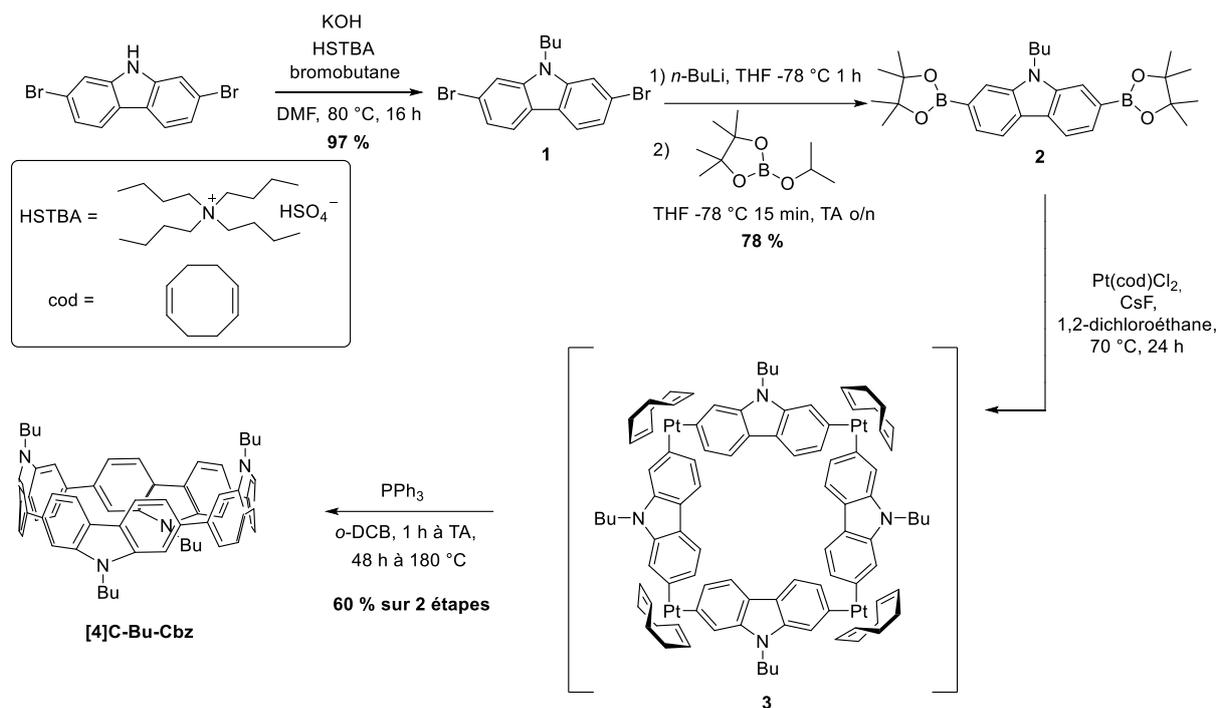


Schéma 4 Synthèse de [4]C-Bu-Cbz.

La formation de l'anneau se déroule ensuite dans les conditions présentées dans la partie précédente (2.1.2). La transmétallation à partir du dérivé diboré (**2**) en présence d'une quantité équimolaire d'un complexe de PtCl<sub>2</sub>(cod) et de six équivalents de fluorure de césium (CsF) dans du 1,2-dichloroéthane à 70 °C conduit au complexe tétraplatine **3**, intermédiaire macrocyclique non contraint et non isolé. Ensuite, en présence d'un agent réducteur, ici PPh<sub>3</sub>, les quatre complexes de platine sont éliminés lors d'une étape d'éliminations réductrices dans du 1,2-dichlorobenzène (*o*-DCB) à 180 °C pour former l'anneau [4]C-Bu-Cbz avec un excellent rendement de 60 % sur les deux étapes.

#### 2.1.3.2 Synthèse de [4]C-Py-Cbz

Pour [4]C-Py-Cbz, la même stratégie est utilisée. Comme précédemment, le dérivé diboré **5** est le produit de départ. Deux étapes sont nécessaires pour synthétiser ce composé. Tout d'abord, un couplage d'Ullmann entre la 2-iodopyridine et le 2,7-dibromo-9H-carbazole en présence de phosphate de potassium (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), de la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) et de Cu<sub>2</sub>O dans du *o*-DCB à reflux donne le composé **4** avec un très bon rendement de 98 %. La deuxième étape est la substitution des groupements boronic ester, comme présenté précédemment, avec un rendement de 70 % pour former le composé **5**.

## 2.1.3.3 Synthèse de [4]C-Py-Cbz

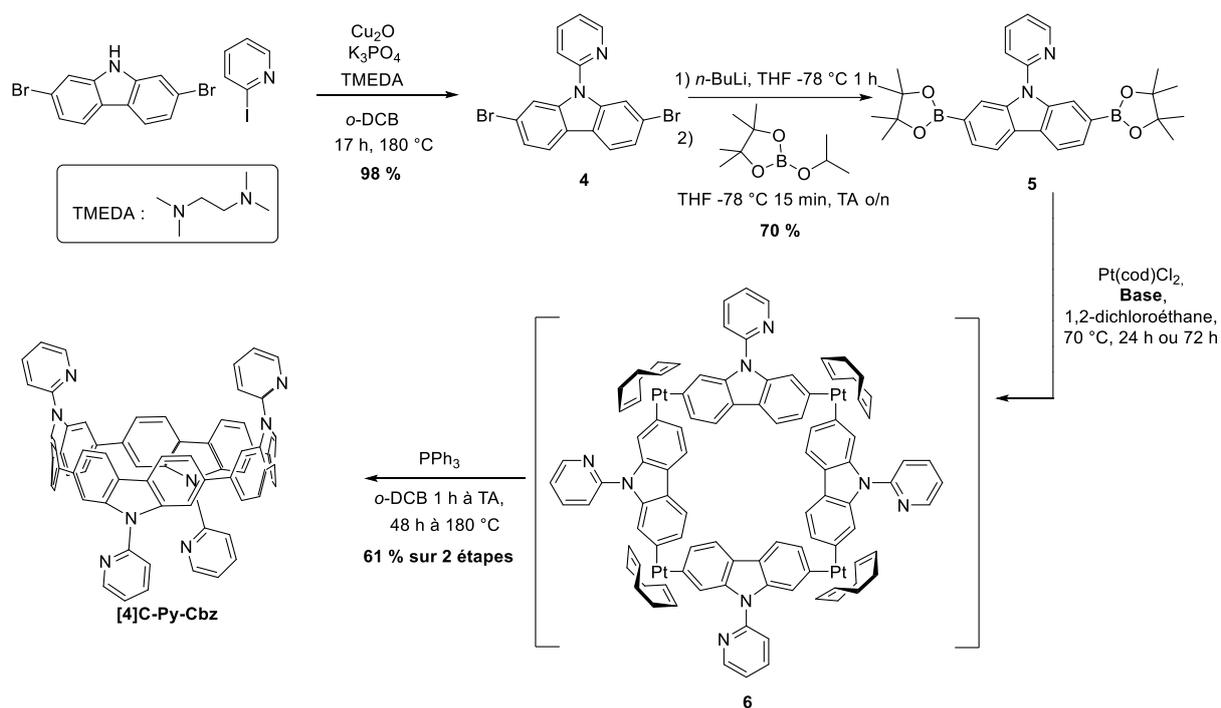


Schéma 5 Synthèse de [4]C-Py-Cbz.

Une fois le dérivé diboré **5** obtenu, un premier test a été effectué dans les mêmes conditions que [4]C-Bu-Cbz et un rendement de 33 % a été obtenu avec [4]C-Py-Cbz (Tableau 20). Dans le domaine des nano-anneaux, ce rendement de réaction pour la formation du cycle est déjà très bon. Cependant, nous voulions l'améliorer afin de se rapprocher des meilleurs rendements déjà obtenus (60 %). Nous avons donc décidé d'optimiser l'étape de transmétallation.

Tableau 20 Différentes conditions de l'étape de transmétallation pour la synthèse de [4]C-Py-Cbz.

Base	CsF	CsF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Temps de réaction	24 h	72 h	24 h	48 h	72 h
Rendement de [4]C-Py-Cbz	33 %	28 %	<1 %	60 %	61 %

Plusieurs essais ont été effectués et sont résumés dans le Tableau 20. Dans un premier temps, nous avons changé la base en utilisant du K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à la place du CsF. En effet, un exemple de synthèse de nano-anneau avait été rapporté dans la littérature utilisant cette base.<sup>23</sup> Cependant, nous avons

conservé le même temps de réaction (24 h) qu'avec CsF et un très faible rendement a été obtenu (<1 %). Nous avons donc décidé d'augmenter le temps de réaction à 48 h puis 72 h pour voir l'effet du temps de réaction sur le rendement. Cette fois-ci les rendements obtenus étaient bien meilleurs puisqu'ils sont de respectivement de 60 % et 61 % pour 48 h et 72 h d'agitation et chauffage. Cette base semble mettre donc plus de temps à réagir que CsF en solution. Enfin, un dernier test avec du CsF pendant 72 h a été réalisé pour voir l'influence du temps de réaction avec la base d'origine, mais aucune différence notable n'a été observée puisque le rendement est de 28 % (vs 33 % pour 24 h). Il est important de mentionner que pour mesurer tous ces rendements de réaction, les conditions de traitement des manipulations sont inchangées et le rendement de **[4]C-Py-Cbz** est calculé à partir du produit isolé pur.

Pour conclure, **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** ont été synthétisés avec des rendements autour de 60 % qui sont, à ce jour, les plus élevées de la littérature utilisant la méthode au platine. Obtenir de hauts rendements dans le domaine de l'électronique organique est très important, la fabrication de dispositifs nécessitant des quantités importantes de composés.

#### 2.1.4 Synthèses des composés linéaires **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**

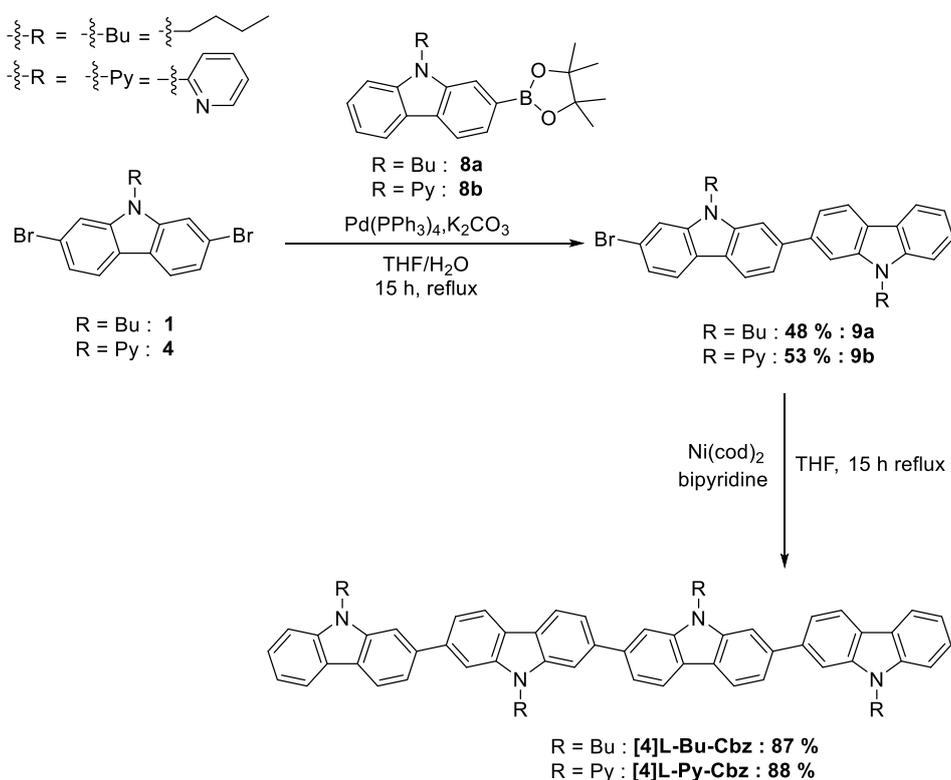


Schéma 6 Les étapes de synthèse de **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

La synthèse des composés linéaires **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** est plus « traditionnelle ». En effet, il faut dans un premier temps, comme pour les nano-anneaux, incorporer le substituant sur le

2,7-dibromo-9H-carbazole pour obtenir **1** et **4** respectivement. Ensuite, la substitution d'un seul groupement ester boronique sur les composés **1** et **4** donne **8a** et **8b**. Un monocouplage de Suzuki-Miyaura mène à la formation des dimères monobromés **9a** et **9b** avec des rendements respectifs de 48 % et 53 %. Ces rendements sont légèrement plus bas que les autres synthèses, car le trimère se forme aussi lors de cette étape. La dernière étape est un homocouplage de Yamamoto en présence de  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  et de bipyridine formant ainsi les composés linéaires **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** avec des rendements autour de 88 % pour les deux tétracarbazoles linéaires.

Pour conclure, tous les composés ont été obtenus avec de très bons rendements, et à l'échelle du gramme rendant ainsi possible leur utilisation dans des dispositifs électroniques. Lors de ces synthèses, l'impact des bases semble être important et il est clair que cela nécessiterait des études d'optimisation plus approfondies.

## 2.2 Étude des propriétés des tétracarbazoles

Les quatre molécules étant synthétisées, nous allons donc maintenant pouvoir étudier leurs propriétés thermiques, structurales, électrochimiques et photophysiques. Nous comparerons l'effet de la géométrie (cyclique vs linéaire) sur ces propriétés.

### 2.2.1 Propriétés thermiques

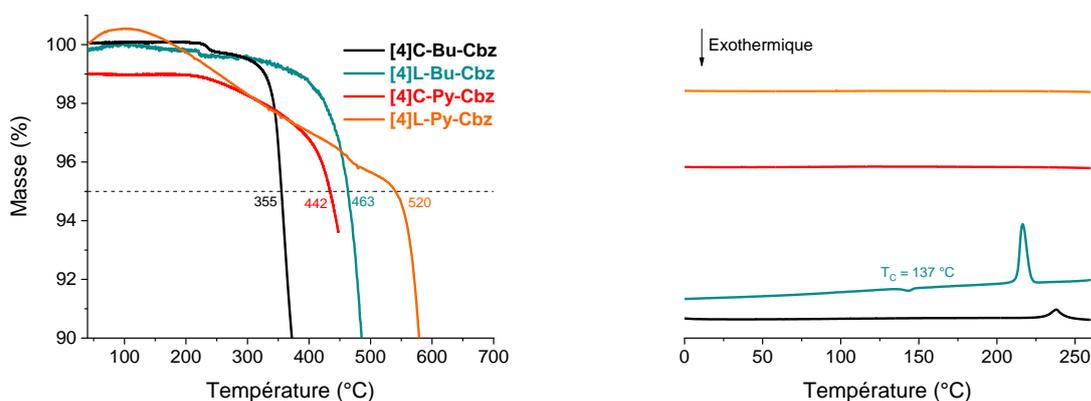


Figure 92 ATG (gauche) et DSC 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe (droite) de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

Les thermogrammes obtenus par ATG de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont présentés sur la Figure 92, gauche. Les  $T_d$  sont respectivement mesurées à 355, 463, 442 et 520 °C pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Nous pouvons remarquer que les  $T_d$  des nano-anneaux sont inférieures à celles des composés linéaires, probablement à cause de la contrainte

de cycle. Cependant les  $T_d$  sont toutes assez élevées ( $>350\text{ }^\circ\text{C}$ ) et les tétracarbazoles présentent une bonne stabilité thermique en accord avec une incorporation dans des dispositifs.

À partir du deuxième cycle de chauffe en DSC (Figure 92, droite), nous pouvons déterminer les  $T_g$  et  $T_c$ . **[4]L-Bu-Cbz** possède un  $T_c$  à  $137\text{ }^\circ\text{C}$  et **[4]L-Py-Cbz** ne possède aucune  $T_c$  ou  $T_g$ . **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ne possèdent aucune  $T_c$  ou  $T_g$ . Il n'est donc pas possible d'établir un lien direct entre la géométrie de l'oligocarbazole et l'existence des  $T_g$  et  $T_c$ . Toutes les températures des composés sont néanmoins supérieures à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Toutes les molécules pourront donc résister aux surchauffes par effet joules dans les dispositifs ( $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>15</sup> Si nous comparons ces valeurs et tout particulièrement les valeurs de  $T_g$  à d'excellentes matrices hôtes pour PhOLED rapportées dans la littérature,<sup>26-27</sup> nous pouvons noter que ces composés apparaissent très compétitifs pour leur incorporation dans les dispositifs électroniques.

### 2.2.2 Propriétés structurales

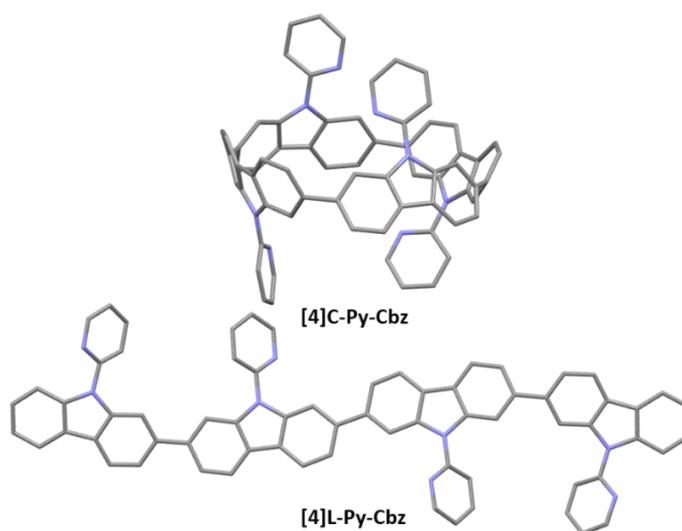


Figure 93 Structures cristallographiques de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Les structures cristallographiques de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**, obtenues par diffraction des rayons X, sont présentées sur la Figure 93. Pour faire croître les monocristaux, nous avons utilisé les mêmes conditions pour les deux composés en utilisant la méthode liquide/gaz : des vapeurs de méthanol dans une solution concentrée de chaque molécule dans du dichlorométhane et tétrahydrofurane (quelques gouttes). Cependant, nous n'avons pas réussi à obtenir de monocristaux exploitables pour **[4]L-Bu-Cbz**. Par conséquent, lors de cette étude, seule la comparaison entre les tétracarbazoles avec comme substituant la pyridine (**[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**) sera réalisée.

Nous pouvons déjà observer que l'orientation des substituants les uns par rapport aux autres de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** est différente. En effet, pour **[4]L-Py-Cbz**, deux carbazoles adjacents sont orientés vers le haut et deux carbazoles sont orientés vers le bas du plan moyen des carbazoles. (Figure 93). Nous appelons cette topologie  $\alpha\alpha\beta\beta$ . Pour le nano-anneau, la topologie  $\alpha\beta\alpha\beta$  est obtenue comme dans tous les nano-anneaux à quatre unités biphényles pontés dans la littérature.<sup>1-4</sup> Ce conformère est généralement obtenu dû à un plus faible encombrement stérique des substituants sur l'atome d'azote. Nous pouvons noter que les dérivés linéaires possèdent plus de degrés de liberté des angles de torsions et donc plus de chance d'avoir des polymorphes.

Tableau 21 Paramètres structuraux mesurés à partir des structures cristallographiques de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

2,7-Tétracarbazoles	<b>[4]L-Py-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>
$\theta_{\text{int}}$ (°)	3,0	2,3
[min-max]	[0,5-9,0]	[0,0-5,8]
$\theta_{\text{ext}}$ (°)	13,1	46,4
[min-max]	[5,57-17,75]	[39,1-51,3]
$\theta$ (°)	8,1	24,4
[min-max]	[0,5-17,8]	[0,0-51,3]
$\omega_{\text{int}}$ (°)	1,1	6,4
[min-max]	[0,3-4,0]	[3,0-8,9]
$\omega_{\text{ext}}$ (°)	1,2	7,2
[min-max]	[0,7-2,3]	[6,3-9,3]
$\omega$ (°)	1,1	6,8
[min-max]	[0,3-4,0]	[3,0-9,3]
$\gamma$ (°)	42,3	36,7
[min-max]	[33,7-48,1]	[30,9-42,0]

Nous allons maintenant comparer les différents angles entre les deux composés : les angles de torsions moyens  $\theta$  entre deux phényles, les angles de déplacements moyens  $\omega$  caractérisant la courbure d'un phényle ainsi que l'angle dièdre moyen entre le carbazole et la pyridine  $\gamma$ . Leur définition précise ainsi que la manière de les calculer sont présentées ci-dessous. L'ensemble de ces valeurs est présenté dans le Tableau 21. Les propriétés électroniques des nano-anneaux, contrairement à leurs homologues linéaires, dépendent très fortement de ces paramètres structuraux et leur analyse est donc primordiale pour bien comprendre leurs propriétés.<sup>28-29</sup>

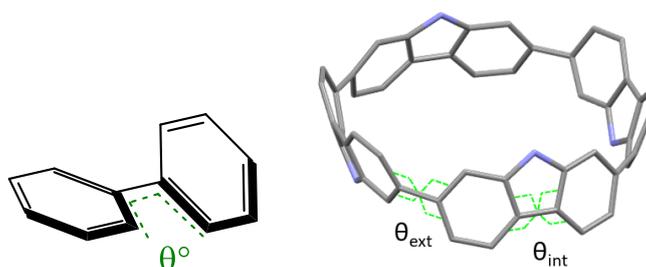
2.2.2.1 Angles de torsion moyens  $\vartheta$ 

Figure 94 Représentation schématique de la mesure d'angle de torsion  $\theta$  (gauche) et d'angles de torsion interne  $\theta_{int}$  et externe  $\theta_{ext}$  (droite).

L'angle de torsion moyen  $\theta$  est la moyenne des angles dièdres entre deux phényles voisins. Nous différencierons l'angle de torsion interne  $\theta_{int}$  qui correspond à l'angle entre deux phényles d'un même carbazole et l'angle de torsion externe  $\theta_{ext}$  qui correspond à l'angle de torsion entre deux phényles de deux carbazoles voisins (Figure 94).

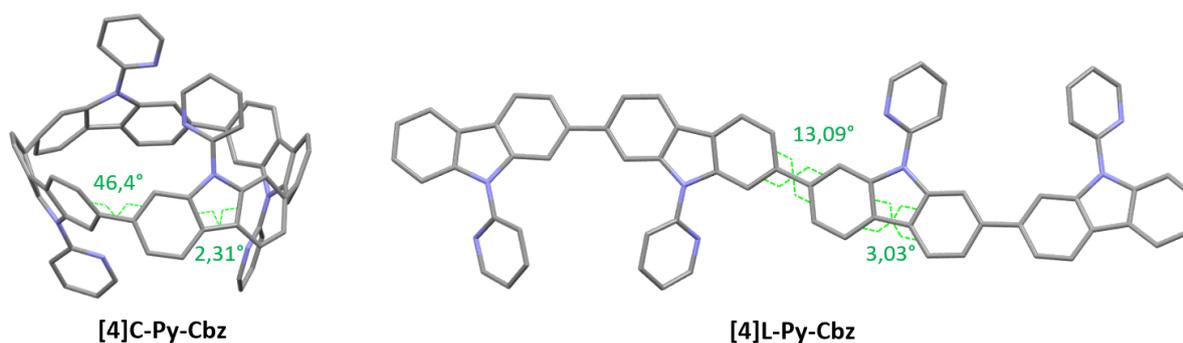


Figure 95 Angles de torsion interne  $\theta_{int}$  et externe  $\theta_{ext}$  de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

Les angles de torsions moyens  $\theta$  de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont respectivement de 24,4 et 8,1 °. La torsion est donc bien plus importante dans le nano-anneau que dans le dérivé linéaire. C'est surtout au niveau de la torsion externe (entre chaque carbazole) que nous observons une grande différence entre les deux molécules ( $\theta_{ext} = 46,4^\circ$  pour **[4]C-Py-Cbz** vs  $\theta_{ext} = 13,09^\circ$  pour **[4]L-Py-Cbz**). Il y a donc une plus forte délocalisation du nuage électronique entre les différents carbazoles pour le dérivé linéaire par rapport au composé cyclique où la torsion est plus importante entre chaque carbazole. Ce point est un point majeur dans la compréhension des propriétés électroniques.

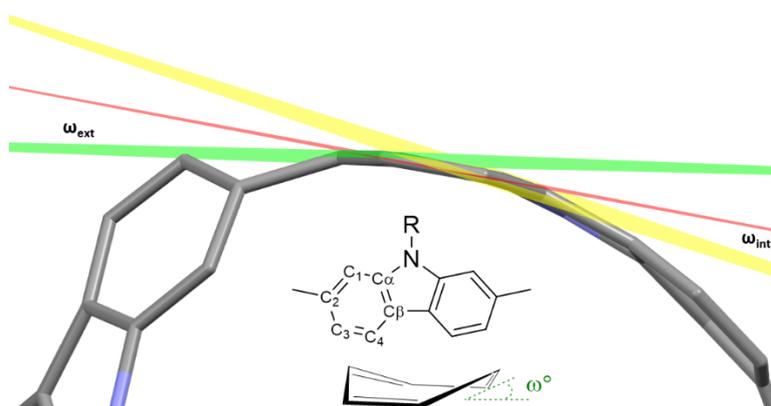
2.2.2.2 Angle de déplacement moyen  $\omega$ 

Figure 96 Représentation schématique de la mesure des angles de déplacement  $\omega$ .

L'angle de déplacement moyen  $\omega$  correspond à la courbure des unités phényles dans un nano-anneau. En effet, contrairement aux oligocarbazoles linéaires, une forte contrainte est impliquée sur les carbazoles des nano-anneaux qui se retrouvent courbés et cela influe sur les propriétés.

Techniquement, trois plans doivent être pris en considération pour mesurer les angles de déplacement : le plan rouge (R) passant par la moyenne de C $\alpha$ -C1-C3-C4, le plan jaune (J), passant par C $\alpha$ -C $\beta$ -C4, et le plan vert (V), passant par C1-C2-C3 (Figure 96). Ainsi,  $\omega_{int}$  est obtenu à partir de l'angle formé par R et J, tandis que  $\omega_{ext}$  est l'angle entre R et V. L'angle  $\omega$  est la moyenne entre tous les angles de déplacement.

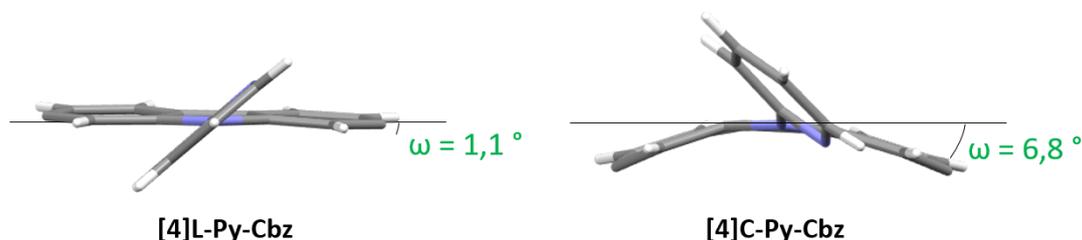


Figure 97 Représentation des angles de déplacement  $\omega$  de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Seul un carbazole de chaque tétracarbazole a été représenté pour plus de clarté.

Les angles de déplacement moyen  $\omega$  de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont respectivement de 6,8 et 1,1°. La courbure imposée par la structure du nano-anneau conduit à un angle de déplacement bien plus important par rapport au composé linéaire (Figure 97). Cette courbure a un impact direct sur la conjugaison dans la molécule.

2.2.2.3 Angle dièdre moyen entre le carbazole et les substituants  $\gamma$ 

L'angle dièdre moyen  $\gamma$  entre le carbazole et la pyridine est respectivement de 36,7 et 42,3° pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Pour le composé cyclique, nous pouvons remarquer que les atomes d'azote des pyridines sont orientés à l'intérieur de l'anneau. Pour le composé linéaire, les atomes

d'azote des pyridines sont opposés les uns aux autres et l'angle n'est pas influencé par un possible encombrement stérique. La différence de  $\gamma$  entre les deux molécules reste assez faible (5,6 °) et ne devrait avoir que très peu d'influence sur les différentes propriétés.

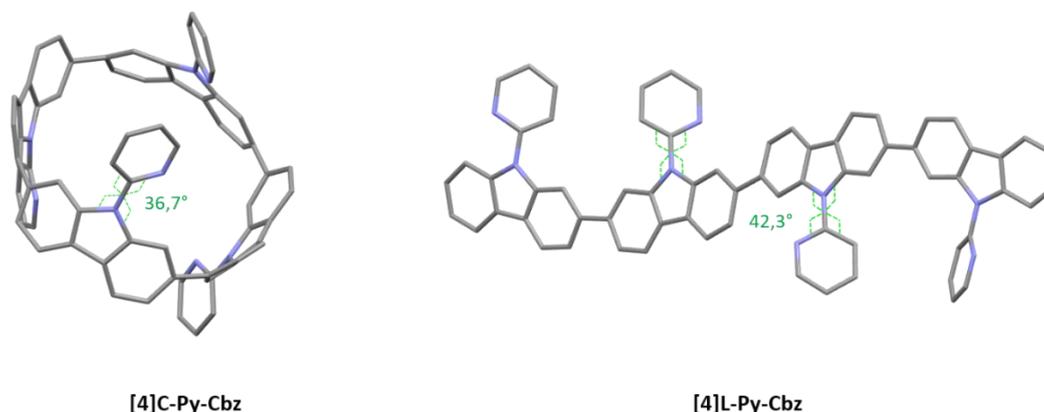


Figure 98 Angle dièdre  $\gamma$  entre le carbazole et la pyridine de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

Pour conclure, les propriétés structurales de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont très différentes. La courbure des carbazoles et la torsion entre ces fragments sont bien plus importantes pour le nano-anneau que pour le linéaire à cause de la contrainte de cycle. Ces différences géométriques peuvent jouer un rôle important dans la compréhension des propriétés<sup>28</sup> comme nous le verrons dans les parties suivantes.

### 2.2.3 Propriétés électrochimiques

Tableau 22 Propriétés électrochimiques de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]L-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]L-Py-Cbz</b>
<i>Électrochimie</i>				
$E^{\text{ox}}$ (V) <sup>a</sup>	0,89; 1,33*; 1,47; >1,80	0,94*; 1,0; 1,2; >1,30	1,08; 1,5*; 1,7*; 2,28	0,78; 0,89; 1,22; 1,77
$E^{\text{red}}$ (V) <sup>b</sup>	-2,23; -2,70	-2,48; -2,71; <-2,95	-2,17; -2,62	-2,34; -2,60; -2,85
HOMO (eV) <sup>c</sup>	- 5,18	- 5,30	-5,38	indéterminée
LUMO (eV) <sup>c</sup>	- 2,40	- 2,17	-2,38	-2,30
$\Delta E_{\text{EL}}$ (eV) <sup>d</sup>	2,78	3,13	3,00	indeterminée
<i>Théorique (B3LYP/6-311+G(d,p))</i>				
HOMO <sub>théo</sub> (eV)	-5,18	-5,31	-5,15	-5,41
LUMO <sub>théo</sub> (eV)	-1,76	-1,66	-1,87	-1,77
$\Delta E_{\text{EL,théo}}$ (eV) <sup>d</sup>	3,42	3,65	3,28	3,64

a. dans le DCM ; b. dans le DMF ; c. à partir des données électrochimiques d.  $\Delta E_{\text{el}} = |\text{HOMO-LUMO}|$ ; \* épaulement

L'étude électrochimique des deux cycles **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** a été faite par voltammétrie cyclique en réduction dans le DMF et en oxydation dans le DCM et comparée à celle de leurs analogues linéaires **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** afin de mettre en évidence l'effet de l'organisation cyclique sur ces propriétés (**[4]C-Cbz** vs **[4]L-Cbz**).

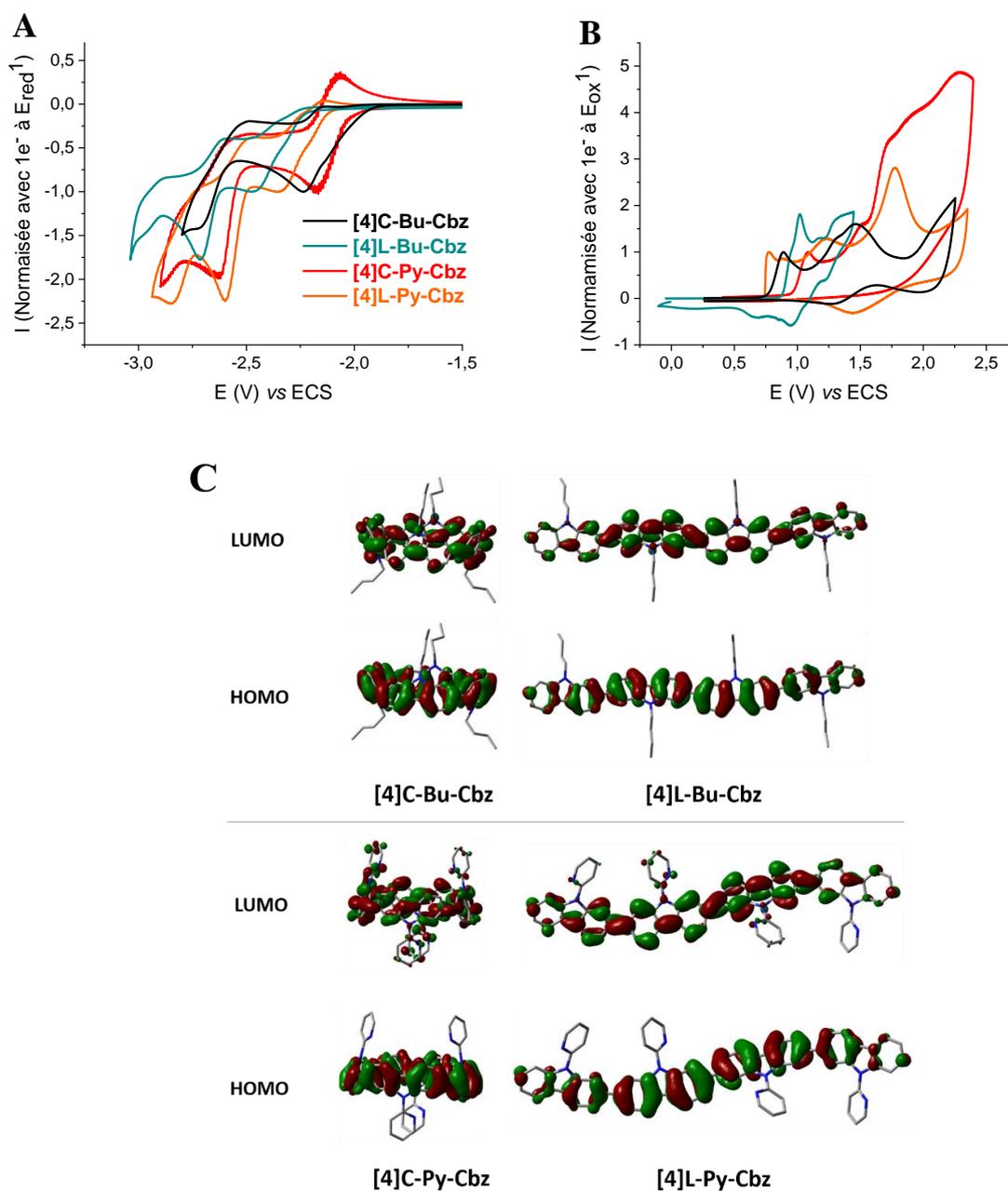


Figure 99 CVs normalisés de **[4]C-Bu-Cbz** (lignes noires), **[4]C-Py-Cbz** (lignes rouges), **[4]L-Bu-Cbz** (lignes bleues) et **[4]L-Py-Cbz** (lignes orange). A. Réduction dans le DMF + 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. B. Oxydation dans le DCM + 0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de rotation de 100 mV s<sup>-1</sup>, disque de platine (diamètre 1 mm) en électrode de travail. C. Représentation des orbitales HOMO et LUMO des quatre molécules (B3LYP/6-311+G(d,p) avec une isovaleure de 0,02).

### 2.2.3.1 Étude en réduction

En cathodique, les CVs enregistrés entre -1,5 et -3,0 V, présentés Figure 99A, montrent des processus de réduction différents pour chaque composé. Pour les deux nano-anneaux, nous observons deux vagues de réduction avec des maxima à -2,23 et -2,70 V pour **[4]C-Bu-Cbz** et à -2,17 et -2,62 V pour **[4]C-Py-Cbz**. Pour les deux composés linéaires, les CVs montrent trois vagues de réduction avec des maxima à -2,48, -2,71 et au-delà de -2,95 V pour **[4]L-Bu-Cbz** et à -2,34, -2,60 et -2,85 V pour **[4]L-Py-Cbz**.

Quel que soit le substituant, la réduction est plus facile pour le tétracarbazole cyclique en comparaison au dérivé linéaire avec un décalage du pic de la première réduction de 0,25 V entre **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** et de 0,17 V entre **[4]L-Py-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**. Les LUMO, calculées à partir de la tangente du premier potentiel de réduction, sont de -2,40 eV et -2,38 eV pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** et de -2,17 eV et -2,30 eV pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Ainsi, utiliser un substituant électroattracteur gomme l'impact de la géométrie sur l'énergie de la LUMO (écart de 0,08 eV pour les tétracarbazoles avec la pyridine comme substituant et écart de 0,23 eV pour les tétracarbazoles avec le butyle comme substituant).

En conclusion de l'étude électrochimique des composés en réduction, les nano-anneaux se réduisent plus facilement que les composés linéaires, ce qui est en accord avec l'étude théorique publiée par l'équipe de Yamago montrant que la LUMO d'un CPP est plus basse que la LUMO de son homologue linéaire.<sup>14</sup>

### 2.2.3.2 Étude en oxydation

Les CVs enregistrés entre 0,0 et 2,5 V (Figure 99B) montrent aussi des comportements anodiques différents pour les quatre molécules.

Dans le cas des nano-anneaux, plusieurs oxydations successives sont observées avec des maxima (ou des épaulements) à 0,89, 1,30, 1,47 et au-delà de 1,80 V pour **[4]C-Bu-Cbz** et à 1,08, 1,50, 1,70 et 2,28 V pour **[4]C-Py-Cbz**. Pour les deux nano-anneaux, la première vague d'oxydation est irréversible et est rapidement effacée au profit d'une vague qui croît à plus haut potentiel. Cette irréversibilité observée pour les deux nano-anneaux indique que le radical-cation formé lors de la première oxydation n'est pas stable. Sans entrer dans le détail de la réactivité de ces espèces chargées, il faut rappeler que des dépôts électroactifs ont été précédemment obtenus lors de l'oxydation de [4]cyclocarbazoles alkylés. En effet, des polymères se forment grâce aux positions réactives 3 et 6 des carbazoles.<sup>30</sup> Pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**, le processus de polymérisation intervient donc aussi dès la première vague d'oxydation. Tenter d'entrer plus en détail dans les processus d'oxydation à

potentiels plus anodiques est alors rendu difficile puisque ces processus peuvent provenir de l'espèce en solution, mais aussi d'un dépôt fait sur l'électrode dès la première vague d'oxydation.

Dans le cas des deux composés linéaires, les CVs présentent chacun trois vagues d'oxydation irréversibles avec des maxima à 1,0, 1,2 au-dessus de 1,30 V ainsi qu'un épaulement à 0,94 V pour **[4]L-Bu-Cbz** et des maxima à 0,78, 0,89, 1,22, et 1,77 V pour **[4]L-Py-Cbz**. Il est à noter que le CV de **[4]L-Py-Cbz** présente une forme inhabituelle et différente de tous les CVs précédents. En effet, la première vague d'oxydation de **[4]L-Py-Cbz** présente une augmentation rapide de courant suivie par un plateau et aucun pic d'oxydation classique n'est observé pour ce premier processus. De plus, des balayages récurrents dans le domaine incluant uniquement cette première vague montre un processus réversible et reproductible. Une étude de la variation du courant de cette première vague et de son plateau avec la vitesse de balayage (entre 50 et 1000 mV/s) indique que le courant varie avec la racine carrée de la vitesse de balayage mettant de côté une possible adsorption d'un composé à la surface de l'électrode et indiquant que le composé qui est oxydé arrive par diffusion à l'électrode (Figure 100, bas droite). Concernant le plateau de courant observé entre 0,8 et 1,0 V, son intensité augmente aussi linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces expérimentations ont été aussi faites sur une électrode de carbone vitreux et dans un mélange dichlorométhane/acétonitrile sans réussir à bien comprendre le comportement électrochimique singulier de ce tétramère.

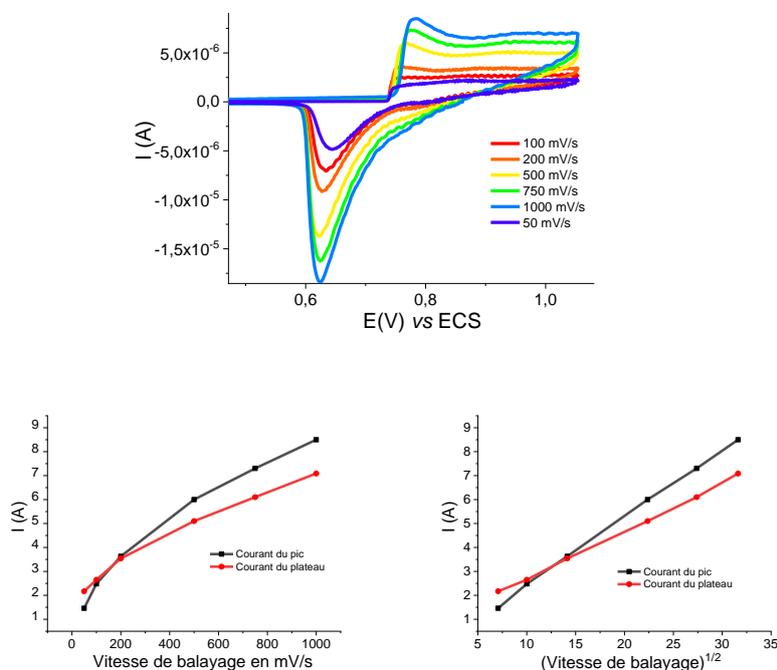


Figure 100 Haut : Voltammétrie cyclique de **[4]L-Py-Cbz** à différentes vitesses de balayage dans du dichlorométhane. Bas gauche : Intensité du premier pic en fonction de la vitesse de balayage. Bas droite : Intensité du premier pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Les niveaux HOMO de chaque molécule ont ensuite pu être déterminés à partir de la tangente du premier potentiel d'oxydation par rapport au ferrocène.<sup>31</sup> Ils sont respectivement mesurés à -5,18, -5,30, -5,38 et -5,14 eV pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Pour les composés avec la chaîne butyle, comme nous pouvions nous y attendre, la HOMO est supérieure pour le nano-anneau par rapport à son homologue linéaire. En effet, d'après l'étude théorique de Yamago,<sup>28</sup> la HOMO d'un CPP devrait être supérieure à celle de son homologue linéaire. Nous obtenons la même tendance avec les calculs théoriques, les niveaux HOMO sont respectivement calculés à -5,18 et -5,31 eV pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]L-Bu-Cbz**.

Avec la pyridine comme substituant, la tendance ne paraît pas la même, mais il semble aussi que le comportement anodique du tétramère linéaire ne soit pas classique et que la valeur de la HOMO déterminée par le potentiel de seuil d'oxydation ne soit peut-être pas celle du composé. Si l'on se réfère au niveau des HOMO obtenus par les calculs théoriques, les HOMO sont respectivement à -5,15 et -5,41 eV pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**, confirmant la tendance prédite par l'étude de Yamago pour les CPPs. Nous n'avons pas testé d'autres méthodes pour déterminer le niveau HOMO de **[4]L-Py-Cbz**, mais il devrait être inférieur à celui de **[4]C-Py-Cbz**.

L'évolution des gaps électrochimiques ( $\Delta E_{EL}$ ) est représentée sur la Figure 101. Nous voyons que l'impact de la géométrie est en accord avec l'étude théorique de l'équipe de Yamago, c'est-à-dire que la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est plus petite pour un nano-anneau que pour son homologue linéaire.

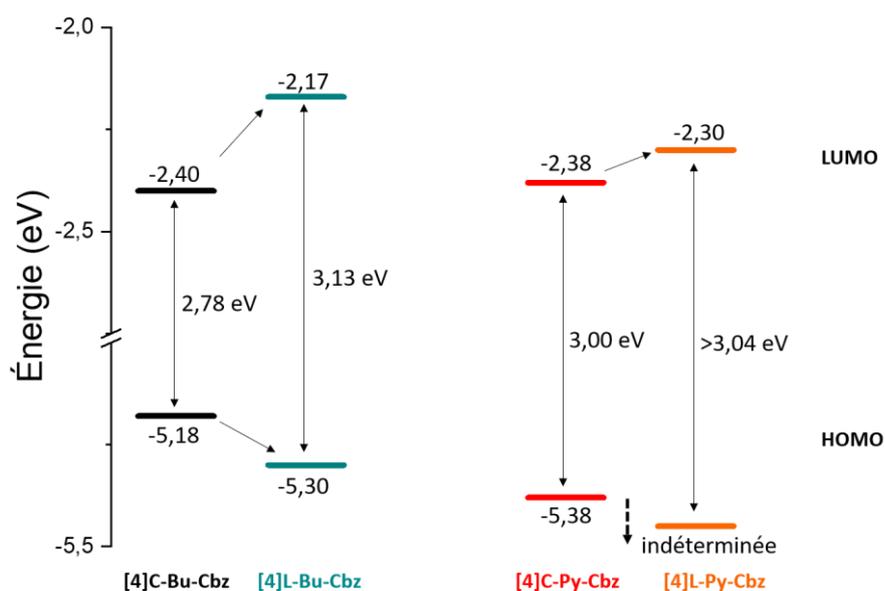


Figure 101 Évolution des orbitales frontières des tétracarbazoles en fonction de la géométrie.

## 2.2.4 Propriétés photophysiques

Intéressons-nous maintenant aux propriétés photophysiques des composés linéaires et cycliques. Les spectres d'absorption et d'émission en solution dans le dichlorométhane et à l'état solide de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** seront étudiés (Figure 102 et Figure 105). Puis nous mesurerons l'énergie d'état triplet ( $E_T$ ) des quatre molécules, paramètre clé pour l'incorporation des matrices dans un dispositif PhOLED. Toutes les données photophysiques sont résumées dans le Tableau 23.

Tableau 23 Propriétés photophysiques en solution et à l'état solide de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]L-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]L-Py-Cbz</b>
<i>Dichlorométhane</i>				
$\lambda_{abs}$ [nm]	337, 292, 256	367, 306, 272	335, 305, 256	361, 301, 258
$\lambda_{em,max}$ [nm] ( $\lambda_{exc}$ )	491 (340)	403, 423 (314)	490 (340)	403, 425 (310)
RQ <sup>a</sup>	0,20	0,82	0,18	0,57
$\tau_s$ [ns] ( $\lambda_{em}$ )	6,2 (483)	<1 (403)	7,1 (490)	<1 (403)
$k_r$ ( $\times 10^8$ ) [ $s^{-1}$ ] <sup>b</sup>	0,34	>8,2	0,25	>5,7
$k_{nr}$ ( $\times 10^8$ ) [ $s^{-1}$ ] <sup>b</sup>	1,3	>1,8	1,2	>4,3
<i>2-MeTHF sous Argon à 77 K</i>				
$\lambda_{em}$ [nm]	548	520	559	508
$E_T$ [eV] <sup>c</sup>	2,26	2,38	2,22	2,44
$\tau_T$ [s]	0,65	2,85	0,62 (51%) 0,43 (49%)	3,05
<i>À l'état solide</i>				
$\lambda_{abs}$ [nm] <sup>d</sup>	345, 294, 268	384, 274	339, 264	379, 310, 260
$\lambda_{em,max}$ [nm] <sup>d</sup> ( $\lambda_{exc}$ )	495, 518 (350)	420, 442 (360)	484 (350)	445 (350)
RQ <sub>film</sub> <sup>e</sup>	0,13	0,34	0,11	0,32

a. déterminé avec le sulfate de quinine dans 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme référence ; b.  $k_r = RQ_f/\tau_s$  et  $k_{nr} = (1/\tau_s) \times (1 - RQ_f)$ ; c.  $E_T = 1239,84/\lambda_{em}$  (1<sup>er</sup> pic) (77 K) ; d. Film préparé par spin-coating à partir d'une solution de 1mg/mL dans du THF ; e. mesuré dans une sphère d'intégration (**[4]C-Bu-Cbz** utilisé comme référence).

## 2.2.4.1 Spectroscopie d'absorption

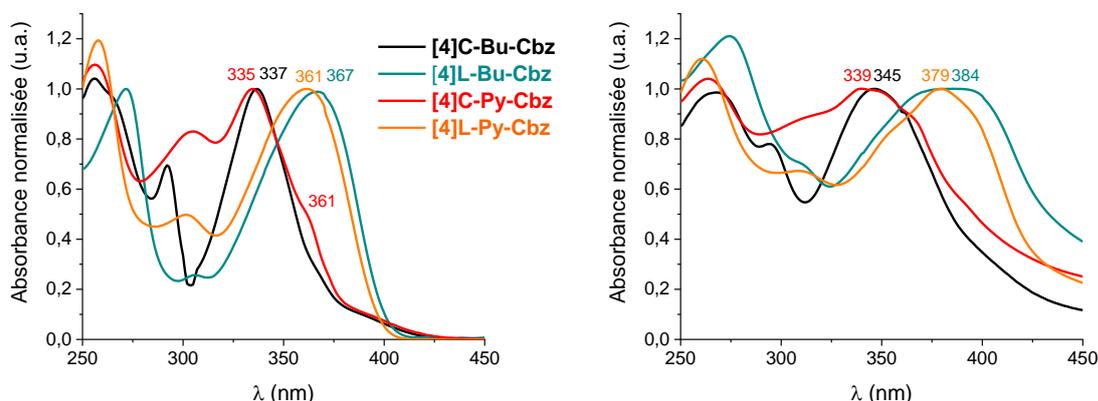


Figure 102 Spectres d'absorption dans le DCM (gauche) et en film mince (préparé par spin-coating d'une solution de 1 mg/ mL du composé dans du THF) (droite).

## (i) Étude en solution

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux spectres d'absorption des composés cycliques **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**. Les maxima d'absorption sont mesurés à 337, 292 et 256 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** et à 335, 305 et 256 nm pour **[4]C-Py-Cbz**. Pour les deux nano-anneaux, nous pouvons observer une queue de bande de 375 à 425 nm qui correspond à la transition HOMO→LUMO interdite par la symétrie d'après la TD-DFT ( $f=0,000$ ) (Figure 103A et C). Cette bande est caractéristique des nano-anneaux et est visible grâce à la faible agitation thermique.<sup>28</sup> La bande principale de **[4]C-Bu-Cbz** correspond à des transitions modélisées entre 340 et 362 nm avec des transitions (de H-6, H-5, H-2 et H-1 à la LUMO puis de la HOMO à L+1 et L+2) localisées sur le corps cyclocarbazole. Pour **[4]C-Py-Cbz**, cette bande est modélisée à 360 nm (de H-4 et H-5 à la LUMO). Un épaulement est aussi présent à 361 nm pour **[4]C-Py-Cbz** modélisé à 371-372 nm correspondant aux transitions de H-1 et H-2 à la LUMO et de la HOMO vers la L+1 et L+2.

Dans un second temps, les composés linéaires ont des maxima d'absorption mesurés à 367, 306 et 272 nm pour **[4]L-Bu-Cbz** et à 361, 301 et 258 nm pour **[4]L-Py-Cbz**. L'allure du spectre est similaire pour les deux composés et la bande principale correspond à une transition HOMO→LUMO dans les deux cas avec une grande force d'oscillateur de 2,64 et 2,45 pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** respectivement. Pour les composés linéaires, cette transition est fortement autorisée grâce à la présence d'un moment dipolaire plus élevé. Ils s'opposent sur cela aux composés cycliques dont tous les vecteurs s'annulent avec l'orientation radiale des orbitales  $\pi$ , ce qui rend la transition interdite.<sup>32</sup>

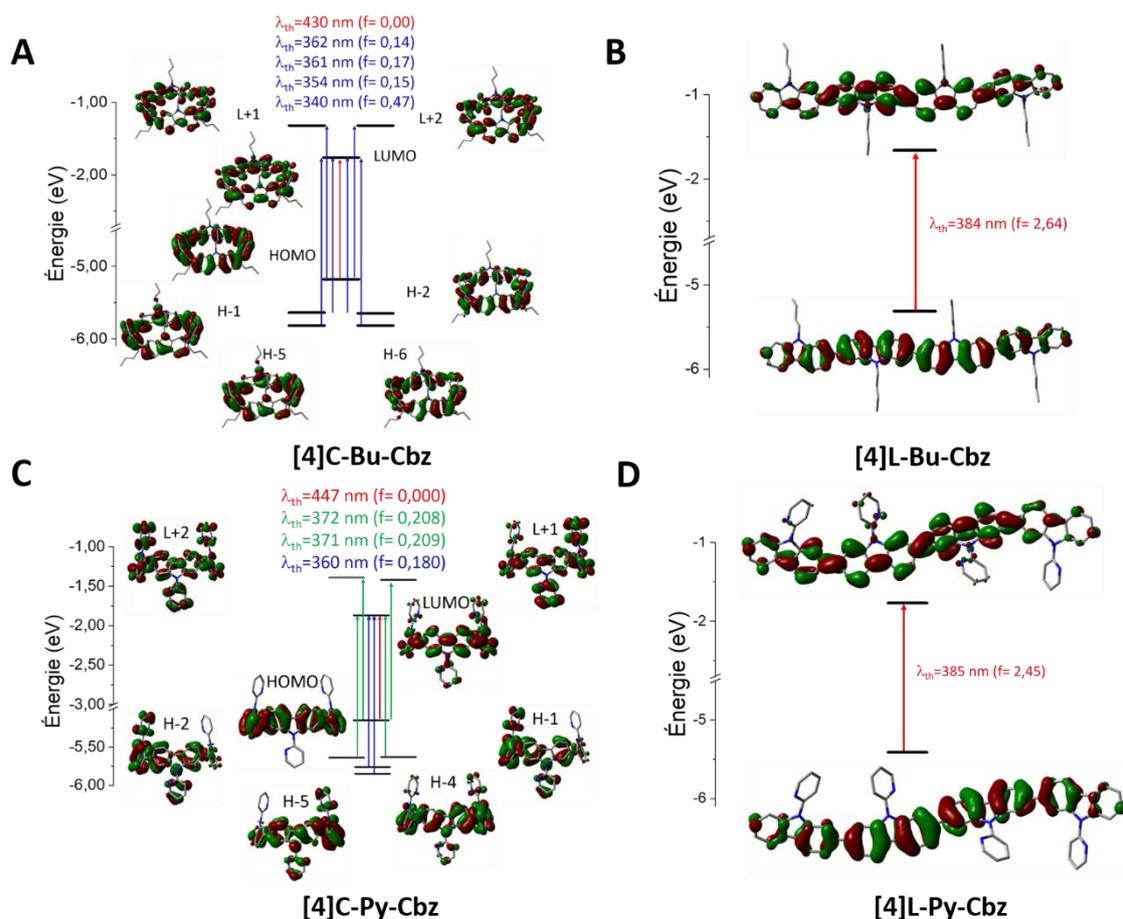


Figure 103 Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de **[4]C-Bu-Cbz** (A), **[4]L-Bu-Cbz** (B), **[4]C-Py-Cbz** (C), et **[4]L-Py-Cbz** (D), obtenue par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleure = 0,02).

## (ii) Étude à l'état solide

Les films minces ont été préparés avec une solution du tétracarbazole dans du THF (1 mg/mL) qui est ensuite déposé par spin-coating sur une lame de quartz. Pour les composés cycliques, nous observons la même allure de spectre qu'en solution avec une bande à 346, 294 et 268 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** et à 339 et 264 nm pour **[4]C-Py-Cbz**. Il y a un décalage bathochrome de la solution à l'état solide de 9 et 4 nm respectivement à cause des faibles interactions intermoléculaires.

Pour les composés linéaires, nous observons le même effet avec un élargissement de la bande principale par rapport aux spectres en solution (+ 32 nm à mi-hauteur pour **[4]L-Bu-Cbz** et + 19 nm pour **[4]L-Py-Cbz**). Les maxima d'absorption sont observés à 384 et 274 nm pour **[4]L-Bu-Cbz** et à 379, 310 et 260 nm pour **[4]L-Py-Cbz**. Le décalage bathochrome provoqué par l'empilement est plus important avec les dérivés linéaires. En effet, il est de 17 nm et 18 nm respectivement pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

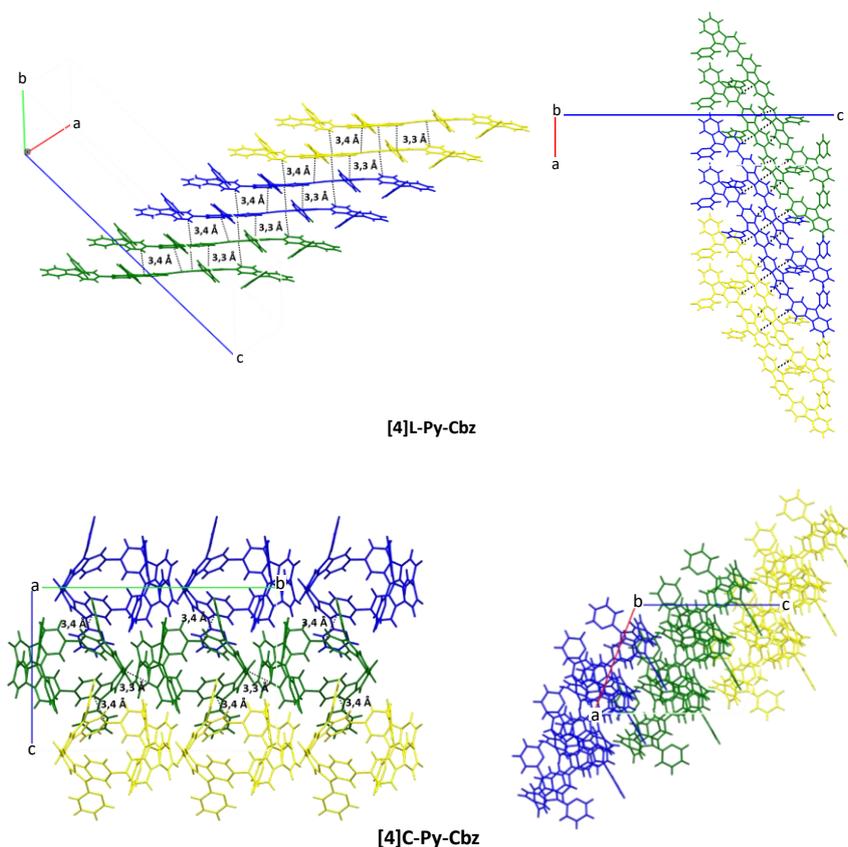


Figure 104 Haut. Arrangement cristallographique de **[4]L-Py-Cbz** selon l'axe a-c (gauche) et selon l'axe b (droite). Bas. Arrangement cristallographique de **[4]C-Py-Cbz** selon l'axe a (gauche) et selon l'axe b (droite). Seules les distances courtes C-C ont été représentées.

Afin de comprendre cette différence entre les nano-anneaux et les composés linéaires, nous avons étudié les interactions intermoléculaires dans le cristal. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux distances C-C courtes (inférieures ou égales à la somme des rayons de Van der Waals des atomes de carbone,  $d_{C-C} = 3,4 \text{ \AA}$ )<sup>33</sup> déterminées à partir des structures cristallographiques (Figure 104). Pour **[4]C-Py-Cbz**, deux distances intermoléculaires C-C de 3,3 et 3,4 Å par molécule ont été détectées. Pour **[4]L-Py-Cbz**, cinq courtes distances (deux de 3,4 Å et trois de 3,3 Å) par molécule sont présentes. L'empilement est donc bien plus important pour **[4]L-Py-Cbz** que **[4]C-Py-Cbz** et donc les interactions intermoléculaires plus exacerbées. Cette différence au niveau des courtes distances favorise un élargissement du spectre d'absorption qui est bien visible pour le composé linéaire (Figure 102, droite). Ce phénomène est aussi vraisemblablement responsable de l'élargissement et du déplacement bathochrome de **[4]L-Bu-Cbz** par rapport **[4]C-Bu-Cbz**, bien que nous n'ayons pu les confirmer par structure cristallographique.

Pour conclure, sur la spectroscopie d'absorption, les composés linéaires possèdent une bande principale due à la transition HOMO→LUMO qui subit un effet bathochrome et un élargissement du spectre à l'état solide à cause d'un empilement important. Les composés cycliques possèdent eux une

bande entre 330 et 340 nm qui est moins affectée à l'état solide dû à moins d'interactions intermoléculaires. Enfin, les nano-anneaux possèdent une queue de bande caractéristique vers 400 nm qui correspond à une transition HOMO→LUMO interdite par la symétrie d'après la TD-DFT.

#### 2.2.4.2 Spectroscopie d'émission à température ambiante

Nous détaillerons dans cette partie, la comparaison linéaire *versus* cyclique des spectres en solution, et sur film puis nous commenterons les rendements quantiques des quatre composés.

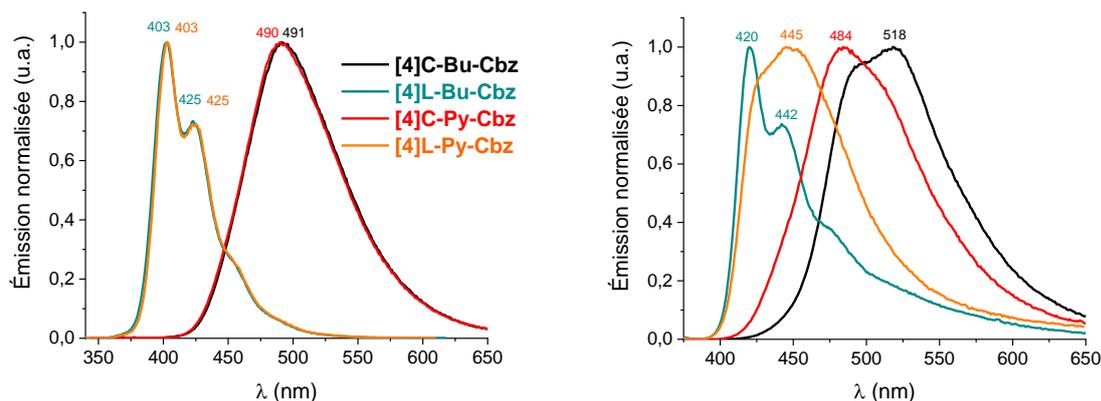


Figure 105 Spectres d'émission dans le dichlorométhane (gauche) et sur film (par spin-coating dans THF 1 mg/mL) (droite) [4]C-Bu-Cbz, [4]L-Bu-Cbz, [4]C-Py-Cbz et [4]L-Py-Cbz.

#### (i) Étude en solution

Nous pouvons remarquer que la substitution sur l'atome d'azote n'a aucun impact sur les spectres d'émission en solution. En effet les spectres des nano-anneaux sont identiques et ceux des linéaires aussi. Les composés linéaires [4]L-Bu-Cbz et [4]L-Py-Cbz présentent un spectre structuré de fluorescence émettant dans le bleu (avec des longueurs d'onde d'émission maximale identiques de 403 et 425 nm) et un haut rendement quantique de fluorescence (0,82 et 0,57 respectivement vs sulfate de quinine en référence). Au contraire, les nano-anneaux [4]C-Bu-Cbz et [4]C-Py-Cbz présentent une unique bande de fluorescence, beaucoup plus large et décalée vers le vert, avec une longueur d'onde d'émission maximale à 491 et 490 nm, respectivement, et des rendements quantiques faibles (autour de 0,2). La transition  $S_0$ - $S_1$  étant interdite d'après la TD-DFT, l'émission des nano-anneaux se fait à partir d'un état  $S_1$  stabilisée appelé  $S_1'$ .<sup>29,32</sup>

La différence sur la structure des spectres entre les nano-anneaux et les linéaires est due au raccourcissement des liaisons C-C entre les carbazoles à l'état excité. Ce raccourcissement entraîne une rigidification de la molécule induisant une structuration des spectres d'émission des composés

linéaires (Figure 106).<sup>34</sup> Pour les nano-anneaux, nous n'observons pas cet effet, probablement à cause de la contrainte de cyclique.

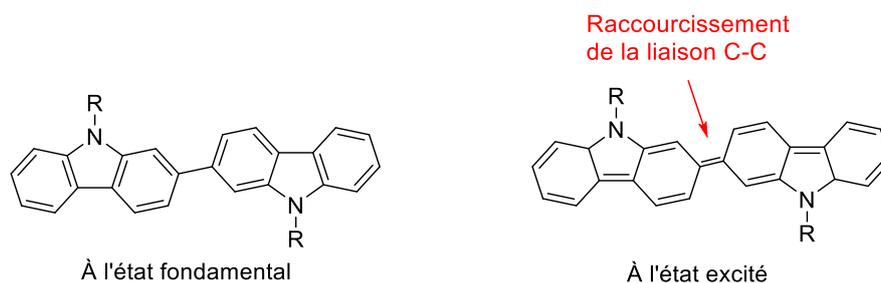


Figure 106 Représentation schématique du raccourcissement de la liaison C-C entre les carbazoles à l'état excité dans les composés linéaires.

Le haut rendement quantique des composés linéaires peut être directement mis en relation avec leur constante radiative ( $k_r$ ) bien plus élevée ( $8,2 \times 10^8$  et  $5,7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** respectivement) que celle des composés cycliques ( $0,34 \times 10^8$  et  $0,25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** respectivement) alors que les constantes non-radiatives ( $k_{nr}$ ) sont du même ordre de grandeur ( $1,3 \times 10^8$ ,  $1,8 \times 10^8$ ,  $1,2 \times 10^8$  et  $4,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** respectivement). Ainsi, le faible rendement quantique des nano-anneaux en comparaison à leurs homologues linéaires s'explique par un moment électronique de transition plus faible et non par un processus de conversion interne plus efficace. L'émission des nano-anneaux à plus basse énergie que leurs homologues linéaires est en parfait accord avec l'écart énergétique HOMO-LUMO plus faible pour les nano-anneaux en comparaison à leurs homologues linéaires, discutée au paragraphe 2.2.3. En résumé, la fermeture d'un tétracarbazole linéaire en son homologue cyclique induit un déplacement bathochrome de la fluorescence et une diminution du rendement quantique par diminution de son moment électronique de transition.

## (ii) Étude à l'état solide

Le maximum d'émission se situe à 518 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** avec la présence d'un épaulement à 498 nm pour qui semble correspondre à l'émission à partir d'un état  $S_1'$  et la bande à 518 nm correspond à l'émission d'un autre état dû à l'empilement des molécules à l'état solide. Pour **[4]C-Py-Cbz**, nous n'observons pas autant cet effet, une bande à 484 nm est présente avec un léger épaulement autour de 515 nm. De plus, il n'y a aucun effet bathochrome de la solution à l'état solide montrant le faible empilement à l'état excité de **[4]C-Py-Cbz**.

Pour les composés linéaires, le spectre est toujours structuré à l'état solide pour **[4]L-Bu-Cbz** avec des maxima à 420 et 442 nm alors que le spectre est moins structuré pour **[4]L-Py-Cbz** avec la présence d'un maximum d'émission à 445 nm et d'un épaulement à 427 nm. Un déplacement bathochrome est donc observé pour les deux molécules linéaires respectivement de 17 nm et 20 nm pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** dû à l'empilement des molécules à l'état solide.

Les rendements quantiques de fluorescence sont plus faibles pour les quatre composés à l'état solide par rapport à ceux déterminés en solution du fait des interactions intermoléculaires. Ils sont respectivement de 0,13, 0,34, 0,11 et 0,32 pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**. Nous pouvons donc remarquer que les  $RQ_f$  sont similaires pour les composés linéaires (0,34 et 0,32) d'une part et cycliques (0,13 et 0,11) d'autre part à l'état solide.

Pour conclure, l'émission des composés linéaires est intense avec des rendements quantiques élevés de fluorescence et une émission dans le bleu avec un spectre structuré lié à la rigidité des molécules à l'état excité. L'émission des nano-anneaux se trouve dans la région verte avec des  $RQ_f$  autour de 0,2. La géométrie (cyclique vs linéaire) a donc un impact direct sur les propriétés photophysiques. Enfin, nous observons un déplacement bathochrome et une baisse du rendement quantique à l'état solide dû aux interactions intermoléculaires, ce phénomène est plus exacerbé pour les composés linéaires que les nano-anneaux.

#### 2.2.4.3 Spectroscopie d'émission à 77 K

L'émission à 77 K permet de déterminer le niveau d'énergie d'état triplet ( $E_T$ ) de chaque molécule comme expliqué dans le chapitre 1. L' $E_T$  est un paramètre clé dans les PhOLEDs, car plus elle est élevée, plus nous pouvons utiliser différents émetteurs phosphorescents de différentes couleurs. Pour rappel, pour utiliser les molécules en tant que matrices hôtes dans une PhOLED, il faut que l' $E_T$  de la matrice soit supérieure à celle du dopant phosphorescent afin de favoriser le transfert d'excitons de la matrice vers le dopant.

Les spectres d'émission à 77 K de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont représentés sur la Figure 107 ainsi que les densités de spin de l'état triplet. En pointillé, est représentée l'émission classique à 77 K alors que les lignes pleines représentent les spectres réalisés avec un délai de 10 ms. En effet, ce délai permet d'observer seulement la contribution de phosphorescence qui n'est pas visible directement à 77 K à cause du rendement quantique de fluorescence élevé des quatre molécules.

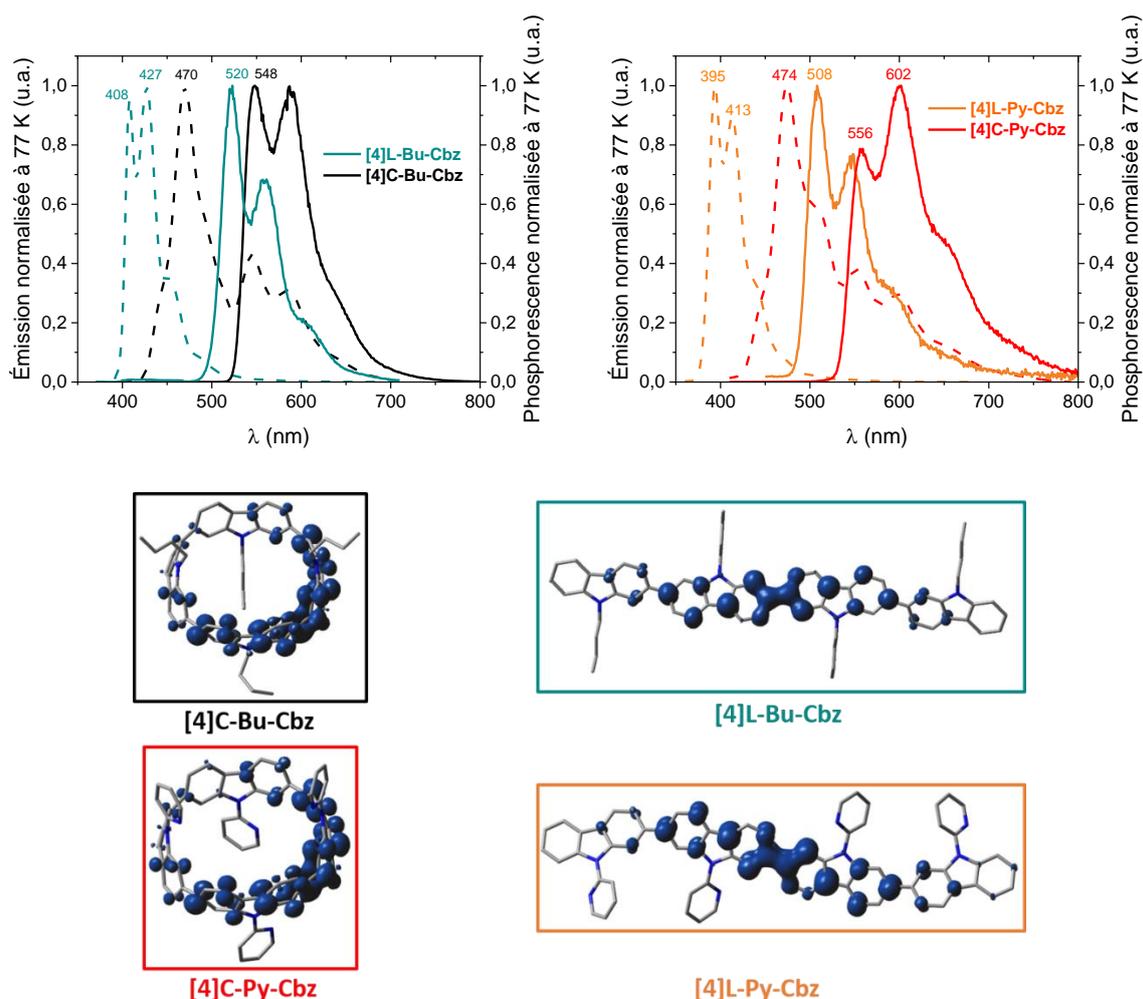


Figure 107 Haut, spectres d'émission à 77 K dans le 2-MeTHF sous argon (lignes en pointillé) et spectre d'émission à 77 K avec un délai de 10 ms dans le 2-MeTHF sous argon (lignes pleines) de **[4]C-Bu-Cbz** (noir), **[4]L-Bu-Cbz** (bleu), **[4]C-Py-Cbz** (rouge) et **[4]L-Py-Cbz** (orange). Bas, densité de spin de l'état triplet déterminée par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleure : 0,002).

Le premier pic de phosphorescence est détecté à 548 et 559 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** respectivement, ce qui correspond à une énergie d'état triplet de 2,26 et 2,22 eV (Tableau 23). Le premier pic de phosphorescence est observé à 520 et 508 nm pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** respectivement. L' $E_T$  est donc évaluée à 2,38 eV pour le composé avec la chaîne butyle et 2,44 eV pour le composé avec la pyridine. Le point important de ce travail est la mise en évidence de la différence qui existe entre l' $E_T$  d'un nano-anneau et celle de son homologue linéaire. Comprendre l'origine de cette différence s'avère important pour les futures conceptions de molécules.

Les nano-anneaux possèdent une énergie d'état triplet inférieure à celles des linéaires. En effet, d'après la TD-DFT, la densité de spin de l'état triplet optimisé est localisée sur les deux carbazoles centraux pour **[4]L-Bu-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** avec une légère contribution sur les phényles adjacents (Figure 107, bas). Pour **[4]C-Bu-Cbz**, et **[4]C-Py-Cbz**, la densité de spin est localisée sur deux carbazoles principalement, mais aussi de légères contributions sont présentes sur tout l'anneau, ce qui peut

expliquer l'énergie d'état triplet plus élevée pour les dérivés linéaires par rapport aux nano-anneaux ( $E_T=2,38-2,44$  eV vs  $E_T=2,26-2,22$  eV). Nous pouvons aussi remarquer une différence d' $E_T$  entre les deux nano-anneaux de 0,06 eV et entre les deux dérivés linéaires de 0,04 eV. Nous ne pouvons pour l'instant pas expliquer avec certitude cette différence. En effet, l' $E_T$  est censée être contrôlée par le fragment le plus conjugué de la molécule (ici, le tétracarbazole, ainsi illustré sur la Figure 107).

L'objectif final étant l'incorporation de ces molécules en tant que matrice hôte dans une PhOLED multicouche, nous pourrions utiliser seulement un émetteur rouge ( $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ ) qui possède une  $E_T$  à 2,08 eV. En effet, l' $E_T$  des nano-anneaux est trop basse pour pouvoir les utiliser dans une PhOLED bleue ( $E_T(\text{FirPic}) = 2,72$  eV) ou verte ( $E_T(\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}) = 2,40$  eV).

### 2.2.5 Bilan sur les propriétés des tétracarbazoles

Pour résumer, sur les propriétés des tétracarbazoles, nous avons pu voir que le gap électronique est plus étroit pour les composés cycliques par rapport à leurs homologues linéaires. Nous avons aussi pu constater que l'émission de fluorescence apparaît à plus basse longueur d'onde pour les composés linéaires par rapport aux nano-anneaux. Pour l' $E_T$ , elles sont supérieures pour les composés linéaires par rapport aux composés cycliques. Toutes ces tendances sont donc bien en accord entre-elles. Les nano-anneaux apportent donc des propriétés uniques qui donnent accès à des SCOs possédant des propriétés singulières.

Nous pouvons maintenant reprendre le cahier des charges présenté dans l'introduction et vérifier comment les nano-anneaux y répondent.

- Synthèse : de très bons rendements, à l'échelle du gramme, ont été obtenus pour chaque composé.
- Propriétés thermiques : les  $T_d$  des quatre molécules sont supérieures à 350 °C, ce qui rend possible la sublimation lors de la fabrication du dispositif. De plus, les  $T_g$  ou  $T_c$  sont aussi supérieures à 130 °C qui conduirait à une bonne résistance à la surchauffe du dispositif.
- Propriétés électrochimiques : le gap HOMO-LUMO est plus étroit pour les deux nano-anneaux par rapport à leurs homologues linéaires. L'injection des charges dans l'EML de l'OLED sera plus favorisée pour les composés cycliques.
- Propriétés photophysiques : les  $E_T$  permettent l'incorporation dans une PhOLED rouge ( $E_T=2,08$  eV).

## 2.3 Impact de la géométrie sur les performances des dispositifs OFET et OLED

### 2.3.1 Propriétés de transport de charges dans un OFET de type p

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les dérivés de carbazoles sont de bons transporteurs de charges.<sup>35</sup> Nous avons donc incorporé **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** dans des OFETs de type p en collaboration avec l'équipe d'Emmanuel Jacques à l'IETR à Rennes. Notre groupe possède une collaboration de longue date avec cette équipe.

Le dispositif utilisé pour mesurer les performances en OFET est le même que présenté dans le chapitre 2 : 1) le semi-conducteur organique (SCO), ici **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** ou **[4]L-Py-Cbz**, de 20 nm d'épaisseur déposé par évaporation sous vide ; (2) une couche d'isolant (un diélectrique) de 400 nm d'épaisseur, ici une résine photosensible de type époxy SU-8 2000.5 photoresist de Microchem, déposée par *spin-coating* ; (3) trois électrodes, le drain et la source en or d'épaisseur 40 nm et la grille en aluminium de 150 nm (Figure 108).

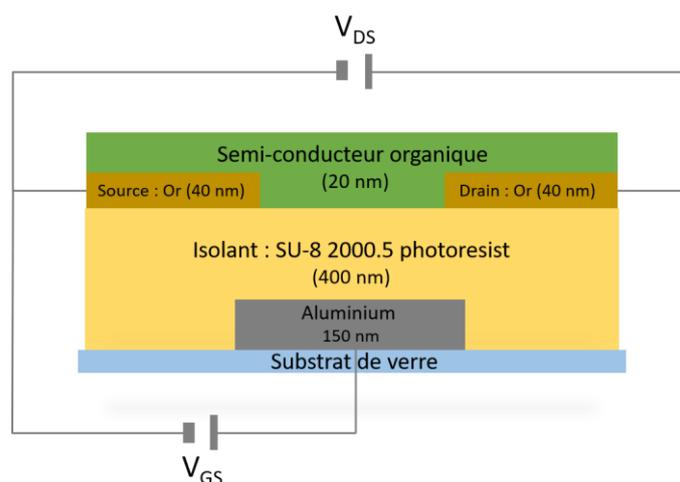


Figure 108 Architecture du dispositif OFET utilisé.

Les performances des OFETs de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** sont résumées dans le Tableau 24 et les courbes caractéristiques présentées sur la Figure 109.

Tableau 24 Valeurs caractéristiques des OFETs utilisant **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz**.

	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]L-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]L-Py-Cbz</b>
$\mu_{FE, Lin}$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,0 × 10 <sup>-5</sup>	3,5 × 10 <sup>-5</sup>	7,0 × 10 <sup>-7</sup>	2,8 × 10 <sup>-7</sup>
$\mu_{FE, Sat}$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,0 × 10 <sup>-5</sup>	1,1 × 10 <sup>-4</sup>	3,4 × 10 <sup>-6</sup>	5,7 × 10 <sup>-7</sup>
V <sub>TH</sub> (V)	-12,8	-20,6	-20,8	-22,5
SS (V/dec)	0,9	4,2	3,4	1,7

L'impact de la géométrie sur les propriétés de transport de charge est différent selon le substituant, butyle ou pyridine. Aussi, nous allons d'abord comparer les tétracarbazoles présentant des unités pyridine puis les tétracarbazoles substitués par des chaînes butyles.

Les principales valeurs caractéristiques obtenues pour **[4]C-Py-Cbz** ( $\mu_{FE,Lin} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\mu_{FE,Sat} = 3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $V_{TH} = -20,8 \text{ V}$ ) sont meilleures que celles obtenues pour **[4]L-Py-Cbz** ( $\mu_{FE,Lin} = 2,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\mu_{FE,Sat} = 5,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $V_{TH} = -22,5 \text{ V}$ ). Cela montre la meilleure efficacité du nano-anneau en comparaison à son homologue linéaire. Ce résultat apparaît très prometteur, car, comme mentionné dans le chapitre 2, les propriétés de transport des nano-anneaux sont quasi absentes de la littérature.

L'impact de la géométrie sur les propriétés de transport de charges des tétracarbazoles substitués par une chaîne butyle est plus complexe à rationaliser. Aussi, nous allons détailler son impact sur chacune des valeurs caractéristiques. Nous pouvons d'abord remarquer que les  $\mu_{FE,Sat}$  à  $V_{DS} = 100 \text{ V}$  montrent une mobilité d'une décade de plus pour le composé linéaire par rapport au cyclique ( $1,1 \times 10^{-4}$  vs  $1,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ainsi, la fermeture du tétracarbazole induit une chute de la mobilité en régime saturé. Toutefois, rappelons qu'en régime saturé, il n'y a plus de défauts piégeant les charges, et que  $\mu_{FE,Sat}$  correspond donc à la mobilité que l'on pourrait atteindre idéalement et non à une mobilité réelle. Il est plus utile de déterminer la capacité du SCO à accumuler les charges à l'interface SCO/isolant caractérisée par  $V_{TH}$ , SS et  $\mu_{FE,Lin}$ .

La pente sous le seuil (SS), tension nécessaire pour augmenter d'une décade l'intensité de courant, est beaucoup plus faible pour le nano-anneau que pour son homologue linéaire (0,9 vs 4,2 V/dec). Ainsi, **[4]C-Bu-Cbz** bascule d'un état éteint à un état allumé plus facilement que **[4]L-Bu-Cbz**, ce qui est recherché. En outre, ce paramètre reflète la densité de défauts à l'interface SCO/isolant. En effet, plus la densité de défauts est importante, moins les charges initialement injectées vont participer à la conduction électrique au sein du canal de conduction. Une faible pente sous le seuil pour le nano-anneau traduit donc une meilleure organisation des molécules au sein de la couche active en comparaison à son homologue linéaire.

La tension de seuil  $V_{TH}$  correspond à la tension  $V_{GS}$  requise pour peupler le canal de conduction. Une tension de seuil  $V_{TH}$  moins importante (en valeur absolue) pour **[4]C-Bu-Cbz** (-12,8 V) que pour **[4]L-Bu-Cbz** (-20,6 V) est parfaitement en accord avec une meilleure organisation des molécules au sein de la couche active de **[4]C-Bu-Cbz** en comparaison à celle de **[4]L-Bu-Cbz**. Enfin, il est à noter que, pour **[4]C-Bu-Cbz**, les mobilités  $\mu_{FE,Lin}$  et  $\mu_{FE,Sat}$  sont identiques, ce qui traduit l'absence de défauts au sein de la couche active. Au contraire, pour **[4]L-Bu-Cbz**,  $\mu_{FE,Sat}$  est trois fois supérieure à  $\mu_{FE,Lin}$ , ce qui indique une moins bonne organisation des molécules au sein de la couche active.

En résumé, les mobilités mesurées pour **[4]C-Bu-Cbz** sont plus faibles que celles de **[4]L-Bu-Cbz**, mais l'ensemble des valeurs caractéristiques indiquent une meilleure organisation des nano-anneaux en comparaison à leurs homologues linéaires, ce qui est un avantage dans l'incorporation de ces molécules dans une PhOLED.

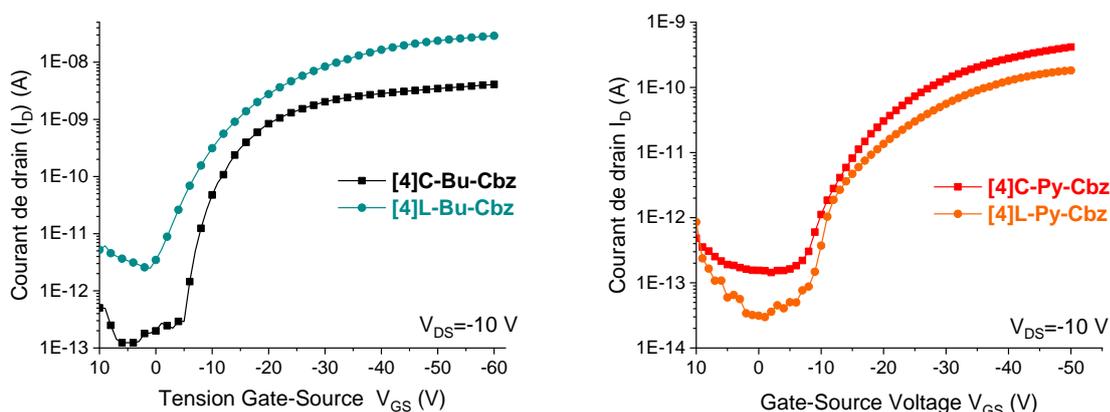


Figure 109 Caractéristiques de transferts en régime linéaire de **[4]C-Bu-Cbz** (lignes noires), **[4]L-Bu-Cbz** (lignes bleues), **[4]C-Py-Cbz** (lignes rouges) et **[4]L-Py-Cbz** (lignes orange).

Pour conclure, la cyclisation des tétracarbazoles améliore les propriétés de transport de charge dans le cas où le substituant est une pyridine et l'arrangement des molécules au sein de la couche active lorsque le substituant est une chaîne butyle. Cela met en évidence non seulement le potentiel des nano-anneaux, mais aussi la possibilité de moduler le transport via le substituant porté par l'atome d'azote. Les performances en OFETs restent faibles par rapport aux SCOs de la littérature. Nous ne pouvons, pour l'instant, pas utiliser les nano-anneaux tels quels dans des OFETs : une fonctionnalisation est nécessaire. Cependant, la fabrication d'OFET nous donne beaucoup d'informations sur les propriétés de transport de charge dans les nano-anneaux qui peuvent expliquer les performances que nous verrons ensuite lors de leur incorporation en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs.

### 2.3.2 Incorporation en tant que matrice hôte dans une PhOLED multicouche

Les tétracarbazoles portant une chaîne butyle présentant une bien meilleure mobilité que ceux substitués par une pyridine, nous avons commencé par incorporer **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]L-Bu-Cbz** en tant que matrice hôte dans une PhOLED rouge. Les composés n'étant pas conçus pour une OLED monocouche (pas de transport d'électrons), nous avons décidé de les incorporer dans un dispositif multicouche afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

2.3.2.1 Architecture du dispositif

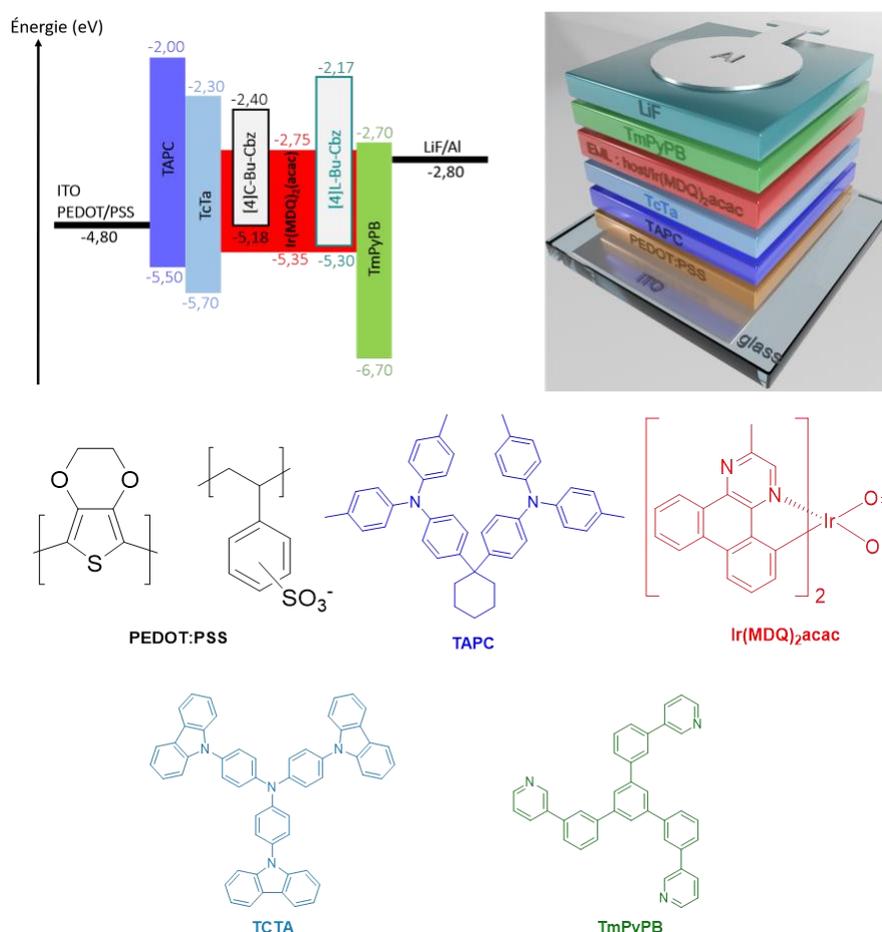


Figure 110 Haut gauche, Représentation des niveaux d'énergie des différentes couches. Haut droite, Architecture du dispositif PHOLED. Bas, Représentation des molécules présentes dans le dispositif.

Le dispositif que nous avons utilisé est représenté sur la Figure 110. L'architecture repose sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'ITO qui est disponible commercialement. Une couche de 40 nm de PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate)) est ensuite déposée par spin-coating. ITO/PEDOT:PSS compose l'anode du dispositif. Toutes les autres couches sont ensuite évaporées sous vide. La couche de TAPC (1,1-bis[(di-4-tolylamino)phényl]cyclohexane) d'une épaisseur de 45 nm sert à faciliter l'injection des trous. TcTa (4,4',4''-tris-(carbazol-9-yl)-triphénylamine) est un bloqueur d'excitons avec une épaisseur fine de 8 nm. Arrive ensuite la couche émissive dont l'optimisation sera présentée ci-dessous et qui est fabriquée à partir d'une co-évaporation de la matrice ([4]C-Bu-Cbz ou [4]L-Bu-Cbz) et du dopant phosphorescent Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac (bis(2-méthyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acétylacétonate) iridium(III)). Puis, TmPyPB (1,3,5-tris(6-(3-(pyridin-3-yl)phényl)pyridin-2-yl)benzène) d'une épaisseur de 55 nm sert à transporter et faciliter l'injection des électrons. Enfin, la dernière couche est la cathode qui se compose d'une fine couche de LiF (1,2 nm) et de 100 nm d'aluminium. L'architecture de ce dispositif a déjà été testée dans d'autres travaux avec des performances très élevées.<sup>26, 36</sup>

Le détail des structures de chaque composé est représenté sur la Figure 110. Tous les dispositifs dans ce chapitre utiliseront cette architecture. Seule la couche émissive sera modifiée.

2.3.2.2 Optimisation du dispositif incorporant [4]C-Bu-Cbz

Tableau 25 Performances des PhOLEDs utilisant [4]C-Bu-Cbz comme matrice hôte à différentes épaisseurs et différents taux de dopages.

		V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
Épaisseur (nm)		À 10 mA.cm <sup>-2</sup>			Max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				
<b>[4]C-Bu-Cbz/Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac ; p = 15 %</b>									
Étude de l'influence de l'épaisseur	15	2,8	4,9	9,2	5,1	<b>10,2</b> <b>(0,32)</b>	18,8 (0,32)	19,7 (0,32)	0,65 ; 0,35
	20	3,0	12,0	17,2	6,7	<b>15,6</b> <b>(0,27)</b>	22,4 (0,27)	18,5 (0,27)	0,65 ; 0,35
	25	2,8	6,0	9,8	5,2	<b>11,7</b> <b>(0,05)</b>	19,1 (0,05)	22,2 (0,05)	0,65 ; 0,35
Taux de dopage (%)		À 10 mA.cm <sup>-2</sup>			Max (à J (mA.cm <sup>-2</sup> ))				
<b>[4]C-Bu-Cbz/Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac ; épaisseur EML de 20 nm</b>									
Étude de l'influence du taux de dopage	5	3,4	0,03	0,03	0,01	<b>0,04</b> <b>(48,4)</b>	0,04 (48,4)	0,01 (48,4)	0,65 ; 0,35
	10	3,3	0,06	0,07	0,03	<b>0,07</b> <b>(22,4)</b>	0,08 (22,4)	0,03 (22,4)	0,65 ; 0,35
	15	3,0	12,0	17,2	6,7	<b>15,6</b> <b>(0,27)</b>	22,4 (0,27)	18,5 (0,27)	0,65 ; 0,35
	20	2,3	12,6	15,1	6,8	<b>17,0</b> <b>(0,01)</b>	20,6 (0,01)	25,8 (0,01)	0,65 ; 0,35
	24	2,8	11,1	14,7	10,7	<b>13,8</b> <b>(0,07)</b>	18,4 (0,07)	21,5 (0,07)	0,65 ; 0,35

Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, deux paramètres concernant le dispositif incorporant [4]C-Bu-Cbz ont été optimisés : i) l'épaisseur de la couche émissive (EML), ii) le taux de dopage de l'émetteur phosphorescent Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac dans l'EML. Dans le Tableau 25, le résumé des performances à différentes épaisseurs et taux de dopage est affiché.

Nous allons nous concentrer, dans cette partie d'optimisation, uniquement sur l'EQE<sub>max</sub>. Dans un premier temps, nous avons fixé le taux de dopage à 15 %. Puis nous avons fait varier l'épaisseur de la couche émissive de 15, 20 et 25 nm (Tableau 25). Au vu des performances, nous avons choisi 20 nm

comme épaisseur de la couche émissive, car l' $EQE_{max}$  est le plus élevée avec une valeur de 15,6 % (vs 10,2 % pour 15 nm et 11,7 % pour 25 nm).

Dans un second temps, nous avons donc fixé l'épaisseur à 20 nm et fait varier le taux de dopage de l'émetteur phosphorescent dans l'EML de 5 à 20 % (Tableau 25). Nous pouvons remarquer que lorsque le taux de dopage augmente, l' $EQE_{max}$  augmente de 0,04 à 17,0 %. Il faut mentionner que les  $EQE_{max}$  avec un taux de dopage de 5 et 10 % sont très faibles et qu'il est possible qu'il y ait eu un problème lors de la fabrication du dispositif. Nous avons donc ensuite fait une dernière évaporation avec un taux de 24 %, mais l' $EQE_{max}$  est inférieure à 17,0 % avec une valeur de 13,8 %. En effet, si le taux de dopage est trop élevé, il existe une trop forte concentration d'excitons triplets qui fait chuter les performances.<sup>37-42</sup> Finalement, la meilleure  $EQE_{max}$  (17,0 %) est obtenue pour une épaisseur de 20 nm et un taux de dopage de 20 %. Nous continuerons cette étude avec ces conditions optimisées.

### 2.3.2.3 Comparaison des performances [4]C-Bu-Cbz vs [4]L-Bu-Cbz

L'objectif est de comparer les performances entre un nano-anneau et son homologue linéaire en tant que matrice hôte dans une PhOLED rouge. Les performances sont résumées dans le Tableau 26. Dans cette partie, nous allons comparer trois paramètres : la tension de seuil ( $V_{ON}$ ), les coordonnées chromatiques CIE et l' $EQE_{max}$ .

Tableau 26 Performances des PhOLEDs rouges avec [4]C-Bu-Cbz, [4]L-Bu-Cbz et CBP en matrice hôte.

Matrices	$V_{ON}$ (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
		À 10 mA.cm <sup>-2</sup>			Max à J (mA.cm <sup>-2</sup> )			
[4]C-Bu-Cbz	2,3	12,6	15,1	6,8	<b>17,0</b> <b>(0,01)</b>	20,6 (0,01)	25,8 (0,01)	0,65 ; 0,35
[4]L-Bu-Cbz	2,2	8,9	10,4	6,8	<b>11,1</b> <b>(0,07)</b>	13,0 (0,07)	15,7 (0,07)	0,65 ; 0,35
CBP	2,5	17,2	19,9	10,1	<b>18,4</b> <b>(0,08)</b>	21,4 (0,08)	22,4 (0,08)	0,65 ; 0,35

La tension de seuil est mesurée à 2,3 et 2,2 V respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]L-Bu-Cbz**. Aucune différence remarquable n'est constatée entre les deux matrices. En effet, l'injection des charges est principalement gérée par les couches d'injection des charges TAPC et TmPyPB.

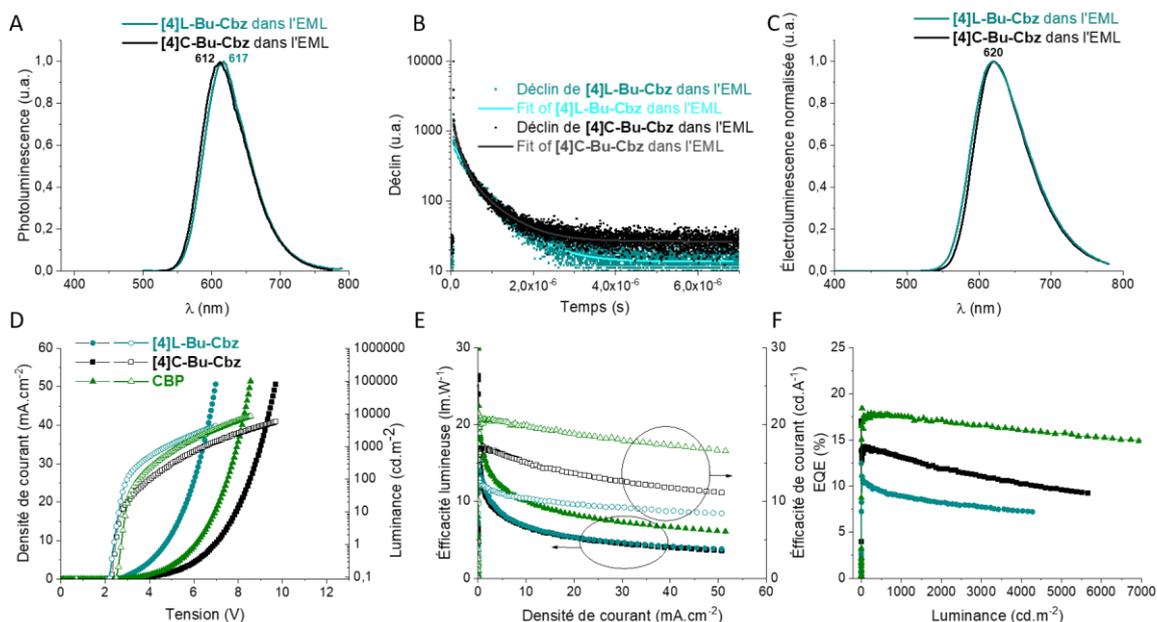


Figure 111 A, Photoluminescence normalisée de l'EML (20% d'Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac dopé dans **[4]L-Bu-Cbz** ou **[4]C-Bu-Cbz**),  $\lambda_{exc} = 400$  nm B, temps de vie de photoluminescence de l'EML,  $\lambda_{exc} = 310$  nm,  $\lambda_{em} = 650$  nm. C, Spectres d'électroluminescence normalisés. D, Performances des PhOLEDs : Densité de courant et luminance en fonction de la tension. E, Efficacité lumineuse et de courant en fonction de la densité de courant. F, Roll-off EQE en fonction de la luminance pour **[4]C-Bu-Cbz** (noir), **[4]L-Bu-Cbz** (bleu) et **CBP** (vert).

De même, les coordonnées chromatiques CIE (Commission Internationales de l'Éclairage) sont exactement les mêmes pour le nano-anneau et le tétracarbazole linéaire à 0,65 ; 0,35. En effet, les deux spectres d'électroluminescence (Figure 111 C) sont superposables et correspondent au spectre d'émission d'Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac. Il n'y a donc aucune trace d'émission des matrices, et ce malgré le haut rendement quantique de fluorescence de **[4]L-Bu-Cbz**. Le transfert d'excitons de la matrice vers le dopant est donc très efficace pour les deux composés.

La différence entre les deux tétracarbazoles se situe donc au niveau de l'EQE<sub>max</sub> qui est mesurée à 17,0 % pour **[4]C-Bu-Cbz** et à 11,1 % pour **[4]L-Bu-Cbz**. Les efficacités de courant (CE) max sont respectivement de 20,6 et 13,0 cd.A<sup>-1</sup> et les efficacités énergétiques (PE) de 25,8 et 15,7 lm.W<sup>-1</sup>. Ces différences sont dues à plusieurs paramètres. Premièrement, le niveau de la LUMO est mieux aligné pour le nano-anneau que pour le composé linéaire (-2,40 vs -2,17 eV) avec la couche qui transporte les électrons TmPyPB (-2,70 eV). Ce meilleur alignement évite les fuites d'électrons dans le dispositif et ainsi favorise les meilleures performances. Deuxièmement, le temps de désactivation de la couche émissive a été mesuré à 0,47 et 0,57  $\mu$ s respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]L-Bu-Cbz**

(Figure 111 B). Il a déjà été prouvé, dans les PhOLEDs, que plus le temps de désactivation de la couche émissive est court et meilleures sont les performances. Si la désactivation est rapide, il en résulte moins d'annihilation triplet-triplet.<sup>37-42</sup> En d'autres mots, plus la PhOLED émet rapidement, moins il y a de chance d'annihilation. Troisièmement, d'après les études en OFET, il y a moins de défauts dans la couche active pour **[4]C-Bu-Cbz** par rapport à **[4]L-Bu-Cbz**. Cela est d'ailleurs confirmé par des études AFM effectuées sur la couche émissive qui montrent une rugosité légèrement plus importante pour **[4]C-Bu-Cbz** (0,57) par rapport à **[4]L-Bu-Cbz** (0,59). La distance maximale verticale entre le pic le plus élevé et le moins élevé est aussi en faveur du nano-anneau ( $R_{\max}(\text{[4]C-Bu-Cbz}) = 4,3 \text{ nm}$  vs  $R_{\max}(\text{[4]L-Bu-Cbz}) = 4,8 \text{ nm}$ ) (Figure 112). L'EML est donc plus homogène pour **[4]C-Bu-Cbz** que **[4]L-Bu-Cbz**. Le meilleur arrangement des molécules dans l'EML pour **[4]C-Bu-Cbz** favorise vraisemblablement le transport de charges et l'extraction de photons par rapport à **[4]L-Bu-Cbz**.

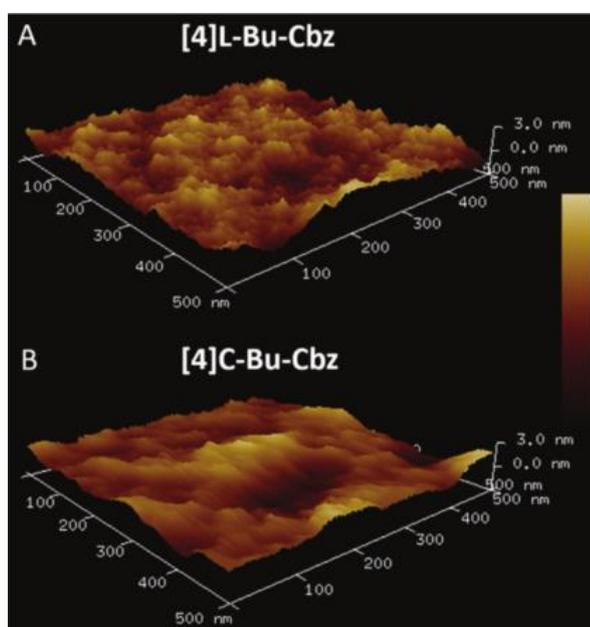


Figure 112 Images AFM 2D (500x500 nm<sup>2</sup>) de **[4]L-Bu-Cbz** (A) et **[4]C-Bu-Cbz** (B).

Ce résultat montre que les nano-anneaux peuvent être très prometteurs dans le domaine de l'EO avec cette  $EQE_{\max}$  de 17,0 % pour **[4]C-Bu-Cbz** et surtout une performance très supérieure à celle de son homologue linéaire. C'est à notre connaissance la seule haute performance rapportée pour un nano-anneau dans un des trois dispositifs de l'EO.

Afin d'évaluer le potentiel de **[4]C-Bu-Cbz** en tant que matrice hôte, nous avons fabriqué les mêmes PhOLEDs utilisant cette fois la matrice **CBP**, composé référence du domaine, à base de carbazoles, représentée sur la Figure 113. Cette molécule commerciale est très souvent utilisée dans le domaine.<sup>43-45</sup> L' $EQE_{\max}$  obtenue est de 18,4 % avec une CE de 21,4 cd.A<sup>-1</sup> et une PE de 22,4 lm.W<sup>-1</sup> dans les mêmes conditions. Cette performance est donc très proche de celle obtenue avec **[4]C-Bu-Cbz**, ce qui est très encourageant pour l'avenir des nano-anneaux dans le domaine.

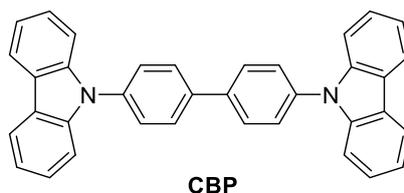


Figure 113 Structure moléculaire de **CBP**.

## 2.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons comparé des tétracarbazoles linéaires et cycliques portant différents substituants sur l'azote du carbazole, une chaîne butyle ou une unité pyridine. **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** ont été obtenus, après optimisation de la synthèse, avec de très hauts rendements. C'est une caractéristique clé des SCOs afin de pouvoir les incorporer dans des dispositifs électroniques.

Les propriétés des quatre composés ont été étudiées. Ils présentent une bonne stabilité thermique avec des températures de transition vitreuse ou de décomposition élevées (>130 °C), permettant de résister à la surchauffe des PhOLEDs. De plus, il a été montré que le gap électronique est plus contraint pour les nano-anneaux que pour leurs homologues linéaires. D'autre part, il a aussi été montré que l' $E_T$  est plus basse pour les nano-anneaux que les composés linéaires. L'ensemble des molécules a donc été incorporé dans des PhOLEDs rouges.

Les propriétés de transport de charges ont ensuite été mesurées dans des OFETs. Nous avons pu remarquer que moins de défauts sont présents pour les nano-anneaux par rapport aux homologues linéaires dans les OFETs. Cette caractéristique est un des avantages des composés cycliques et améliore l'arrangement de l'EML, ce qui augmente les performances dans les PhOLEDs. Les mesures en AFM confirment le meilleur arrangement de l'EML avec une rugosité et un écart de pic vertical plus faibles pour **[4]C-Bu-Cbz** que **[4]L-Bu-Cbz**.

Enfin, nous avons pu incorporer les composés dans des PhOLEDs rouges. Dans un premier temps, nous avons optimisé les dispositifs avec **[4]C-Bu-Cbz**. Ensuite, nous avons comparé les performances avec **[4]L-Bu-Cbz** dans les mêmes conditions d'épaisseur de l'EML et du taux de dopage de l'émetteur phosphorescent (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac). La meilleure performance a été obtenue pour le nano-anneau avec une EQE<sub>max</sub> de 17,0 % (vs 11,1 % pour **[4]L-Bu-Cbz**). Ce résultat est aujourd'hui la plus haute performance d'un nano-anneau dans un dispositif d'EO.

### 3 Impact du substituant dans les 2,7-tétracarbazoles cycliques

Dans la partie précédente axée sur l'influence de la géométrie (cyclique vs linéaire) sur les propriétés des tétracarbazoles, le lecteur aura pu noter des différences entre les deux nano-anneaux substitués par des chaînes butyles ou des unités pyridines. Nous allons donc maintenant nous concentrer sur les molécules cycliques et étudier l'impact du substituant de l'atome d'azote des carbazoles sur leurs propriétés. Nous allons comparer les nano-anneaux **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz** respectivement substitués par une chaîne butyle, une pyridine (aromatique faiblement attracteur), une pyrimidine (aromatique très attracteur) et un phényle (aromatique donneur) (Figure 114). Les trois substituants aromatiques ont été choisis pour leur design proche (cycle aromatique à six atomes) et leur différente capacité à attirer les électrons. Le carbazole étant électrodonneur, nous souhaitons mettre en évidence un transfert de charges entre le corps du nano-anneau et les substituants pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** par comparaison à **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz**. Il est à noter que **[4]C-Ph-Cbz** a déjà été rapporté dans la littérature par l'équipe de Yamago<sup>11</sup>, mais nous l'avons synthétisé à nouveau de manière à le caractériser complètement et dans les mêmes conditions que les trois autres nano-anneaux.

Dans cette partie, l'optimisation de la synthèse des nano-anneaux sera présentée puis nous comparerons l'effet du substituant sur les propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques. Enfin, nous étudierons leurs propriétés de transport dans des OFETs puis nous incorporerons les nano-anneaux dans des PhOLEDs.

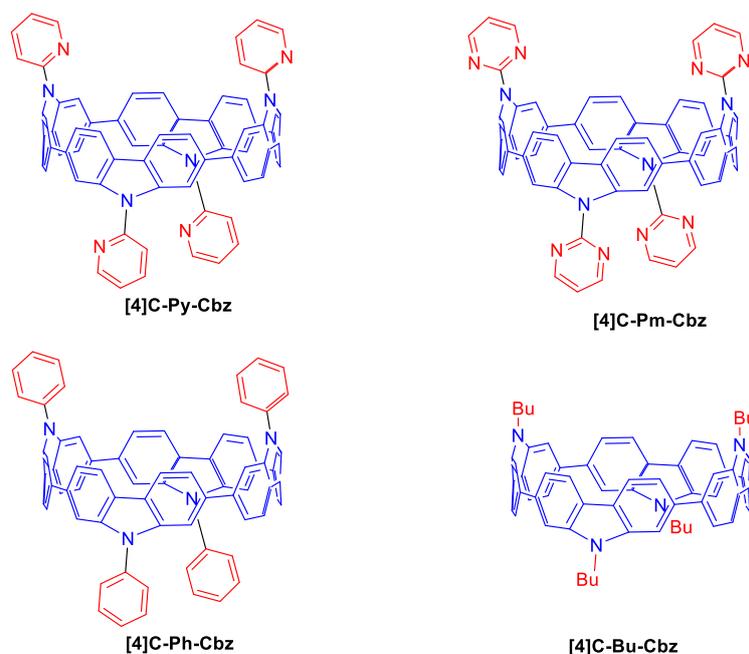


Figure 114 Nano-anneaux à quatre unités carbazoles comparés dans cette partie.

## 3.1 Synthèses des nano-anneaux [4]C-Pm-Cbz et [4]C-Ph-Cbz

Les voies de synthèse de [4]C-Bu-Cbz et [4]C-Py-Cbz ont déjà été présentées dans la partie précédente. Pour les deux nano-anneaux [4]C-Pm-Cbz et [4]C-Ph-Cbz, nous avons repris la même stratégie de synthèse en utilisant les deux meilleures conditions connues pour l'étape de transmétaillations. Pour rappel, [4]C-Bu-Cbz a été synthétisé en utilisant le CsF comme base avec un temps de réaction de 24 heures (condition 1). Pour [4]C-Py-Cbz, la synthèse optimale consiste à utiliser  $K_3PO_4$  pendant 72 heures (condition 2). Les schémas de synthèses de [4]C-Pm-Cbz et [4]C-Ph-Cbz sont représentés sur le Schéma 7.

Les dérivés **11a** et **11b** sont les précurseurs de départ, accessibles en deux étapes, de cette approche. La première est la synthèse des carbazoles bromés **10a** et **10b** obtenus avec de bons rendements de 66 % et 98 % respectivement via un couplage d'Ullmann entre le 2,7-dibromocarbazole et les composés iodés correspondants. À noter que les conditions du couplage d'Ullmann sont différentes pour **10a** (voie 2) et pour **10b** (voie 1). En effet, les rendements de synthèses de **10a** étaient aux alentours de 15 % en utilisant la voie 1, mais augmentés à 66 % avec la voie 2 en utilisant la 1,10-phénantroline et le CuI dans du DMF à reflux. La deuxième étape est la synthèse des esters diboroniques **11a** et **11b** synthétisés via un échange halogène-lithium suivi d'une borylation avec des rendements respectifs de 62 % et 68 % (Schéma 7).

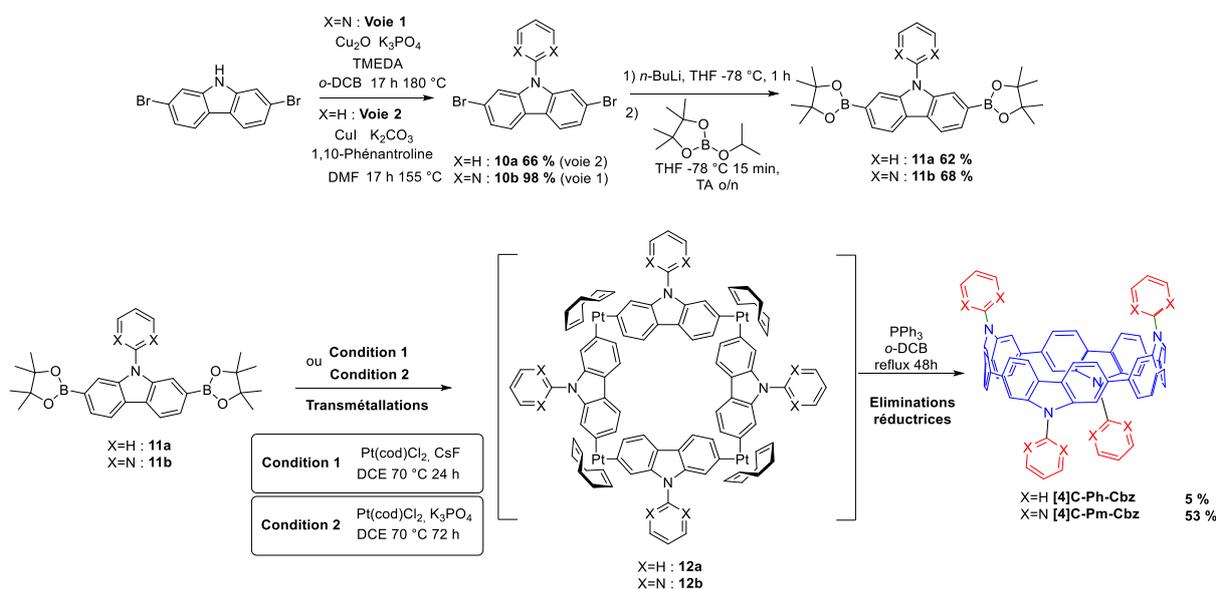


Schéma 7 Voie de synthèse de [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Pm-Cbz.

La synthèse des nano-anneaux a donc été réalisée en utilisant les deux conditions optimisées pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**. Les intermédiaires tétraplatines **12a** et **12b** ont d'abord été formés (non isolés) en agitant les composés diborylés **11a** et **11b** avec du Pt(cod)Cl<sub>2</sub> et du CsF à reflux dans du 1,2-dichloroéthane pendant 24 heures (condition 1). Pour la deuxième étape, la triphénylphosphine a été ajoutée dans le mélange brut séché et le tout a ensuite été mis à reflux dans du 1,2-dichlorobenzène pendant 48 heures pour obtenir **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** avec des rendements respectifs de 5 % et 30 % sur deux étapes.

Nous avons ensuite utilisé la condition 2 avec les composés diborylés **11a** et **11b** et le Pt(cod)Cl<sub>2</sub>, mais avec cette fois-ci du K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au lieu de CsF dans du 1,2-dichloroéthane à reflux pendant 72 heures. L'étape d'éliminations réductrices n'a pas été changée et nous avons pu obtenir un rendement de 53 % pour **[4]C-Pm-Cbz** proche des meilleurs rendements obtenus avec **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**. Pour **[4]C-Ph-Cbz**, nous n'avons pas observé d'amélioration puisque le rendement est très faible, de l'ordre de 1 % (vs 5 % selon la condition 1). Ces conditions n'ont pas amélioré le rendement de **[4]C-Ph-Cbz**, probablement en raison de l'insolubilité du composé et de l'intermédiaire **12a**. Ainsi, les conditions de synthèse optimales des [4]cyclocarbazoles (et des nano-anneaux en général) semblent fortement dépendre des précurseurs diboroniques (et en particulier de leur solubilité), et une synthèse au cas par cas est toujours nécessaire. De plus, la purification de **[4]C-Ph-Cbz**, du fait de son insolubilité, s'est révélée beaucoup plus compliquée que celles des autres nano-anneaux. En effet, pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**, une seule colonne sur chromatographie flash est nécessaire afin d'obtenir le produit pur. Pour **[4]C-Ph-Cbz**, après la première colonne, une purification supplémentaire sur une chromatographie d'exclusion stérique à recyclage, suivi de deux recristallisations dans le méthanol sont nécessaires à l'obtention de ce nano-anneau pur. L'accumulation des purifications a nui à aux rendements de synthèse.

Pour conclure, **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été synthétisés avec des rendements supérieurs à 50 %, bien meilleurs que les rendements rapportés dans la littérature en général par la méthode de Yamago. Nous avons ainsi obtenu assez de quantité pour pouvoir entièrement les caractériser et les utiliser dans des dispositifs électroniques, excepté **[4]C-Ph-Cbz** dont la faible solubilité a empêché d'en isoler en quantité suffisante pour son incorporation dans les dispositifs électroniques.

### 3.2 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les fragments pyridine et pyrimidine sont des groupements accepteurs d'électrons, et leur effet électronique sur le cœur cyclocarbazole du nano-anneau peut être intéressant à visualiser par spectroscopie RMN du proton. La force du caractère accepteur d'électrons des fragments de pyridine

et de pyrimidine peut être directement corrélée aux effets de blindage/déblindage résultants des atomes d'hydrogène, sur l'ossature du nano-anneau. Nous allons maintenant présenter les conformations possibles des nano-anneaux puis l'impact du substituant sur les spectres RMN  $^1\text{H}$ .

La spectroscopie RMN est un outil extrêmement puissant pour étudier les conformations des structures moléculaires. Grâce à l'étude des spectres 1D et 2D COSY (CORrelated SpectroscopY) et NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) des nano-anneaux de carbazole, nous pouvons avoir une première idée de leur conformation. Il existe quatre rotamères possibles, à savoir les rotamères  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  et  $\alpha\beta\alpha\beta$ , relatifs à l'orientation haute ( $\alpha$ ) ou basse ( $\beta$ ) des ponts azotés les uns par rapport aux autres, comme illustrés sur la Figure 115. Cette nomenclature est par exemple aussi utilisée dans la chimie des porphyrines.<sup>46</sup> Ainsi, en combinant ces trois expériences de RMN, nous sommes en mesure d'attribuer tous les protons à chacun des signaux, mais aussi de discriminer chacun des rotamères.

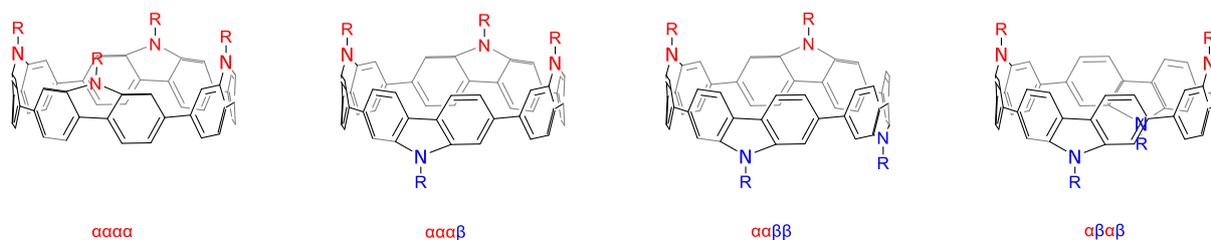


Figure 115 Différentes conformations possibles des nano-anneaux à quatre unités carbazoles.

Grâce à l'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  1D et 2D COSY nous avons attribué les signaux protons de [4]C-Pm-Cbz, [4]C-Py-Cbz, [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Bu-Cbz. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de chaque produit dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sont représentés sur la Figure 116. Pour plus de clarté, nous comparons seulement les différences sur la zone des protons aromatiques entre 6,0 et 9,0 ppm.

Nous allons, dans un premier temps, différencier les signaux correspondant aux carbazoles des signaux correspondant aux substituants. Pour les protons des carbazoles, seules trois résonances sont visibles sur le spectre  $^1\text{H}$  en RMN : un singulet  $\text{H}_a$  et deux doublets ( $\text{H}_b$  et  $\text{H}_c$ ) témoignant d'un haut niveau de symétrie du nano-anneau. Ainsi les spectres RMN peuvent correspondre à un nano-anneau possédant soit une topologie  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  soit  $\alpha\beta\alpha\beta$ . Pour discriminer les deux possibilités, nous avons réalisé des expériences 2D NOESY qui permettent d'observer des tâches de corrélation entre protons à travers l'espace (jusqu'à 5 Å). La corrélation spatiale entre les signaux aromatiques  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$  révélée par 2D NOESY (Figure 117, gauche) confirme la conformation  $\alpha\beta\alpha\beta$  des quatre nano-anneaux. En effet, si la conformation était  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  il n'y aurait aucune corrélation entre  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$  (Figure 117, droite).

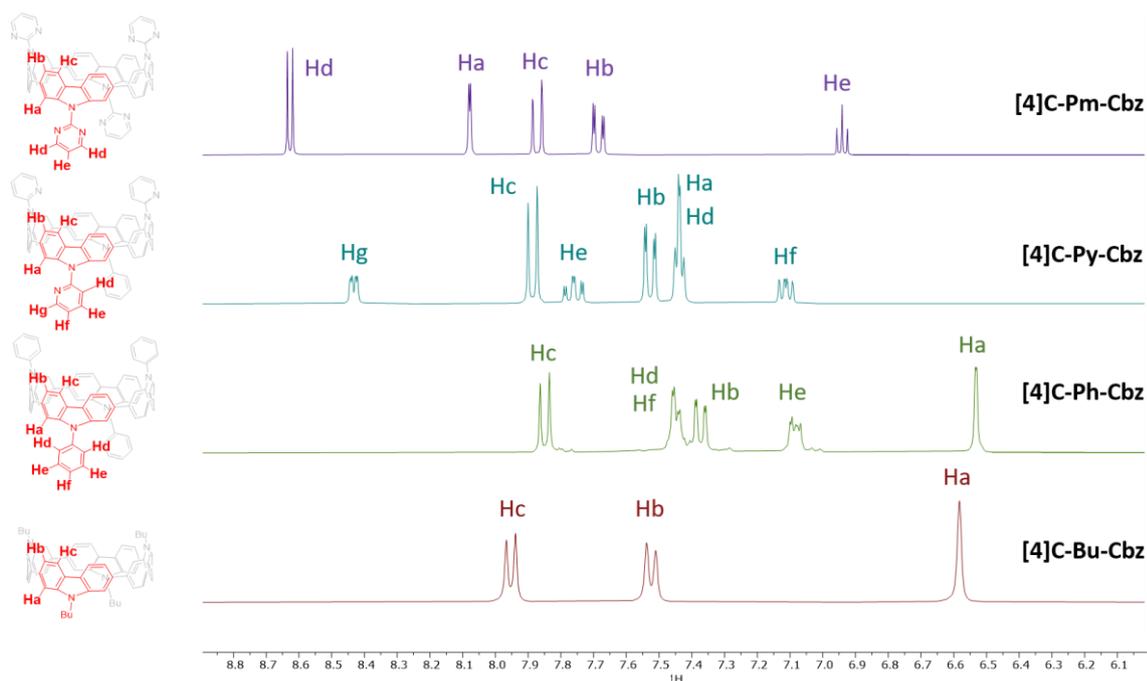


Figure 116 RMN <sup>1</sup>H de [4]C-Pm-Cbz, [4]C-Py-Cbz, [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Bu-Cbz.

Les signaux de chaque nano-anneau ont ensuite été attribués. Tout d'abord, il est important de mentionner que, pour [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Bu-Cbz, aucune différence significative n'est observée ni pour Ha (environ 6,5 ppm), ni pour Hb (environ 7,4 ppm), ni pour Hc (environ 7,9 ppm), ce qui montre qu'un phényle et une chaîne butyle ont un impact similaire sur les protons environnants du nano-anneau. Ces deux fragments sont tous deux faiblement donneurs. Lorsque l'atome d'azote est substitué par la pyridine et la pyrimidine, un comportement différent est détecté. Si le signal Hc n'est pas modifié, le signal Hb est déblindé de 0,3 ppm, montrant l'impact de l'incorporation de ces fragments accepteurs d'électrons sur le nano-anneau. L'impact le plus important est détecté sur Ha, qui est le plus proche du pont azoté. Pour [4]C-Py-Cbz, Ha (7,4 ppm) est significativement déblindé de 0,9 ppm par rapport à son analogue dans [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Bu-Cbz (6,5 ppm). Le passage d'une unité pyridine à une unité pyrimidine dans [4]C-Pm-Cbz entraîne un effet de déblindage impressionnant pour la résonance Ha enregistrée à 8,1 ppm. Cela traduit clairement le caractère accepteur d'électrons plus fort de la pyrimidine par rapport à celui des pyridine, phényle et butyle, ce qui devrait à son tour entraîner des propriétés électroniques différentes.

Les protons aromatiques des différents substituants ont aussi été attribués. Pour [4]C-Ph-Cbz, les protons Hd résonnent à 7,5 ppm, He à 7,1 ppm et Hf à 7,5 ppm. Les signaux sont très peu définis et très proches entre eux. Pour [4]C-Py-Cbz, le doublet à 8,5 ppm correspond au proton Hg qui est situé en *ortho* de l'azote de la pyridine et donc fortement déblindé. Le proton en *para* de l'azote de la pyridine (He) résonne sous forme de triplet à 7,8 ppm, puis Hd sous forme de doublet à 7,6 ppm et enfin Hf à 7,1 ppm. Pour [4]C-Pm-Cbz, seuls deux signaux aromatiques sont présents : un triplet (He)

à 7,0 ppm et un doublet fortement déblindé (Hd) par la présence des atomes d'azotes du fragment pyrimidine à 8,7 ppm.

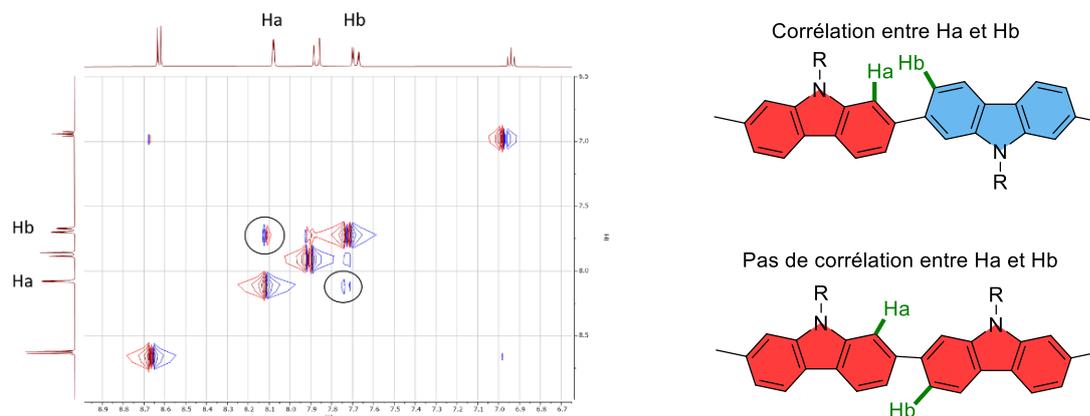


Figure 117 (Gauche) Exemple de RMN NOESY avec **[4]C-Pm-Cbz**. (Droite) Représentation de la corrélation entre Ha et Hb dans un nano-anneau  $\alpha\beta\alpha\beta$  et  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ .

Cette étude met en avant l'impact du substituant sur les signaux aromatiques qui sont fortement déblindés par la nature plus ou moins électroattractrice du substituant.

### 3.3 Étude des propriétés

Les nano-anneaux étant synthétisés et caractérisés, nous allons maintenant pouvoir étudier leurs propriétés structurales, électroniques et photophysiques. Nous commencerons par étudier les structures cristallographiques afin de déterminer les paramètres structuraux ( $\varnothing$ ,  $\omega$ ,  $\theta$  et  $\gamma$ ). Puis, nous étudierons l'impact de ces propriétés structurales sur les propriétés électroniques et photophysiques ainsi que l'effet de l'utilisation d'un substituant électroattracteur sur ces propriétés.

#### 3.3.1 Propriétés structurales

Les structures cristallographiques de **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz** ont pu être obtenues grâce à la diffusion de méthanol dans une solution concentrée du nano-anneau dans un mélange DCM/THF (liquide/gaz). Pour **[4]C-Bu-Cbz**, la diffusion de méthanol dans une solution de toluène était nécessaire à l'obtention de monocristaux. Pour **[4]C-Ph-Cbz**, malgré plusieurs essais, aucun cristal exploitable n'a été obtenu. Nous comparerons donc seulement les structures cristallographiques de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**.

La géométrie des nano-anneaux peut avoir un impact direct sur les propriétés. En effet, en fonction des différents angles, les niveaux d'énergie des orbitales frontières peuvent être fortement impactés.<sup>29</sup> Nous étudierons, dans cette partie, l'impact des substituants sur le diamètre moyen  $\varnothing$ , l'angle de torsion moyen  $\theta$ , l'angle de déplacement moyen  $\omega$  et l'angle dièdre entre le carbazole et le substituant aromatique  $\gamma$ .

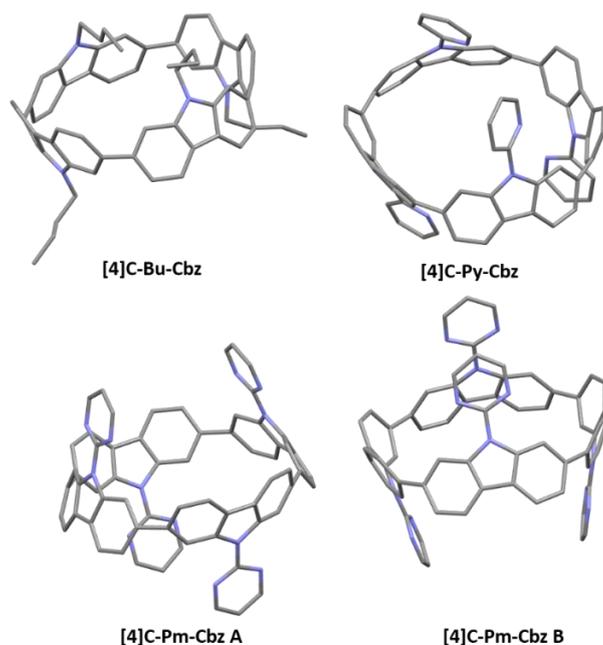


Figure 118 Structures cristallographique de **[4]C-Pm-Cbz** (bas), **[4]C-Py-Cbz** (haut droite) et **[4]C-Bu-Cbz** (haut gauche).

Tableau 27 Paramètres structuraux déterminés à partir des structures cristallographiques.

Nano-anneau	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]C-Pm-Cbz A</b>	<b>[4]C-Pm-Cbz B</b>
$\varnothing$ (Å)	10,9	10,9	10,9	10,9
[min-max]	[10,7-11,1]	[10,6-11,2]	[10,8-10,9]	[10,7-11,1]
$\theta_{\text{int}}$ (°)	0,30	2,31	0,77	0,62
[min-max]	[0,02-0,85]	[0,03-5,76]	[0,18-1,70]	[0,02-2,19]
$\theta_{\text{ext}}$ (°)	37,7	46,4	44,7	46,9
[min-max]	[34,6-41,3]	[39,1-51,3]	[44,5-44,9]	[45,8-48,1]
$\theta$ (°)	19,0	24,4	22,7	23,8
[min-max]	[0,02-41,3]	[0,03-51,3]	[0,18-44,9]	[0,02-48,1]
$\omega_{\text{int}}$ (°)	6,3	6,4	6,7	6,7
[min-max]	[5,1-7,6]	[3,0-8,9]	[5,0-7,7]	[6,0-7,3]
$\omega_{\text{ext}}$ (°)	7,8	7,2	7,4	6,8
[min-max]	[7,2-8,9]	[6,3-9,3]	[6,8-7,9]	[5,9-7,2]
$\omega$ (°)	7,1	6,8	7,0	6,7
[min-max]	[5,1-8,9]	[3,0-9,3]	[5,0-7,9]	[6,0-7,2]
$\gamma$ (°)	/	36,7	1,0	3,0
[min-max]	/	[30,9-42,0]	[0,1-1,9]	[1,1-7,5]

Les structures cristallographiques de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** sont représentées sur la Figure 118. À noter que pour **[4]C-Pm-Cbz**, deux molécules différentes ont co-cristallisé et seront étudiées séparément l'une de l'autre. Comme démontré, lors de l'étude RMN, ils adoptent tous une topologie  $\alpha\beta\alpha\beta$  qui correspond au rotamère le plus stable thermodynamiquement usuellement observé.<sup>11, 47</sup> L'ensemble des valeurs moyennes des différents

diamètres et angles est résumé sur le Tableau 27 pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et les deux structures cristallographiques de **[4]C-Pm-Cbz**.

### 3.3.1.1 Étude du diamètre moyen $\varnothing$

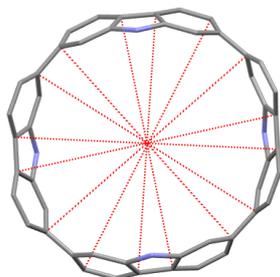


Figure 119 Représentation schématique des distances C-C dont la moyenne est le diamètre  $\varnothing$ .

Le diamètre du nano-anneau  $\varnothing$  correspond à la moyenne des distances entre les atomes de carbone quaternaires opposés de deux phényles co-faciaux (pointillé Figure 119). Dans le cas des nano-anneaux de carbazole à quatre unités, huit phényles sont présents dans chaque molécule, donc huit distances C-C peuvent être mesurées.

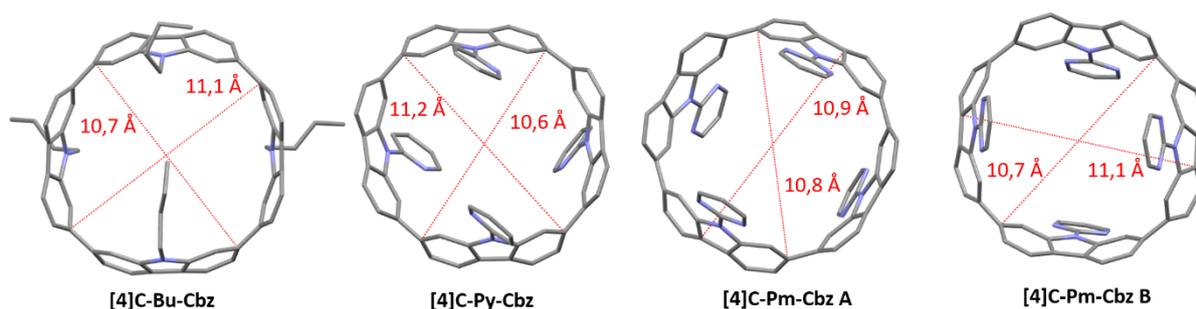


Figure 120 Distances C-C minimales et maximales de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B**.

Le diamètre moyen est exactement le même pour les quatre nano-anneaux à 10,9 Å (Tableau 27). En effet, les distances minimales C-C pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B** sont respectivement de 10,7, 10,6, 10,8 et 10,7 Å et les distances C-C maximales sont respectivement de 11,1, 11,2, 10,9, 11,1 Å. **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz B** possèdent une forme ellipsoïdale avec des distances C-C minimales et maximales proches. Seul **[4]C-Pm-Cbz A** fait exception avec une symétrie presque parfaite (0,1 Å d'écart entre le minimum et le maximum). Cette faible différence entre les nano-anneaux montre que la taille de la cavité dans l'anneau est gérée par le corps cyclocarbazole et les substituants n'ont, dans ce cas, aucun effet notable (Figure 120).

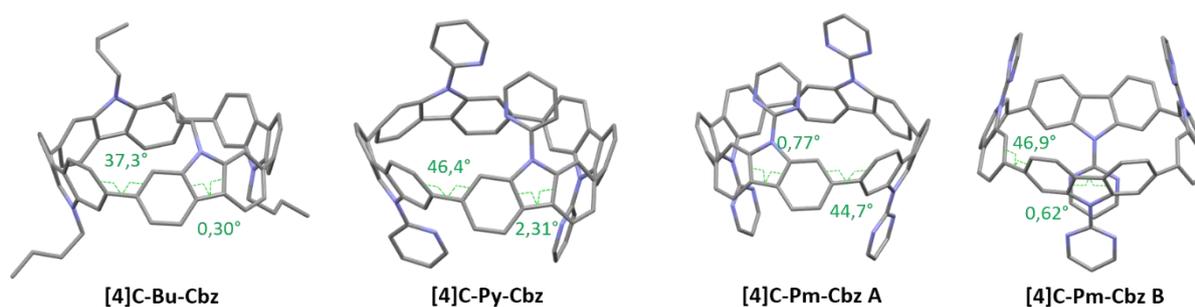
3.3.1.2 Étude des angles de torsion moyens  $\vartheta$ 

Figure 121 Angles de torsion de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B**.

**[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B** ont un angle de torsion moyen  $\theta$  de 19,0, 24,4, 22,7 et 23,8 ° respectivement (Tableau 27, Figure 121). L'utilisation de groupements aromatiques impacte fortement la torsion dans les nano-anneaux puisqu'il y a une augmentation de plus de 3,7 ° par rapport à la chaîne butyle. Les groupements pyridine et pyrimidine étant de taille similaire, nous observons peu de différence sur la torsion entre les fragments des molécules. Cependant, la chaîne butyle peut s'orienter vers l'extérieur du nano-anneau et engendrer un redressement des carbazoles qui réduisent alors la torsion entre ces fragments. La nature du substituant influence donc la torsion entre les carbazoles du cycle. Des études précédentes sur les nano-anneaux de carbazoles ou de fluorènes substitués avec des chaînes alkyles ont déjà rapporté ce phénomène.<sup>2-3</sup>

De plus, très peu de différences sont observées sur  $\theta_{\text{ext}}$  pour **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B** alors que pour  $\theta_{\text{int}}$  nous observons un écart plus important entre la pyridine et la pyrimidine. En effet, le  $\theta_{\text{int}}$  moyen est de 2,31 ° avec un maximum à 5,76 ° pour **[4]C-Py-Cbz** et de 0,77 et 0,62 ° avec des maxima à 1,70 et 2,19 ° respectivement pour **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B**. Cette différence montre l'impact de la pyridine sur la torsion du carbazole dans les nano-anneaux. La chaîne butyle déforme très peu les fragments carbazole avec un  $\theta_{\text{int}}$  moyen de 0,3 ° seulement.

En résumé, l'utilisation de groupement aromatique augmente la torsion moyenne entre les unités phényles dans les nano-anneaux par rapport à la chaîne butyle qui réduit la torsion. Enfin, la pyridine provoque une torsion plus importante au sein des unités carbazoles que la pyrimidine. Nous pouvons donc conclure que le substituant sur l'atome d'azote impacte fortement la torsion entre les unités constituant les nano-anneaux.

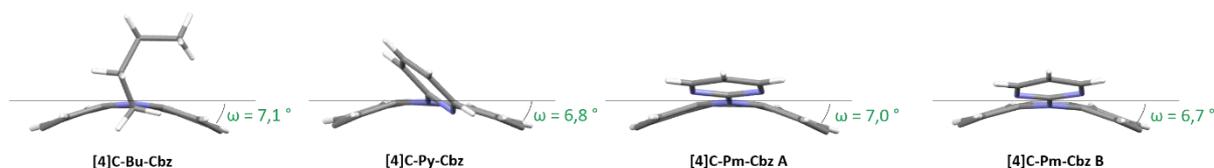
3.3.1.3 Étude des angles de déplacement moyen  $\omega$ 

Figure 122 Représentation des angles de déplacement  $\omega$  de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz**. Seul un carbazole de chaque nano-anneau a été représenté pour plus de clarté.

**[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B** possèdent un angle de déplacement moyen  $\omega$  de 7,1, 6,8, 7,0 et 6,7 ° respectivement. Nous pouvons observer une légère diminution de la courbure des nano-anneaux avec la présence d'un groupement aromatique comparé à la chaîne butyle. Cependant, il ne semble y avoir que très peu d'influence de substituant sur la courbure des unités carbazoles.

3.3.1.4 Étude de l'angle dièdre entre le carbazole et les substituants aromatiques  $\gamma$ 

Lors de l'ajout d'un groupement aromatique sur l'atome d'azote, nous observons des angles dièdres, entre le carbazole et le substituant aromatique, différent selon le groupement. Nous appellerons cet angle dièdre entre les deux fragments :  $\gamma$  (Figure 123).

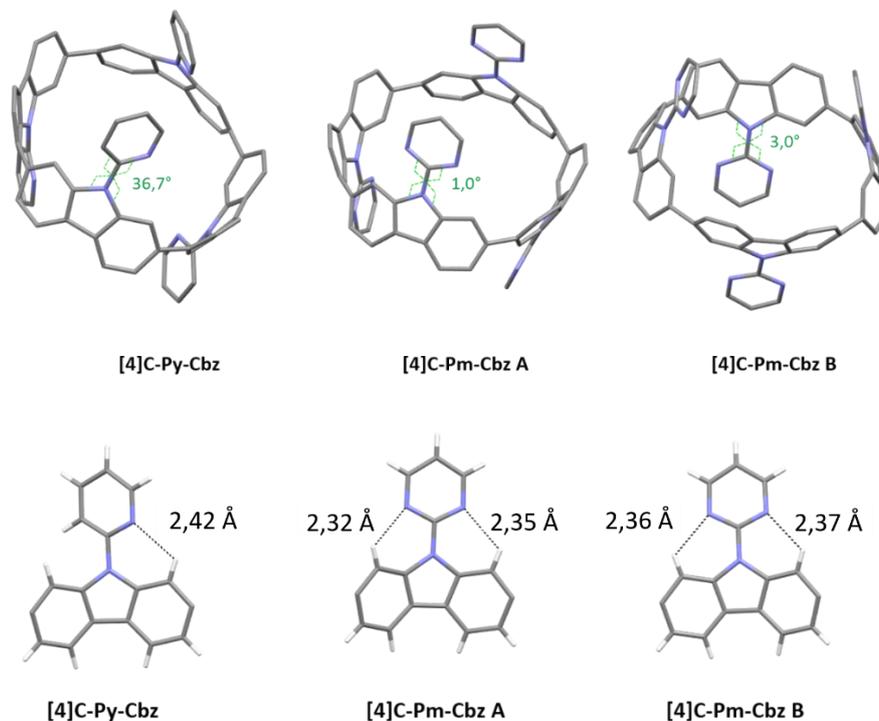


Figure 123 Haut. Angles dièdres  $\gamma$  entre le carbazole et le substituant de **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz A** et **[4]C-Pm-Cbz B**. Bas. Zoom sur un carbazole du nano-anneau et distance entre l'atome d'azote du substituant et l'atome d'hydrogène en C1.

L'angle dièdre  $\gamma$  est de  $36,7^\circ$  dans **[4]C-Py-Cbz**, alors que celui dans **[4]C-Pm-Cbz** est presque nul ( $1,0^\circ$  et  $3,0^\circ$ ). Ceci est dû aux interactions entre l'hétérocycle et les atomes d'hydrogène en C1. En effet, des distances très courtes sont mesurées de  $2,35 \text{ \AA}$  pour **[4]C-Pm-Cbz** et  $2,42 \text{ \AA}$  pour **[4]C-Py-Cbz** (Figure 123 Bas), ces distances étant nettement plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals de l'atome d'azote et de l'hydrogène ( $2,65 \text{ \AA}$ ). Ainsi, l'atome d'azote de l'hétérocycle dirige l'angle dièdre et influence donc l'empilement intermoléculaire. Ce type de caractéristique structurale a déjà été observé avec les carbazoles *N*-pyridine, *N*-pyrimidine et *N*-phényle.<sup>48</sup> Il est intéressant de noter que les angles dièdres étaient plus grands en comparaison à ceux mesurés dans le présent travail ( $47/57^\circ$  pour *N*-pyridine-carbazole vs  $37^\circ$  pour **[4]C-Py-Cbz**,  $6^\circ$  pour *N*-pyrimidine-carbazole vs  $1-3^\circ$  **[4]C-Pm-Cbz**), soulignant que la courbure dans les nano-anneaux est directement impliquée. Ceci est corroboré par les différentes mesures des liaisons N-H. En effet, la distance N-H est différente pour les composés *N*-pyridine,  $2,5/2,8^\circ$  dans *N*-pyridine-carbazole vs  $2,4^\circ$  pour **[4]C-Py-Cbz** tandis qu'elle est très similaire pour les composés *N*-pyrimidine,  $2,5^\circ$  pour *N*-pyrimidine-carbazole vs  $2,4^\circ$  pour **[4]C-Pm-Cbz**. Cet écart d'angle  $\gamma$  signifie qu'il peut plus facilement y avoir de la conjugaison entre le carbazole et la pyrimidine où l'angle est presque nul qu'entre le carbazole et la pyridine où l'angle est beaucoup plus important ( $36,7^\circ$ ).

### 3.3.1.5 Impact des angles de torsion $\vartheta$ et de déplacement $\omega$ sur les propriétés

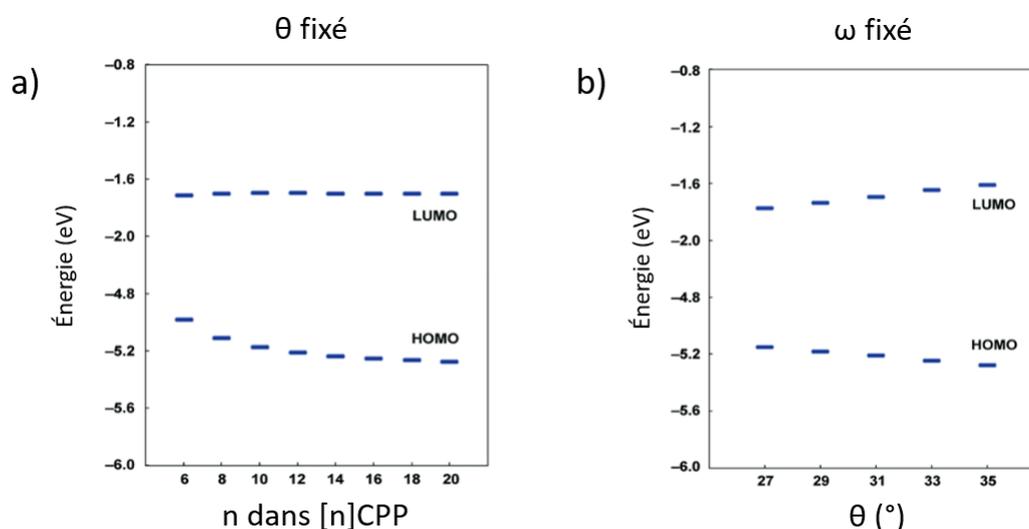


Figure 124 (a) Énergies des orbitales frontières en fonction de  $n$  pour  $\theta = 31^\circ$  (b) Énergies des orbitales frontières de **[12]CPP** en fonction de  $\theta$ , reproduit depuis la référence.<sup>28</sup>

Les angles de torsion  $\theta$  et de déplacement  $\omega$  sont deux paramètres structuraux qui influent sur les niveaux énergétiques des orbitales frontières. En effet, Itami et al. ont proposé une étude théorique sur les CPPs concernant l'influence de ces angles sur l'évolution des niveaux HOMO et LUMO.<sup>28</sup> Cette

étude est très souvent utilisée dans le domaine pour comprendre l'évolution des propriétés électroniques des nano-anneaux. Intéressons-nous de plus près à cette étude.

Dans un premier temps, ils ont modélisé des géométries hypothétiques d'une série de [n]CPPs (variation de n et donc  $\omega$ ) en fixant les angles de torsion  $\theta$  à  $31^\circ$  (Figure 124a). Plus la taille de l'anneau augmente, moins il y a de contraintes et l'angle de déplacement diminue. D'après la Figure 124a, nous pouvons observer que la diminution de  $\omega$  a un effet quasi nul sur la LUMO tandis que la HOMO se stabilise. La LUMO est localisée seulement sur les liaisons inter-phényles (caractère quinoïde) alors que la HOMO est localisée sur les unités phényles sans contribution sur les liaisons inter-phényles (caractère benzoïde). La LUMO n'est donc que très peu modifiée par l'angle de déplacement moyen, car sa densité électronique n'est pas affectée par la courbure du nano-anneau (Figure 125). La HOMO se stabilise quand  $\omega$  diminue, car la courbure est moins importante et il y a un meilleur recouvrement des orbitales  $\pi$ .

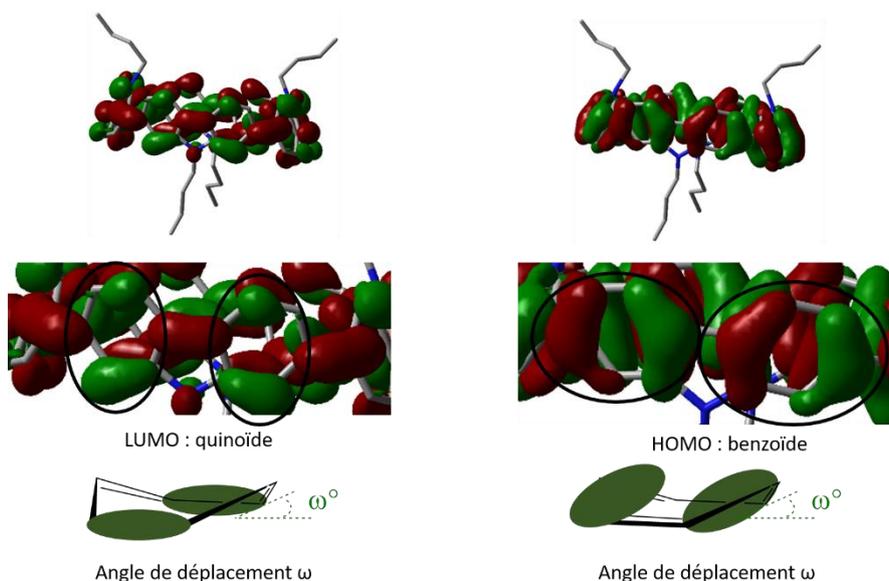


Figure 125 Représentation de la LUMO et son caractère quinoïdal (gauche) et de la HOMO et son caractère benzoïdal (droite) en prenant l'exemple de **[4]C-Bu-Cbz**.

Puis, dans un second temps, les auteurs ont fixé l'angle de déplacement  $\omega$  (en fixant la taille du CPP à 12 unités phényles) et ont modélisé différentes géométries en faisant varier finement l'angle de torsion  $\theta$  entre  $27^\circ$  et  $35^\circ$  (Figure 124b). On observe, avec l'augmentation de  $\theta$ , la diminution du niveau HOMO et l'augmentation du niveau LUMO. Contrairement à  $\omega$ ,  $\theta$  influence à la fois les deux niveaux HOMO et LUMO. Plus la torsion augmente, plus le gap électronique augmente. En effet, une plus grande torsion diminue la conjugaison entre les phényles qui implique une augmentation du gap électronique.

Pour conclure sur l'évolution des orbitales frontières des CPPs, nous venons de voir que, lorsque la taille du CPP augmente ( $n$  augmente), le niveau HOMO diminue et le niveau LUMO augmente ce qui se traduit par une augmentation de l'écart énergétique HOMO/LUMO. Cette évolution est directement liée à l'évolution des paramètres structuraux  $\omega$  et  $\theta$ . L'angle de déplacement  $\omega$  influence plus la HOMO que la LUMO : quand  $\omega$  diminue, la HOMO diminue. Tandis que le niveau LUMO est uniquement impacté par  $\theta$  : quand  $\theta$  augmente, la LUMO augmente (Figure 126).

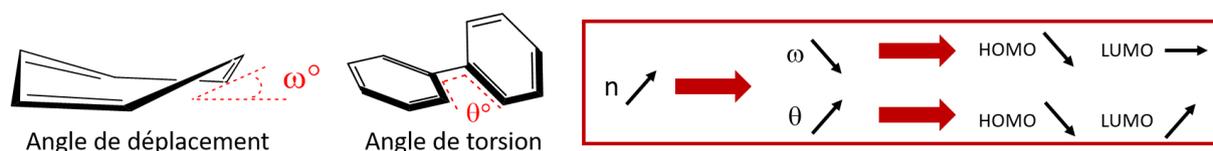


Figure 126 Résumé de l'influence des paramètres structuraux sur le niveau énergétique des orbitales frontières des CPPs.<sup>28</sup>

Dans le cas des nano-anneaux de carbazole, nous avons déjà pu démontrer dans l'équipe que les angles de torsion  $\theta$  et de déplacement  $\omega$  impactent le niveau énergétique des orbitales frontières.<sup>2-</sup>

<sup>4</sup> Cependant, dans ces exemples, l'atome d'azote était fonctionnalisé uniquement par des chaînes alkyles. Qu'en est-il des substituants possédant un effet électronique plus marqué comme ceux décrits dans cette thèse ?

### 3.3.2 Propriétés électrochimiques

Tableau 28 Propriétés électrochimiques et structurales de [4]C-Pm-Cbz, [4]C-Py-Cbz, [4]C-Ph-Cbz et [4]C-Bu-Cbz.

	[4]C-Bu-Cbz	[4]C-Ph-Cbz	[4]C-Py-Cbz	[4]C-Pm-Cbz
<i>Paramètres structuraux</i>				
$\theta$ [°] <sup>a</sup>	19,0	/	24,4	23,2
$\omega$ [°] <sup>a</sup>	7,1	/	6,8	6,9
$\gamma$ [°] <sup>a</sup>	-	/	36,8	2,0
<i>Électrochimie</i>				
$E_{ox}$ (V) <sup>b</sup>	0,89, 1,3*, 1,47, >1,80	0,96, 1,5, >2,0	1,08, 1,5, 1,7, 2,3	1,01, 1,5, 1,6, 2,0
$E_{red}$ (V) <sup>c</sup>	-2,23, -2,70*	-2,21	-2,17, -2,63	-2,09, -2,40, -2,75
HOMO (eV) <sup>d</sup>	-5,18	-5,22	-5,38	-5,32
LUMO (eV) <sup>d</sup>	-2,40	-2,33	-2,38	-2,44
$\Delta E_{EL}$ (eV) <sup>e</sup>	2,78	2,89	3,00	2,88

a. mesuré à partir des structures cristallographiques ; b. dans le DCM ; c. dans le DMF ; d. à partir des données électrochimiques e.  $\Delta E_{el} = |HOMO-LUMO|$ ; \* épaulement

Comme mentionné précédemment, nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution des orbitales frontières de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** et comparer l'influence des paramètres structuraux et des groupements électroattracteurs sur ces propriétés. Les niveaux HOMO et LUMO sont déterminés à partir des données électrochimiques en oxydation dans le DCM et en réduction dans le DMF. Afin de comparer chaque molécule, nous avons décidé de prendre la moyenne des angles de déplacement  $\omega$  et de torsion  $\theta$  des deux molécules **[4]C-Pm-Cbz**. Pour **[4]C-Ph-Cbz**, la structure cristallographique n'a pas pu être obtenue, seules l'allure des cyclovoltammogrammes et les orbitales frontières seront analysées. Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de calomel saturée.

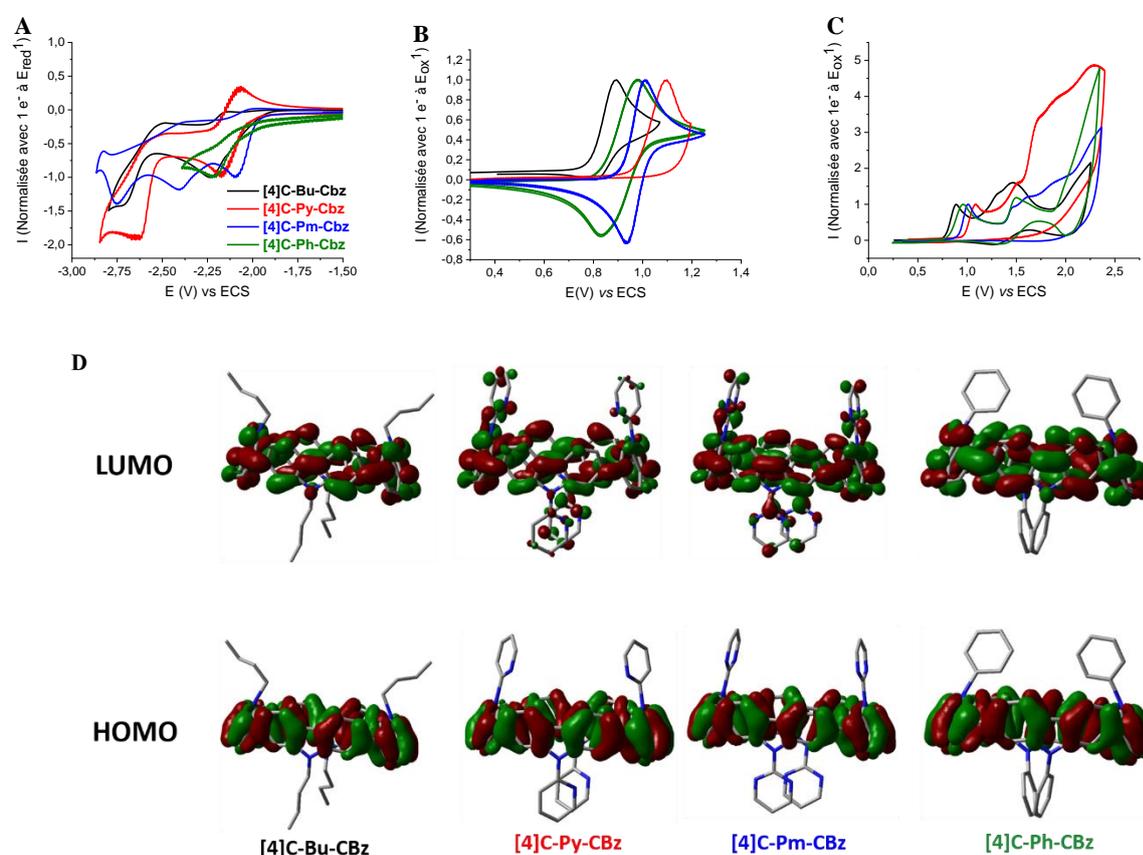


Figure 127 Voltammétries cycliques normalisées de **[4]C-Bu-Cbz** (lignes noires), **[4]C-Py-Cbz** (lignes rouges), **[4]C-Pm-Cbz** (lignes bleues) et **[4]C-Ph-Cbz** (lignes vertes). A. Réduction dans le DMF + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. B. Première vague d'oxydation dans le DCM + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. C. Oxydation dans le DCM + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de rotation de 100 mV s<sup>-1</sup>, disque de platine (diamètre 1 mm) en électrode de travail. D. Représentation des orbitales HOMO et LUMO des quatre nano-anneaux (B3LYP/6-311+G(d,p)) avec une isovaleure de 0,02).

3.3.2.1 *Étude en oxydation*

En oxydation, les CVs des quatre nano-anneaux sont différents. **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** présentent, entre 0 et 2,5 V, trois vagues d'oxydation (avec des maxima à 0,96, 1,5 et au-dessus de 2,0 V pour **[4]C-Ph-Cbz** et des maxima à 0,89, 1,30, 1,47 et au-dessus de 1,80 V pour **[4]C-Bu-Cbz**). **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** présentent une première vague d'oxydation respectivement à 1,08 et 1,01 V et plusieurs autres vagues moins définies (autour de 1,5, 1,7 et 2,3 V pour **[4]C-Py-Cbz** et 1,5, 1,6 et 2,0 V pour **[4]C-Pm-Cbz**). Comme le montre la Figure 127B, nous observons que la première vague d'oxydation apparaît réversible pour **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  alors que celles de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** sont irréversibles (une réversibilité partielle est observée à  $2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Ceci indique une réactivité différente du radical cation des quatre nano-anneaux, directement corrélée à la nature du substituant. Sans entrer dans le détail de la réactivité de ces espèces chargées, il faut rappeler que des dépôts électroactifs ont été précédemment obtenus lors de l'oxydation de [4]cyclocarbazoles alkylés sous la forme de polymère qui se forment grâce aux positions réactives 3 et 6 des carbazoles.<sup>30</sup> Dans cette étude, le processus de polymérisation n'intervient qu'à partir de la deuxième vague d'oxydation pour **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** alors qu'elle est observée à partir de la première oxydation pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**. Pour **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**, la polymérisation conduit à un dépôt non électroactif qui induit la diminution progressive du courant dans la gamme de potentiel d'électrodéposition alors que des dépôts électroactifs sont obtenus à partir de **[4]C-Ph-Cbz** comme décrit précédemment pour différents [4]cyclocarbazoles alkylés.<sup>3-4</sup> Cette étude montre que les substituants des carbazoles jouent un rôle majeur à la fois sur la réactivité du radical cation des nano-anneaux et sur la nature du dépôt obtenu par électropolymérisation.

Les niveaux HOMO ont été évalués à -5,22 eV pour **[4]C-Ph-Cbz**, -5,38 eV pour **[4]C-Py-Cbz**, -5,32 eV pour **[4]C-Pm-Cbz** et -5,18 eV pour **[4]C-Bu-Cbz**. La modélisation moléculaire montre que les HOMO de tous les nano-anneaux sont exclusivement réparties sur les carbazoles sans aucune participation des substituants (Figure 127 D). Si nous regardons dans un premier temps seulement les paramètres électroniques, comme nous pouvons nous y attendre, la HOMO de **[4]C-Ph-Cbz** est plus haute en énergie que celle de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**, car ces dérivés présentent des groupements électroattracteurs liés aux carbazoles. **[4]C-Bu-Cbz**, ne portant aucun groupe électroattracteur, possède une HOMO plus haute que **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**. En considérant la force d'attraction d'électrons des substituants (pyrimidine plus attractrice que pyridine), nous nous attendions de la même manière à ce que la HOMO de **[4]C-Pm-Cbz** soit plus basse en énergie que celle de **[4]C-Py-Cbz**. Ce qui n'est pas le cas. Pour pouvoir expliquer cette tendance, étrange au premier abord, nous nous sommes tournés vers les paramètres structuraux.

Comme expliqué dans la partie précédente sur la Figure 126, l'angle de torsion  $\theta$  influe sur la HOMO. L'angle de torsion  $\theta$  est plus petit pour **[4]C-Pm-Cbz** (23,2 °) que pour **[4]C-Py-Cbz** (24,4 °). C'est la raison pour laquelle la HOMO de **[4]C-Pm-Cbz** est supérieure à celle de **[4]C-Py-Cbz**. Cela montre clairement l'importance cruciale des paramètres structuraux dans les nano-anneaux, qui peuvent prendre le pas, comme dans ce cas, sur les paramètres électroniques.

### 3.3.2.2 Étude en réduction

En réduction, les CVs enregistrés entre -0,5 et -2,8 V présentent des processus de réduction différents pour les quatre nano-anneaux : deux vagues de réduction avec des maxima à -2,23 et -2,70 V pour **[4]C-Bu-Cbz** et deux vagues de réduction avec des maxima à -2,17 et -2,63 V pour **[4]C-Py-Cbz**. **[4]C-Pm-Cbz** possède trois vagues de réduction avec des maxima à -2,09, -2,40 et -2,75 V. En raison d'une très faible solubilité du **[4]C-Ph-Cbz** dans le DMF, il était moins facile de pointer ses différentes vagues de réduction et une seule vague de réduction irréversible a été enregistrée avec un maximum à -2,2 V.

Les niveaux de LUMO ont été évalués à -2,33 eV pour **[4]C-Ph-Cbz**, -2,38 eV pour **[4]C-Py-Cbz**, -2,44 eV pour **[4]C-Pm-Cbz** et -2,40 eV pour **[4]C-Bu-Cbz**. Si nous considérons les paramètres électroniques, il apparaît étonnant que **[4]C-Py-Cbz**, dont les carbazoles sont substitués par des groupements électroattracteurs, présente une LUMO plus haute en énergie que **[4]C-Bu-Cbz** dont les substituants sont des chaînes butyles. Nous allons utiliser le lien entre les paramètres structuraux et niveaux orbitaux expliqué précédemment. Notamment lorsque la torsion augmente, le niveau de la LUMO augmente. **[4]C-Py-Cbz** possèdent un angle de torsion  $\theta$  plus grand que **[4]C-Bu-Cbz** ( $\theta = 24,4^\circ$  vs  $\theta = 19,0^\circ$ ) qui augmente le niveau de la LUMO jusqu'à compenser l'impact électronique des substituants ( $E_{\text{LUMO}}(\text{[4]C-Py-Cbz}) = -2,38 \text{ eV}$  vs  $E_{\text{LUMO}}(\text{[4]C-Bu-Cbz}) = -2,40 \text{ eV}$ ). Encore une fois, les paramètres structuraux ont une importance toute particulière.

Notons, qu'à l'inverse dans le cas de **[4]C-Pm-Cbz**, les paramètres électroniques sont tellement forts qu'ils restent prépondérants et ce nano-anneau est celui possédant la LUMO la plus basse.

Pour conclure, la capacité d'attraction d'électrons des substituants et les paramètres structuraux ont permis de comprendre l'évolution des orbitales frontières pour les quatre nano-anneaux de carbazoles. Cependant, par rapport aux dérivés linéaires, en général, il est beaucoup plus difficile de parfaitement rationaliser l'évolution des énergies.

## 3.3.3 Propriétés photophysiques

Les propriétés d'absorption et d'émission en solution et à l'état solide de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été étudiées et sont résumées dans le Tableau 29.

Tableau 29 Données photophysiques des quatre nano-anneaux en solution et à l'état solide

Nano-anneaux	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Ph-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]C-Pm-Cbz</b>
<i>Dichlorométhane</i>				
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	257, 293, 337	260, 295, 341	256, 305, 335, 361*	244, 286, 330, 351*
$\lambda_{\text{em sol}}$ (nm) <sup>a</sup>	491	501	490	493
RQ <sub>f</sub> <sup>b</sup>	0,20	0,18	0,18	0,18
$\tau_s$ (à $\lambda_{\text{em sol}}$ ) (ns)	6,2 (491)	6,9 (501)	7,1 (490)	7,2 (495)
$k_r$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,031	0,026	0,025	0,025
$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,130	0,118	0,116	0,115
<i>À l'état solide</i>				
$\lambda_{\text{abs film}}$ (nm) <sup>d</sup>	268, 294, 345	267, 367	264, 339	290, 342, 354
$\lambda_{\text{em film}}$ (nm) <sup>d</sup>	518	474	484	489
RQ <sub>film</sub> <sup>e</sup>	0,13	0,15	0,11	0,12

a.  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm ; b. déterminé avec la sulfate de quinine dans 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme référence ; c.  $k_r = RQ_f/\tau_s$  et  $k_{nr} = (1/\tau_s) * (1 - RQ_f)$ ; d. Film préparé par spin-coating à partir d'une solution de 1mg/mL dans du THF ; e. mesuré dans une sphère d'intégration (**[4]C-Bu-Cbz** utilisé comme référence).

## 3.3.3.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été réalisés dans le DCM à cause de la faible solubilité des nano-anneaux de carbazole substitué par un groupement aromatique dans le cyclohexane. Les films minces ont été réalisés par spin-coating à partir d'une solution de 1 mg/mL dans le THF (Figure 128). Nous allons comparer, dans cette étude, l'impact des substituants sur la queue de bande vers 400 nm, sur la bande d'absorption principale autour de 330-340 nm et enfin sur les épaulements présents à 351 nm et 361 nm respectivement pour **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**. Puis, nous comparerons l'effet des interactions intermoléculaires sur les spectres en phase solide.

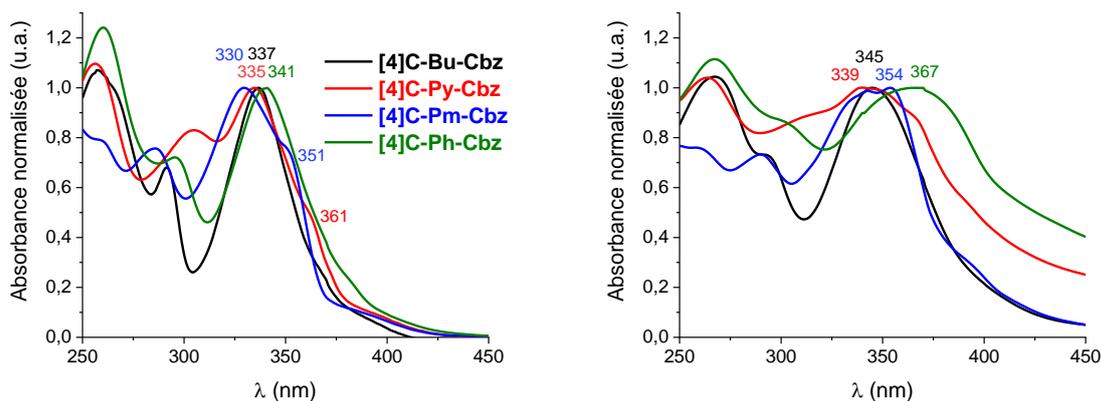


Figure 128 Spectres d'absorption dans le dichlorométhane (gauche) et sur film (droite) de **[4]C-Pm-Cbz** (bleu), **[4]C-Py-Cbz** (rouge), **[4]C-Ph-Cbz** (vert) et **[4]C-Bu-Cbz** (noir).

(i) Analyse de la queue de bande vers 400 nm

Tous les spectres d'absorption présentent une queue de bande aux alentours de 400 nm sans différence notable entre les différentes molécules. Cette bande est caractéristique des nano-anneaux et correspond à une transition HOMO→LUMO interdite par la symétrie, à la lumière des calculs TD-DFT, modélisée entre 425 et 452 nm ( $f = 0,000$ , Figure 129, transitions rouges). Néanmoins, nous pouvons observer cette transition sous forme de queue de bande probablement à cause de l'agitation thermique qui génère de légères vibrations.<sup>28</sup>

(ii) Analyse de la bande d'absorption principale entre 330 nm et 341 nm

Tous les nano-anneaux possèdent une bande principale bien définie à 337, 341, 335 et 330 nm respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**. Les calculs TD-DFT montrent que la bande principale est due aux quatre mêmes transitions (impliquant des contributions de H-6, H-5, H-2 et H-1 à la LUMO et de la HOMO à L+1 et L+2, transitions bleues, Figure 129) pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz** par lesquels seul le corps cyclocarbazole est impliqué. Elles sont modélisées de 340 nm à 362 nm pour le nano-anneau avec les chaînes butyles et de 337 nm à 358 nm pour le composé avec les phényles. Pour **[4]C-Py-Cbz**, cette bande est due à une transition à deux contributions à 360 nm (de H-4 et H-5 à la LUMO) et enfin pour **[4]C-Pm-Cbz** cette bande est modélisée à 359 nm avec deux transitions (H-1→LUMO et H-2→LUMO).

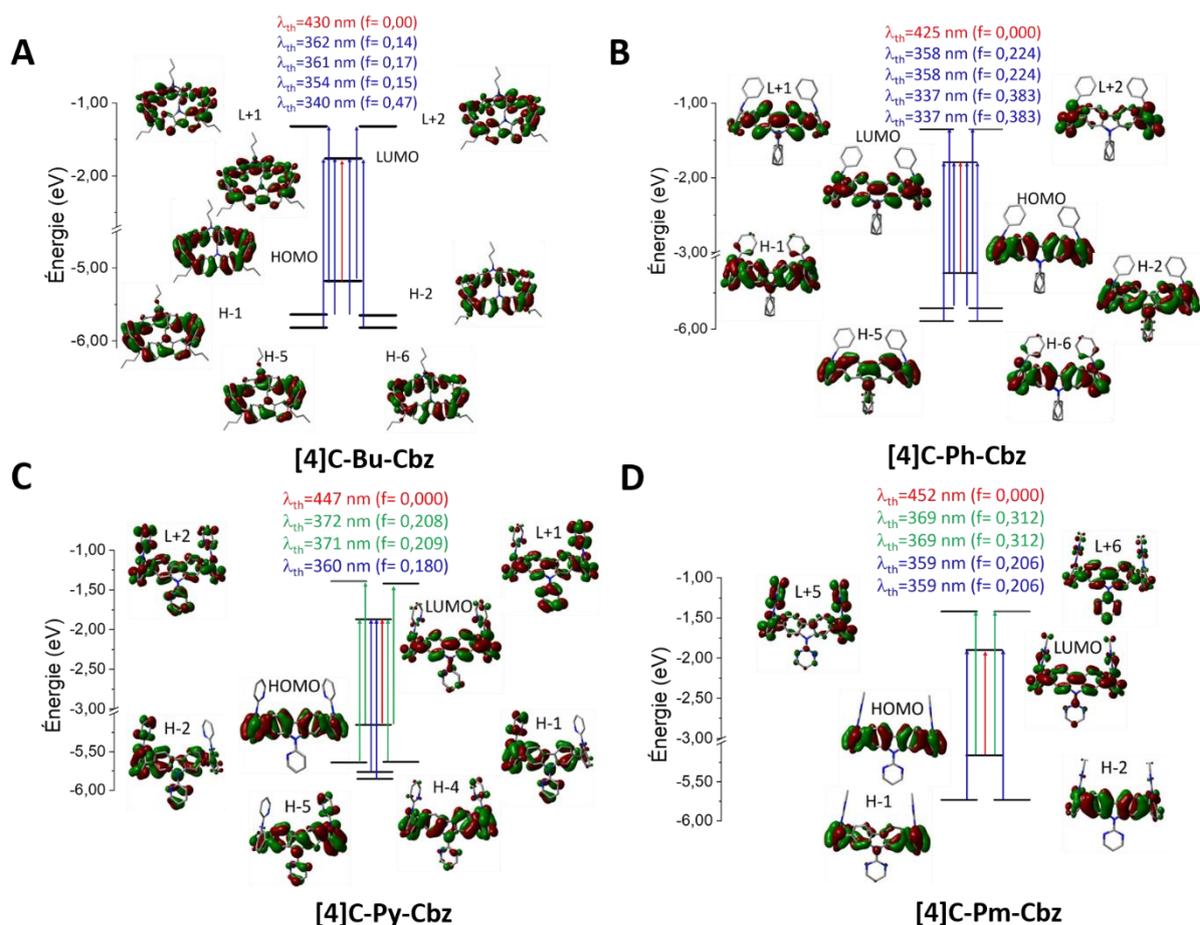


Figure 129 Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de **[4]C-Pm-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** obtenus par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p), isovalence = 0,02).

(iii) Analyse de l'épaulement à 351 nm et 361 nm pour **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Py-Cbz**

En plus des bandes habituelles observées dans les nano-anneaux, nous pouvons observer un épaulement à environ 351 nm pour **[4]C-Pm-Cbz** et à 361 nm pour **[4]C-Py-Cbz**. L'épaulement à 351 nm est dû à deux transitions (HOMO  $\rightarrow$  L+5 et HOMO  $\rightarrow$  L+6) modélisées à 369 nm correspondant à un transfert de charges du cyclocarbazole aux pyrimidines. L'épaulement à 361 nm de **[4]C-Py-Cbz** est dû à deux transitions, modélisées à 371-372 nm ayant chacune deux contributions (H-2  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  L+2 et H-1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  L+1). Les orbitales vacantes LUMO, L+1 et L+2 pour **[4]C-Py-Cbz** sont délocalisées sur le cœur cyclocarbazole, mais aussi fortement sur les pyridines d'où l'apparition de cet épaulement correspondant à une transition à transfert de charges (Figure 129, transitions vertes). Pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz**, les substituants donneurs ne permettent pas d'envisager une transition à transfert de charge.

Nous pouvons donc conclure que l'ajout de groupements électroattracteurs impacte directement les spectres d'absorption des nano-anneaux avec la présence d'une bande à transfert de charges.

(iv) Analyse des spectres à l'état solide

Les spectres d'absorption à l'état solide de **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** sont représentés sur la Figure 128. Les maxima d'absorption de la bande à plus basse énergie sont respectivement de 345, 367, 339 et 354 nm. Un déplacement bathochrome de la solution à l'état solide est observé pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** de respectivement 8, 26, 4 et 24 nm. Nous pouvons aussi constater que l'allure des spectres, en général, s'élargit par rapport aux spectres en solution (+ 20 nm de largeur à mi-hauteur pour **[4]C-Bu-Cbz**, + 42 nm pour **[4]C-Ph-Cbz**, + 40 nm pour **[4]C-Py-Cbz** et + 11 nm pour **[4]C-Pm-Cbz**). Cet effet est probablement dû à des interactions intermoléculaires à l'état solide qui ne sont pas présentes en solution dans un milieu dilué. En effet, ces interactions conduisent à la formation de nouveaux niveaux d'énergie qui sont ensuite investis dans de nouvelles transitions vibroniques<sup>49</sup> se traduisant par un élargissement des bandes d'absorption.

Afin de mieux comprendre l'empilement, nous avons calculé les distances intermoléculaires C-C courtes (inférieures ou égales à la somme des rayons de Van der Waals) à partir des structures cristallographiques. Pour **[4]C-Py-Cbz**, deux distances intermoléculaires C-C de 3,3 et 3,4 Å ont été détectées entre deux carbazoles et seulement une interaction C-C entre deux carbazoles pour **[4]C-Pm-Cbz** de 3,4 Å. Ces courtes distances favorisent l'élargissement du spectre d'absorption de ces deux molécules. Il y a plus d'interactions  $\pi$ - $\pi$  pour **[4]C-Py-Cbz** que pour **[4]C-Pm-Cbz**, ce qui donne une bande plus large sur le spectre d'absorption. Pour **[4]C-Bu-Cbz**, aucune interaction intermoléculaire courte entre les molécules n'est observée, mais nous pouvons remarquer tout de même une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur. De plus, nous n'avons pas pu obtenir de structure cristallographique pour **[4]C-Ph-Cbz**, cependant la largeur de la bande étant très élevée nous pouvons penser qu'il y a plusieurs d'interactions intermoléculaires C-C entre les molécules à l'état solide.

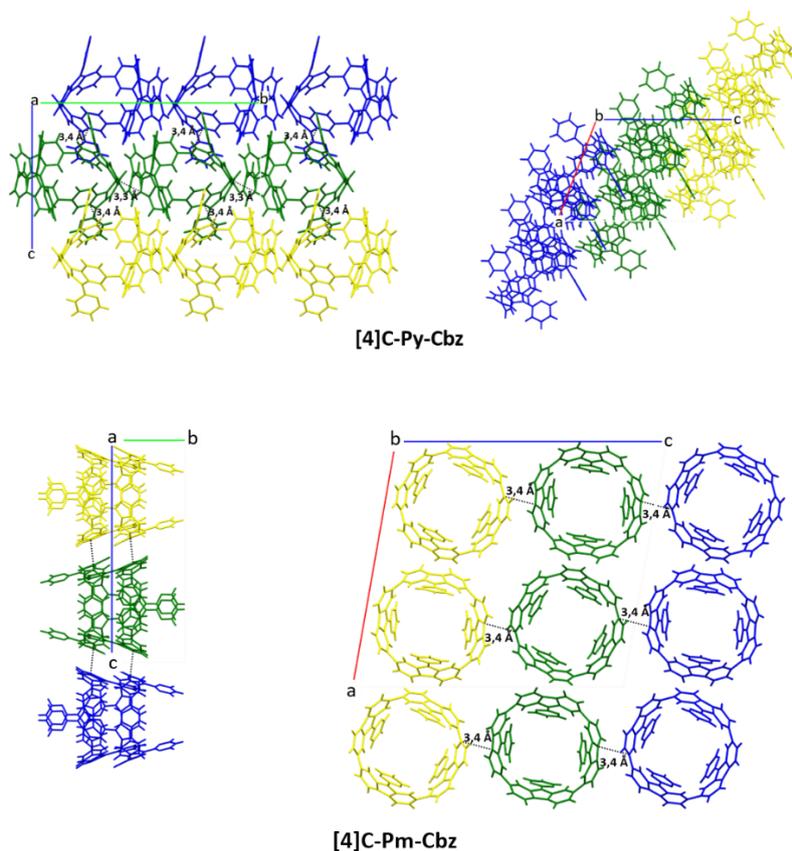


Figure 130 Haut. Arrangement cristallographique de **[4]C-Py-Cbz** selon l'axe a (gauche) et selon l'axe b (droite). Bas. Arrangement cristallographique de **[4]C-Pm-Cbz** selon l'axe a (gauche) et selon l'axe b (droite). Seules les distances courtes C-C ont été représentées.

Pour conclure, les substituants aromatiques favorisent les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules contrairement aux chaînes alkyles. Ces interactions modifient la largeur du spectre et un déplacement bathochrome de la solution à l'état solide est observé suite aux interactions intermoléculaires plus fortes à l'état solide.

### 3.3.3.2 Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission dans le DCM et à l'état solide des quatre nano-anneaux **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** sont représentés sur la Figure 131 et les valeurs sont résumées dans le Tableau 29. Dans cette partie nous allons parler des maxima d'émission en solution puis nous discuterons de l'étude en fonction de la polarité du solvant sur les nano-anneaux **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**. En outre, nous commenterons l'allure des spectres et des maxima d'émission sur film et enfin, nous comparerons les rendements quantiques de fluorescence de chaque molécule.

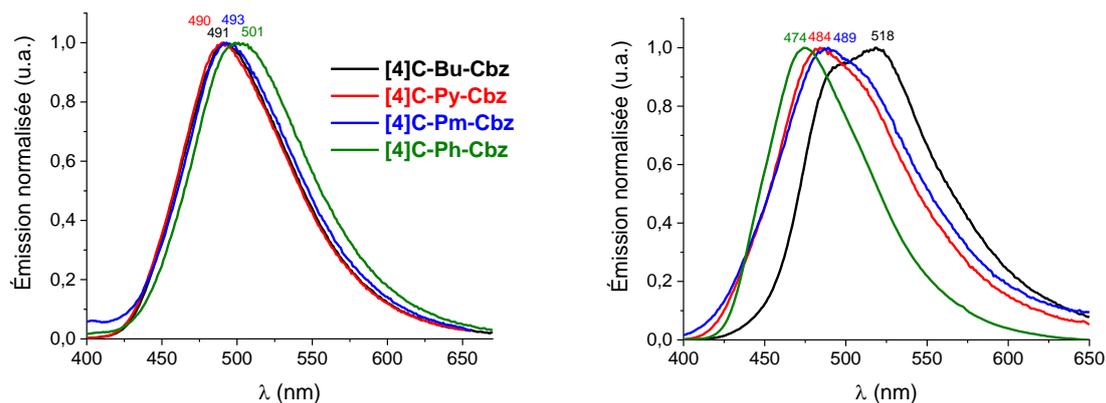


Figure 131 Spectres d'émission dans le dichlorométhane (gauche,  $\lambda_{exc} = 350$  nm) et sur film (droite,  $\lambda_{exc} = 340$  nm) de **[4]C-Pm-Cbz** (bleu), **[4]C-Py-Cbz** (rouge), **[4]C-Ph-Cbz** (vert) et **[4]C-Bu-Cbz** (noir).

(i) Spectroscopie d'émission en solution

En solution, une seule bande est présente pour les quatre nano-anneaux et les maxima d'émission sont respectivement de 491, 490, 493 et 501 nm pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz**, correspondant à une fluorescence verte. Entre ces composés, l'effet électroattracteur des unités pyridine et pyrimidine n'influe quasiment pas sur le spectre d'émission. Il est important de mentionner que nous observons une différence d'environ 10 nm pour **[4]C-Ph-Cbz**. Cependant, nous n'avons pas encore compris exactement pourquoi nous observons cette différence.

(ii) Étude du transfert de charges intramoléculaire (ICT)

Les nano-anneaux **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** possèdent des groupements électrodonneurs ([4]cyclocarbazoles) et électroattracteurs (pyridine et pyrimidine). Afin de vérifier l'existence d'un ICT dans ces molécules, une étude a été réalisée. Comme expliqué au chapitre 1, les composés à transfert de charge présentent un décalage de l'émission vers le rouge dans les solvants polaires par rapport aux solvants apolaires. Dans notre cas, aucun décalage du maximum d'émission n'a été observé pour **[4]C-Py-Cbz** et un léger décalage de 9 nm entre le cyclohexane et l'acétonitrile pour **[4]C-Pm-Cbz** (Figure 132). Nous pouvons donc en déduire que l'ICT est inexistant, très faible ou non impliqué dans la fluorescence du composé. La dernière hypothèse est en accord avec les calculs TD-DFT indiquant que la transition à transfert de charge ne correspond pas à la formation de l'état  $S_1$ . En effet,  $S_1$  est obtenu par la transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Malgré une contribution de la LUMO sur les groupements pyridine et pyrimidine, la densité électronique est principalement localisée sur le corps cyclocarbazole (Figure 127 D). Le recouvrement orbitalaire est donc trop important entre la HOMO et la LUMO des molécules, ce qui ne permet pas d'avoir un ICT.

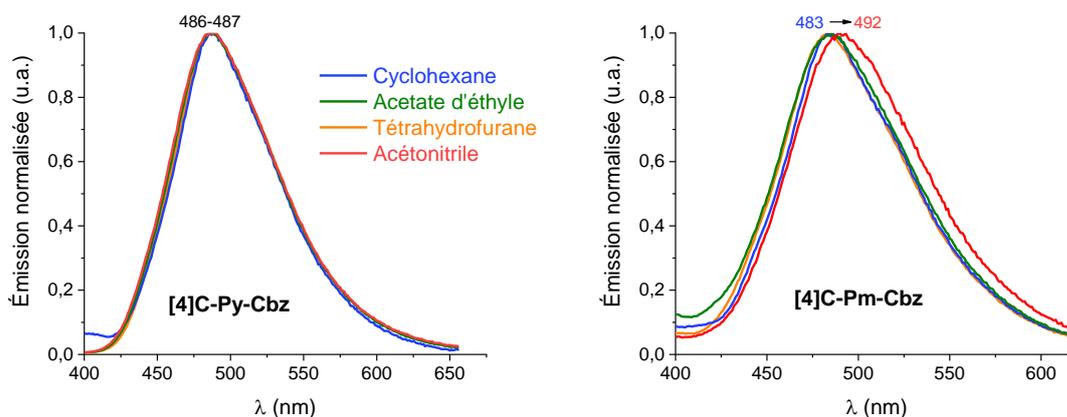


Figure 132 Spectres d'émission dans différents solvants de **[4]C-Py-Cbz** (gauche) et **[4]C-Pm-Cbz** (droite).

Ce résultat n'est pas très surprenant pour **[4]C-Py-Cbz**. En effet, dans la littérature les quatre exemples de nano-anneaux donneur-accepteur utilisant la pyridine comme accepteur n'ont pas montré de réelles propriétés de transfert de charges avec une délocalisation de la HOMO et la LUMO sur tout le cycle (cf chapitre 2).<sup>50-52</sup>

Pour favoriser cet ICT, il est nécessaire d'augmenter le caractère électroattracteur soit en méthylant ou protonant les pyridines. Dans un premier temps, nous avons essayé de méthyler les pyridines. Des essais avec du iodométhane ou du méthyle trifluorométhanesulfonate ont été réalisés (Schéma 8). Cependant, aucune pyridine n'a été méthyliée. Pour voir si le problème vient du nano-anneau, nous avons réalisé des tests de méthylation sur le monomère dibromé (**4**). Aucune des conditions de synthèses du pyridinium n'a fonctionné, comme pour le nano-anneau. Afin de s'assurer que les conditions de synthèse étaient les bonnes, nous avons pris un composé déjà présent au laboratoire **4-2Py-SBF**.<sup>53</sup> Cette fois-ci, la synthèse a fonctionné avec un rendement de 99 %. Nous pouvons donc conclure que le problème ne vient pas de la synthèse, mais de l'association des fragments carbazole et pyridine qui empêche la méthylation, probablement à cause de la forte liaison N-H entre l'azote de la pyridine et l'hydrogène en *alpha* de l'atome d'azote du carbazole.

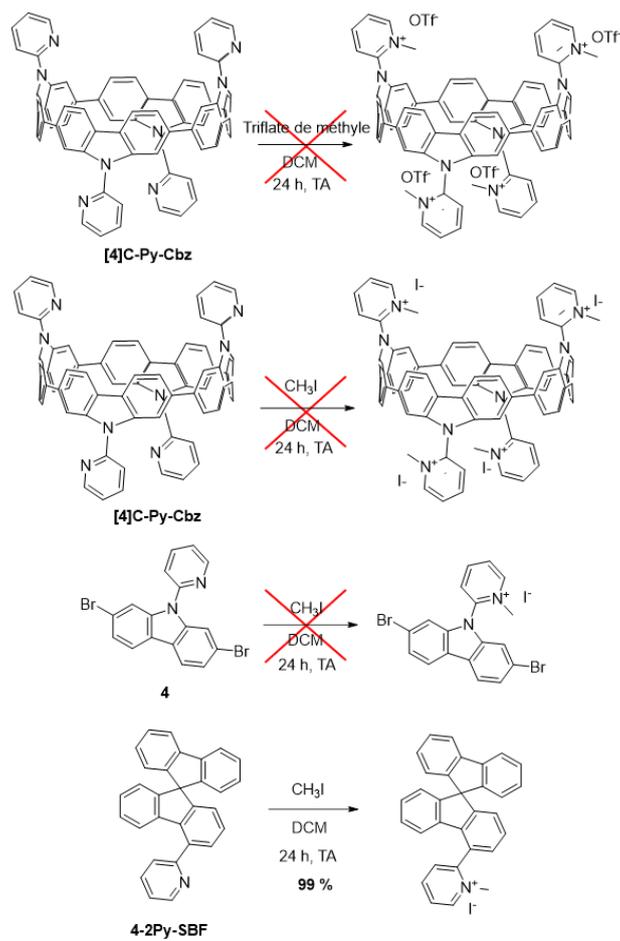


Schéma 8 Synthèses des pyridiniums.

Ensuite, nous avons donc décidé de protoner les atomes d'azotes des quatre pyridines en ajoutant en excès du perchlorique acide dans une solution diluée de **[4]C-Py-Cbz** dans du dichlorométhane. Nous avons regardé ensuite, l'effet sur le spectre d'émission.

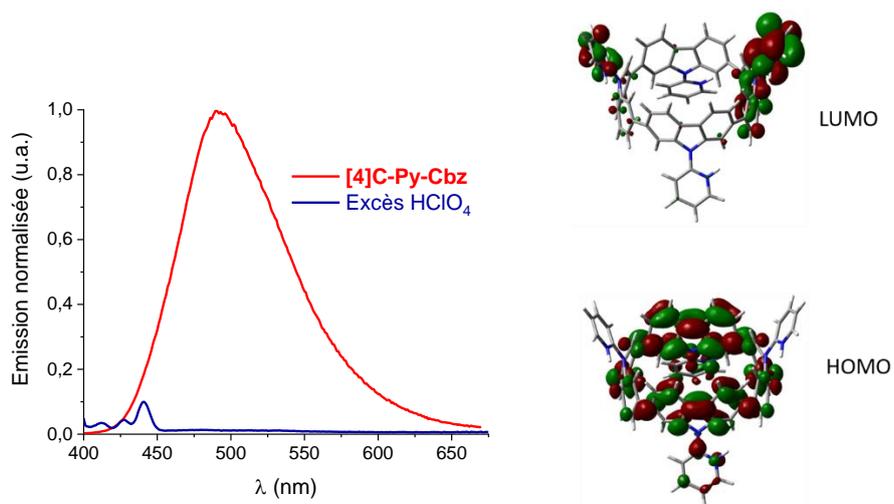


Figure 133 Gauche, spectre d'émission de **[4]C-Py-Cbz** avant (rouge) et après ajout d'un excès de perchlorique acide (bleu). Droite, représentation de la HOMO et de la LUMO de **[4]C-Py-Cbz** protonée sur les quatre pyridines (DFT : UB3LYP/6-31G(d)/multiplicité : quintet).

Nous pouvions nous attendre à observer un décalage bathochrome après ajout du perchlorique acide comme avait observé l'équipe d'Itami lors de la protonation de pyridines.<sup>50</sup> Cependant, nous observons, dans notre cas, une absence totale de fluorescence du composé formé (Figure 133, gauche). Cet effet peut correspondre à l'obtention de la forme protonée des quatre pyridines qui induit un très fort ICT.

Nous avons ensuite regardé par calculs DFT la forme protonée du composé. Une forte délocalisation de la LUMO principalement sur deux pyridines protonées est observée et une localisation de la HOMO principalement sur les carbazoles (Figure 133, droite). Nous avons donc bien une séparation des orbitales frontières qui peut expliquer la non-fluorescence de ce composé et donc le fort ICT.

(iii) Mesures des rendements quantiques et temps de vie de fluorescence.

Les rendements quantiques ( $RQ_f$ ) sont de 0,2 pour les quatre nano-anneaux (Tableau 29). Les temps de vie de fluorescence ont été mesurés dans le dichlorométhane à  $\lambda_{em\ max}$ . Ils sont respectivement de 6 à 7 ns pour les quatre nano-anneaux. Il n'y a donc aucun effet du substituant sur le rendement quantique de fluorescence et le temps de vie de fluorescence. Ce qui rejoint l'idée que le substituant n'est pas impliqué dans la fluorescence.

(iii) Spectres d'émission à l'état solide

Premièrement, pour **[4]C-Bu-Cbz**, le spectre d'émission est décalé de 27 nm vers le rouge (491 vs 518 nm) lorsque nous passons de la solution à l'état solide avec l'apport d'un épaulement présent à 495 nm. Cet épaulement correspond à la transition  $S_1'$  vers l'état fondamental observée en solution et la bande à 518 nm peut être caractéristique d'une nouvelle transition à l'état solide due probablement aux interactions intermoléculaires.

Deuxièmement, pour **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**, les maxima d'émission sont respectivement à 474, 484 et 489 nm (Tableau 29, Figure 131). Contrairement à **[4]C-Bu-Cbz**, il n'y a pas d'épaulement, mais seulement une augmentation de la largeur à mi-hauteur pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz**. Nous pouvons aussi observer qu'il y a très peu de différences par rapport aux spectres en solution. En spectroscopie d'absorption, nous avons observé un élargissement de la bande à plus basse énergie dû à un empilement plus important par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. En spectroscopie d'émission, le faible écart entre les spectres en solution et solide est probablement dû à un empilement moins important à l'état excité des nano-anneaux avec des groupements aromatiques par rapport à l'état fondamental.

Les  $RQ_f$  sur films sont aussi très peu impactés par rapport à ceux en solution. En effet, ils sont respectivement de 0,13, 0,11, 0,12 et 0,15 pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz**.

Cet effet est très important, car, pour les dérivés linéaires, une chute du rendement quantique à l'état solide est souvent observée. C'est une caractéristique intéressante des nano-anneaux que nous avons mise en évidence au début du chapitre 3 (partie 2.2.4.2) et également observée sur les dérivés fluorènes.<sup>1-2</sup> Ces résultats montrent encore une fois qu'il n'y a pas d'impact du substituant.

Pour conclure, il y a un faible impact du substituant sur les propriétés d'émission des nano-anneaux en solution. À l'état solide, les interactions intermoléculaires à l'état excité sont moins importantes pour **[4]C-Py-Cbz**, **[4]C-Pm-Cbz** et **[4]C-Ph-Cbz**, ce qui se traduit par des propriétés d'émission en phase solide presque similaires à celles en solution. Pour **[4]C-Bu-Cbz**, nous observons un comportement plus habituel avec un décalage bathochrome lors du passage de la solution à l'état solide dû à un empilement plus important à l'état excité.

### 3.4 Incorporation dans des dispositifs électroniques

#### 3.4.1 Étude du transport de charges dans des OFETs de type p

Les composés ont ensuite été incorporés dans un OFET de type p afin de mesurer leur mobilité de charges. Les valeurs caractéristiques obtenues sont résumées dans le Tableau 24 et les courbes caractéristiques en régime linéaire sont présentées sur la Figure 134. Pour rappel, nous n'avons pas obtenu assez de quantité de **[4]C-Ph-Cbz** pour pouvoir fabriquer un OFET avec ce composé.

Tableau 30 Valeurs caractéristiques des OFETs avec **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** comme semi-conducteur.

	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-Py-Cbz</b>	<b>[4]C-Pm-Cbz</b>
$\mu_{FE, Lin}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{-5}$	$7,0 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-8}$
$\mu_{FE, Sat}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-8}$
$V_{TH}$ (V)	-12,8	-20,8	-23,9
SS (V/dec)	0,9	3,4	2,6

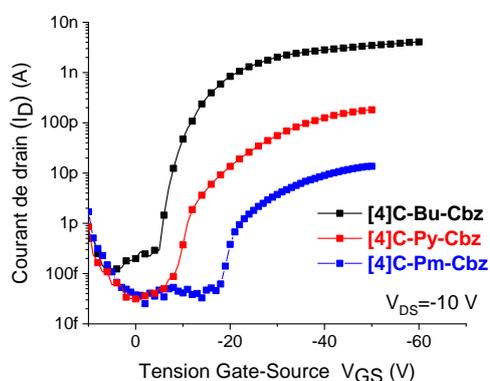


Figure 134 Caractéristiques de transferts en régime linéaire de **[4]C-Bu-Cbz** (ligne noire), **[4]C-Py-Cbz** (ligne rouge) et **[4]C-Pm-Cbz** (ligne bleue).

Nous allons, dans un premier temps, comparer les composés en régime saturé à  $V_{DS}=100$  V. Les  $\mu_{FE,Sat}$  sont mesurées à  $1,0 \times 10^{-5}$ ,  $3,4 \times 10^{-6}$  et  $2,5 \times 10^{-8}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** respectivement. Comme nous avons vu dans la partie précédente, la substitution de la pyridine au lieu de la chaîne butyle fait diminuer la mobilité en régime saturé d'une décade. Lorsqu'on augmente le caractère électroattracteur avec la pyrimidine,  $\mu_{FE,Sat}$  chute encore de deux décades à  $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les mobilités paraissent être bien meilleures avec des chaînes alkyles plutôt que des groupements aromatiques attracteurs en substituants. Les mobilités en régime linéaire sont très proches des mobilités en régime saturé pour les trois composés (Tableau 24), ce qui traduit la faible densité en défauts susceptibles de piéger les charges dans les matériaux, caractéristique importante pour des applications en EO.

La tension de seuil ( $V_{TH}$ ) qui est la tension nécessaire pour générer un gradient linéaire de la concentration de charges le long du canal est aussi bien plus haute pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** à -20,8 et -23,9 V respectivement en comparaison à **[4]C-Bu-Cbz** (-12,8 V). De plus les pentes sous seuil (SS) sont aussi bien plus élevées pour **[4]C-Py-Cbz** (3,4 V/dec) et **[4]C-Pm-Cbz** (2,6 V/dec) que pour **[4]C-Bu-Cbz** (0,9 V/dec). Le temps est donc plus long pour passer d'un régime OFF à un régime ON, ce qui montre que ces deux composés sont de moins bons candidats pour les OFETs alors que **[4]C-Bu-Cbz** possède de bien meilleures caractéristiques.

En résumé, le substituant a donc un fort impact sur les propriétés de transport de charges. Néanmoins, quel que soit le substituant, la géométrie cylindrique des nano-anneaux entraîne peu de défauts dans les matériaux.

#### 3.4.2 Incorporation des nano-anneaux en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs

Ainsi que décrit dans la partie précédente, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été incorporés avec succès dans des PhOLEDs. En revanche, nous n'avons pas pu synthétiser **[4]C-Ph-Cbz** en quantité suffisante pour l'utiliser. Pour **[4]C-Pm-Cbz**, un problème a eu lieu lors de l'évaporation sous vide pendant la fabrication du dispositif et nous n'avons pas pu obtenir de PhOLED avec ce nano-anneau pour en mesurer ses performances. Nous comparerons donc, seulement, les performances de **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** (Tableau 31).

Tableau 31 Meilleures performances des PhOLEDs rouges avec [4]C-Bu-Cbz et [4]C-Py-Cbz en matrice hôte.

Matrices	V <sub>ON</sub> (V)	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	EQE (%)	CE (cd.A <sup>-1</sup> )	PE (lm.W <sup>-1</sup> )	Coordonnées CIE (x ; y)
<b>Matrices/ Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac 20 % ; épaisseur EML 20 nm</b>								
		À 10 mA.cm <sup>-2</sup>			Max à J (mA.cm <sup>-2</sup> )			
<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	2,3	12,6	15,1	6,8	<b>17,0</b> <b>(0,01)</b>	20,6 (0,01)	25,8 (0,01)	0,65 ; 0,35
<b>[4]C-Py-Cbz</b>	6,5	5,6	6,0	1,4	<b>8,16</b> <b>(0,02)</b>	8,66 (0,02)	5,04 (0,02)	0,65 ; 0,35

Le dispositif a été fabriqué dans les mêmes conditions que la meilleure performance obtenue avec [4]C-Bu-Cbz (partie 2.3.2.2), c'est-à-dire avec une épaisseur d'EML de 20 nm et un taux de dopage d'émetteur de 20 %. Nous avons ensuite mesuré les performances de [4]C-Py-Cbz et l'EQE<sub>max</sub> est mesurée à 8,2 %. Les performances sont donc très inférieures à [4]C-Bu-Cbz (17,0 %). Le nano-anneau avec la pyridine semble favoriser les interactions π-π en comparaison avec le nano-anneau avec la chaîne butyle. Cette différence d'organisation et les moins bonnes propriétés de transports en OFET semblent à première vue une des raisons de la chute de l'EQE<sub>max</sub>.

### 3.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'impact du substituant sur les nano-anneaux de carbazoles à quatre unités. Nous avons comparé trois groupements aromatiques à six carbones : le phényle (électrodonneur), la pyridine (faible électroattracteur) et la pyrimidine (fort électroattracteur). Ces trois molécules ont également été comparées à [4]C-Bu-Cbz qui possède une chaîne butyle.

Les synthèses des nano-anneaux ont été optimisées afin d'obtenir des rendements élevés supérieurs à 50% pour [4]C-Bu-Cbz, [4]C-Py-Cbz et [4]C-Pm-Cbz. Cependant, pour [4]C-Ph-Cbz, un problème de solubilité et des difficultés lors de la purification ont nui au rendement de réaction. L'étude des RMN <sup>1</sup>H montre l'impact du substituant sur les protons du carbazole qui sont de plus en plus déblindés en augmentant le caractère électroattracteur du substituant.

Ensuite, à partir des structures cristallographiques, nous avons déterminé les paramètres structuraux. Les angles de déplacement moyen ω et de torsion moyen θ ont permis de comprendre l'évolution des orbitales frontières obtenues par électrochimie. Nous avons vu que les paramètres structuraux pouvaient prendre le pas, dans certains cas, sur les paramètres électroniques tels que les niveaux HOMO et LUMO.

Les études photophysiques ont montré un faible impact du substituant en solution contrairement à l'état solide où les différents empilements en fonction des molécules impactent directement les spectres d'absorption et d'émission. Les rendements quantiques sont aux alentours de 0,20 en solution et 0,12 à l'état solide pour les quatre composés. Des études solvatochromes ont montré qu'il n'y avait aucun ICT dans **[4]C-Py-Cbz** et un léger ICT dans **[4]C-Pm-Cbz**. Nous avons donc essayé de former des pyridiniums à la place des pyridines via une méthylation, mais la liaison N-H entre l'azote de la pyridine et l'hydrogène en *alpha* de l'atome d'azote du carbazole empêche la formation des pyridiniums. Un nouvel essai a été réalisé avec la protonation des unités pyridines et une absence totale de la fluorescence avec une localisation de la LUMO sur les pyridiniums a été observée synonyme d'un fort ICT.

Enfin, ces molécules ont été incorporées dans des dispositifs pour l'EO. Les mesures de transports de charges dans les OFETs ont montré une diminution des performances pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. Cependant, nous avons pu remarquer que très peu de défauts étaient présents dans les matériaux, ce qui est très prometteur. Enfin, **[4]C-Py-Cbz** a été incorporé dans une PhOLED rouge dans les mêmes conditions que **[4]C-Bu-Cbz**, mais les performances sont moins élevées ( $EQE_{\max} = 8,2\%$ ) du fait de moins bonnes propriétés morphologiques et de transports de charges.

Dans cette étude l'objectif principal était de synthétiser des nano-anneaux donneur-accepteur et de démontrer l'existence d'un ICT à travers l'étude des propriétés photophysiques. Cependant, l'ajout de groupement électroattracteur sur le carbazole ne conduit pas à un fort ICT entre le donneur et l'accepteur. La LUMO étant localisée principalement sur les carbazoles formant le cycle, et ce malgré la présence de groupements électroattracteurs. En incorporant l'attracteur directement dans le nano-anneau et non en périphérie, nous pouvons espérer localiser la LUMO sur l'attracteur. C'est ce que nous allons présenter dans le prochain chapitre.

## 4 Références

1. L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874.
2. L. Sicard, F. Lucas, O. Jeannin, P. A. Bouit, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (27), 11066.
3. F. Lucas, N. McIntosh, E. Jacques, C. Lebreton, B. Heinrich, B. Donnio, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, J. Cornil, C. Poriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (23), 8804.
4. F. Lucas, L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (32), 7740.
5. J. C. Ribierre, T. Aoyama, T. Muto, Y. Imase, T. Wada, *Org. Elec.* **2008**, *9* (3), 396.
6. S. Wakim, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *Polym. Rev.* **2008**, *48* (3), 432.
7. J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26* (10), 761.
8. D. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, L. Zuppiroli, *Synth. Met.* **1996**, *80* (3), 271.
9. J. V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Prog. in Polym. Sci.* **2003**, *28* (9), 1297.
10. X. Liu, C.-Y. Chan, F. Mathevet, M. Mamada, Y. Tsuchiya, Y.-T. Lee, H. Nakanotani, S. Kobayashi, M. Shiochi, C. Adachi, *Small Sci.* **2021**, *1* (4), 2000057.
11. Y. Kuroda, Y. Sakamoto, T. Suzuki, E. Kayahara, S. Yamago, *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (8), 3356.
12. F. Lucas, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *J. Mat. Chem. C.* **2022**, *10* (37), 14000.
13. F. Lucas, C. Brouillac, N. McIntosh, S. Giannini, J. Rault-Berthelot, C. Lebreton, D. Beljonne, J. Cornil, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300934.
14. T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8354.
15. S. Chung, J.-H. Lee, J. Jeong, J.-J. Kim, Y. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (25), 253302.
16. T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *Front. Matter.* 2003.
17. H. Zhu, B. Shi, K. Chen, P. Wei, D. Xia, J. H. Mondal, F. Huang, *Org. Lett.* **2016**, *18* (19), 5054.
18. C. Poriel, C. Quinton, F. Lucas, J. Rault-Berthelot, Z. Q. Jiang, O. Jeannin, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2104980.
19. L. Sicard, C. Quinton, J.-D. Peltier, D. Tondelier, B. Geffroy, U. Biapo, R. Métivier, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7719.
20. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646.
21. H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (33), 6112.

22. R. Friederich, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126* (7), 1723.
23. T. Kawanishi, K. Ishida, E. Kayahara, S. Yamago, *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (4), 2082.
24. S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 757.
25. Z. Sun, P. Sarkar, T. Suenaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (43), 12800.
26. Q. Wang, F. Lucas, C. Quinton, Y. K. Qu, J. Rault-Berthelot, O. Jeannin, S. Y. Yang, F. C. Kong, S. Kumar, L. S. Liao, C. Poriel, Z. Q. Jiang, *Chem. Sci.* **2020**, *11* (19), 4887.
27. F. C. Kong, Y. L. Zhang, C. Quinton, N. McIntosh, S. Y. Yang, J. Rault-Berthelot, F. Lucas, C. Brouillac, O. Jeannin, J. Cornil, Z. Jiang, L. S. Liao, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (35), e202207204.
28. Y. Segawa, A. Fukazawa, S. Matsuura, H. Omachi, S. Yamaguchi, S. Irle, K. Itami, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5979.
29. E. R. Darzi, R. Jasti, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6401.
30. Gianni Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromol.* **2002**, *35* (6), 2122.
31. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556.
32. L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernandez-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, S. Tretiak, *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6539.
33. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441.
34. G. Heimel, M. Daghofer, J. Gierschner, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J.-L. Brédas, E. Zojer, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (5).
35. J. B. Lin, E. R. Darzi, R. Jasti, I. Yavuz, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (2), 952.
36. C. Poriel, C. Quinton, F. Lucas, J. Rault-Berthelot, Z.-Q. Jiang, O. Jeannin, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (43), 2104980.
37. M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **2000**, *62*, 10967.
38. F. Steiner, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112* (13), 137402.
39. Q. Wang, Q.-S. Tian, Y.-L. Zhang, X. Tang, L.-S. Liao, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (37), 11329.
40. A. J. Musser, J. Clark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2019**, *70*, 323.
41. Y.-K. Wang, Q. Sun, S.-F. Wu, Y. Yuan, Q. Li, Z.-Q. Jiang, M.-K. Fung, L.-S. Liao, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (43), 7929.
42. A. Köhler, H. Bässler, *Mater. Sci. Eng.* **2009**, *66* (4), 71.
43. Y. L. Chang, Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, Z. H. Lu, *Org. Electron.* **2012**, *13* (5), 925.
44. J. P. Duan, P. P. Sun, C. H. Cheng, *Adv. Mater.* **2003**, *15* (3), 224.
45. C. Zang, X. Peng, H. Wang, Z. Yu, L. Zhang, W. Xie, H. Zhao, *Org. Electron.* **2017**, *50*, 106.
46. C. Poriel, Y. Ferrand, S. Juillard, P. Le Maux, G. Simonneaux, *Tetrahedron* **2004**, *60* (1), 145.

47. E. Kayahara, L. Sun, H. Onishi, K. Suzuki, T. Fukushima, A. Sawada, H. Kaji, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18480.
48. G. Jiang, Q. Li, A. Lv, L. Liu, J. Gong, H. Ma, J. Wang, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (37), 13797.
49. E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fragala, F. H. Herbstein, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (25), 7748.
50. K. Matsui, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2012**, *14* (7), 1888.
51. E. R. Darzi, E. S. Hirst, C. D. Weber, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, R. Jasti, *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1* (6), 335.
52. J. M. Van Raden, E. R. Darzi, L. N. Zakharov, R. Jasti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (24), 5721.
53. S. Thiery, D. Tondelier, C. Declairieux, B. Geffroy, O. Jeannin, R. Métivier, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790.



## Chapitre 4

# Étude de nano-anneaux hybrides à base de carbazole

## Table des matières

1	Introduction.....	203
2	Nano-anneaux hybrides donneurs-accepteurs composés d'unités carbazole et fluorénone ....	204
2.1	Synthèse .....	204
2.2	Propriétés .....	206
2.2.1	Propriétés électrochimiques .....	206
2.2.2	Propriétés photophysiques .....	208
2.3	Conclusion .....	215
3	Nano-anneaux hybrides composés d'unités carbazole et fluorène.....	216
3.1	Synthèse .....	216
3.2	Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	218
3.3	Étude du mélange réactionnel .....	220
3.3.1	Réaction entre les deux complexes <b>4Pt-1F-1C-1F-1C</b> (rang 1).....	222
3.3.1	Réactions au rang 2 .....	224
3.4	Manipulations supplémentaires.....	230
3.5	Étude des propriétés des six nano-anneaux .....	232
3.5.1	Propriétés structurales .....	232
3.5.2	Propriétés électrochimiques .....	235
3.5.3	Propriétés photophysiques .....	238
3.6	Conclusion .....	245
4	Références.....	247

# 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons la poursuite de nos recherches sur les nano-anneaux donneur-accepteur (D/A). L'objectif est d'avoir des fragments donneurs et des fragments accepteurs au sein du même cycle et d'observer un transfert de charges (ICT) grâce à la dissymétrie du composé. Il est important de préciser que ces travaux sont non seulement novateurs par rapport au domaine (cf chapitre 2), mais qu'ils représentent également une toute nouvelle approche dans l'équipe, jamais développée avant cette thèse.

Pour réaliser ce type de molécule, nous nous sommes inspirés d'une publication de l'équipe d'Isobe parue en 2021 qui utilise une nouvelle voie de synthèse d'un complexe tétraplatine, pour des nano-anneaux avec deux unités différentes dans un même cycle.<sup>1</sup> Nous qualifierons ce type de nano-anneaux par « hybrides ». Les auteurs utilisent du diplatine-6-12-dihexylchrysène (**A**) et du dérivé stannique avec des thiophènes aux extrémités du chrysène (**B**). Contrairement à la méthode utilisée au chapitre précédent, la transmétallation se fait en deux étapes : i) transmétallation entre un équivalent de **A-Bpin** et deux équivalents de  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ , ii) transmétallation entre 1 équivalent de **A** et 1 équivalent de **B**. Cela conduit à un intermédiaire tétraplatine incorporant quatre unités de deux natures différentes, les deux unités de même nature se retrouvant face à face. Ensuite, comme décrit au chapitre précédent, une élimination réductrice est nécessaire pour former deux nano-anneaux obtenus en mélange racémique (50 % de chaque composé) nommé : **t-[4]CC** (Schéma 9).

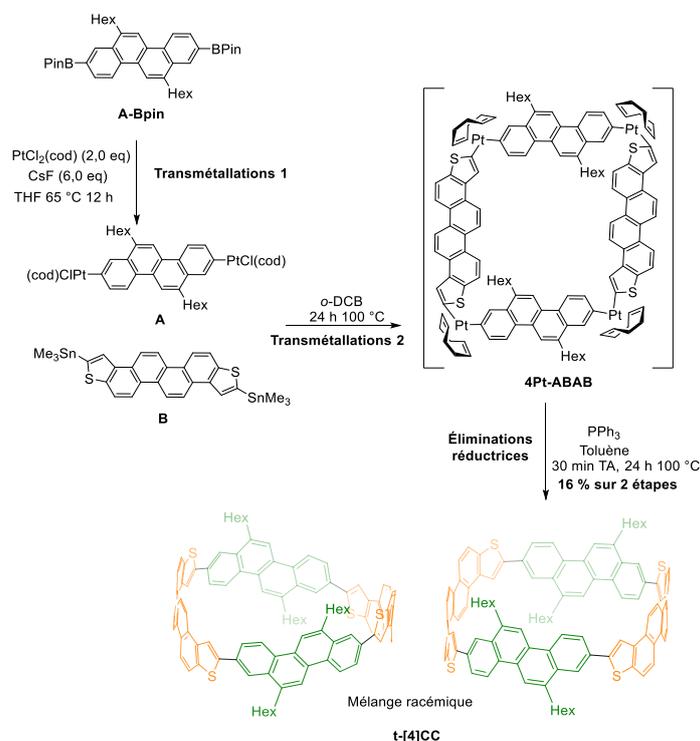


Schéma 9 Voie de synthèse des nano-anneaux **t-[4]CC**.<sup>1</sup>

Dans ce chapitre, nous allons présenter deux nano-anneaux hybrides. Pour les deux systèmes, nous avons gardé l'unité carbazole, riche en électrons, bien connue dans notre équipe. Nous avons ensuite utilisé, dans un premier temps, comme unité pauvre en électrons, la fluorénone. Cette unité est un très bon accepteur et a l'avantage d'avoir la même taille que le carbazole, ce qui peut faciliter la synthèse. L'association de ces deux fragments donne le nano-anneau ciblé : **[4]C-1Cbz-1FO-1Cbz-1FO** (Figure 135, gauche).

## 2 Nano-anneaux hybrides donneurs-accepteurs composés d'unités carbazole et fluorénone

Dans cette première partie, nous avons étudié un nano-anneau hybride composé d'unités riches en électrons, le carbazole, et d'unités pauvres en électrons, la fluorénone. Nous verrons en détail la synthèse de ce composé. Nous comparerons ce nano-anneau à celui composé de quatre unités carbazole **[4]C-Bu-Cbz** vu précédemment (Figure 135, droite). Nous verrons l'impact de l'unité fluorénone et la disymétrisation dans le cycle sur les propriétés électrochimiques et photophysiques. Puis nous étudierons le potentiel ICT dans ce nano-anneau D/A.

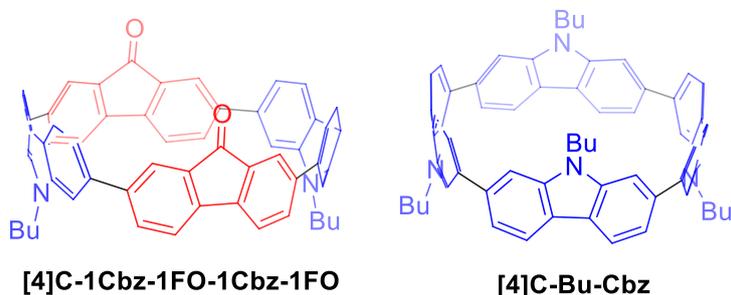


Figure 135 Structures des nano-anneaux **[4]C-1Cbz-1FO-1Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz**.

### 2.1 Synthèse

La synthèse de **[4]C-Bu-Cbz** a déjà été présentée dans le chapitre précédent. Pour **[4]C-1Cbz-1FO-1Cbz-1FO**, nous nous sommes inspirés de la publication de l'équipe d'Isobe.<sup>1</sup> Il faut, d'un côté, un dérivé diplatine et de l'autre côté un dérivé distannique. Comme dans le précédent chapitre, à la place d'utiliser un dérivé stannique, nous utilisons un dérivé boronique ester, moins toxique et avec lequel nous avons déjà observé de très bons rendements.

Premièrement, la synthèse de la fluorénone diborée **13** se fait en une étape. La 2,7-dibromofluorénone est commerciale. Ensuite 2,2 équivalents de bispinacolatodiboron, 6 équivalents de potassium acétate et 10 % de Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> ont été ajoutés dans du 1,4-dioxane à 80 °C

pour former **13** avec un rendement de 53 %. Deuxièmement, nous avons réalisé en parallèle la synthèse du carbazole diplatine **14**. À partir de **2** (synthèse décrite en partie 2.1.3.1 du chapitre 3), 2,2 équivalents de Pt(cod)Cl<sub>2</sub> et 6 équivalents de CsF sont mélangés dans du 1,2-dichloroéthane pendant 24 h à 70 °C pour former le composé **14** avec un bon rendement de 83 % (Schéma 10).

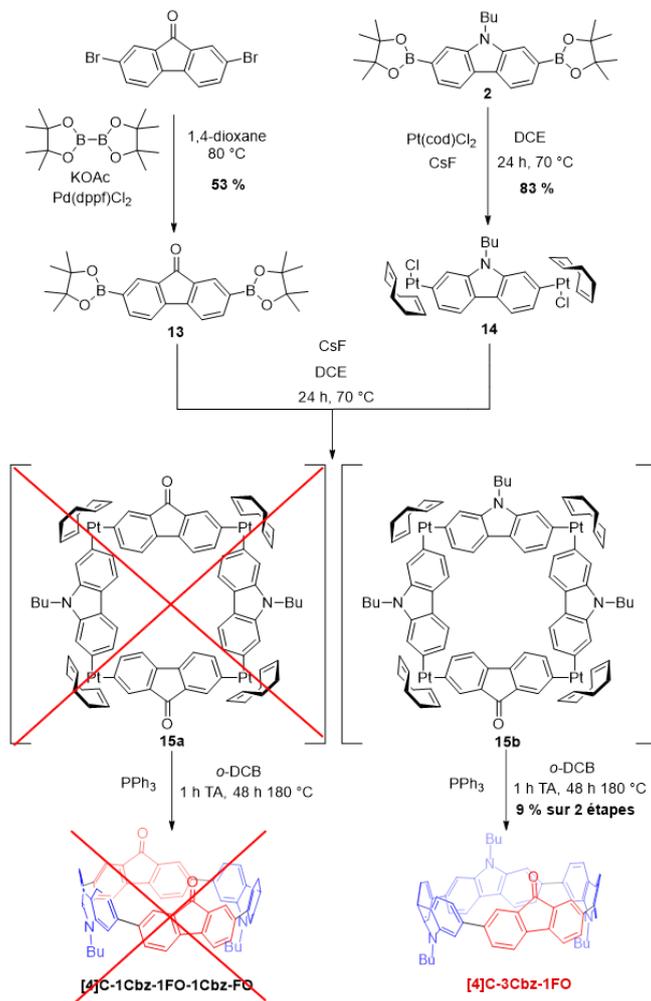


Schéma 10 Voie de synthèse de **[4]C-3Cbz-1FO**.

Pour la formation du nano-anneau, deux étapes sont nécessaires, la première est l'étape de transmétallation entre **13** et **14** en quantité stœchiométrique et de 6 équivalents de CsF dans du 1,2-dichloroéthane à 70 °C. L'intermédiaire tétraplatine (**15a-b**), non isolé, est formé puis vient l'étape d'éliminations réductrices où 15 équivalents de triphénylphosphine sont ajoutés au brut réactionnel ainsi que du solvant 1,2-dichlorobenzène. La réaction est mise sous agitation à température ambiante pendant 1 heure puis à 180 °C pendant 48 heures. Une fois que la réaction est terminée, le solvant est retiré sous vide puis le brut est redissous dans du dichlorométhane et filtré sur Celite<sup>®</sup> pour enlever le maximum d'impuretés métalliques. La solution récupérée est ensuite lavée à l'eau trois fois puis séchée sur du sulfate de sodium. Enfin, deux colonnes chromatographiques sur silice sont nécessaires ainsi qu'une purification sur colonne d'exclusion stérique.

Cependant, le produit souhaité, **[4]C-1Cbz-1FO-1Cbz-FO**, n'a malheureusement pas été obtenu. Nous avons isolé seulement le nano-anneau avec trois unités carbazole et une fluorénone, nommé **[4]C-3Cbz-1FO** avec 9 % de rendement. Ce nano-anneau isolé, non souhaité au départ, montre qu'il y a un mélange inattendu lors des étapes de formation du cycle. Sans aller plus loin dans un premier temps, nous nous concentrerons donc seulement, dans la suite de cette partie, sur les propriétés de **[4]C-3Cbz-1FO** que nous comparerons à **[4]C-Bu-Cbz** pour montrer l'impact de la fluorénone dans le cycle. Une étude approfondie de cette réaction sera présentée dans la partie suivante (3.3).

## 2.2 Propriétés

### 2.2.1 Propriétés électrochimiques

Nous avons commencé par mesurer les propriétés électrochimiques de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz**. Les CVs en oxydation dans le dichlorométhane et en réduction dans le DMF sont représentés sur la Figure 136 et les valeurs sont résumées sur le Tableau 32.

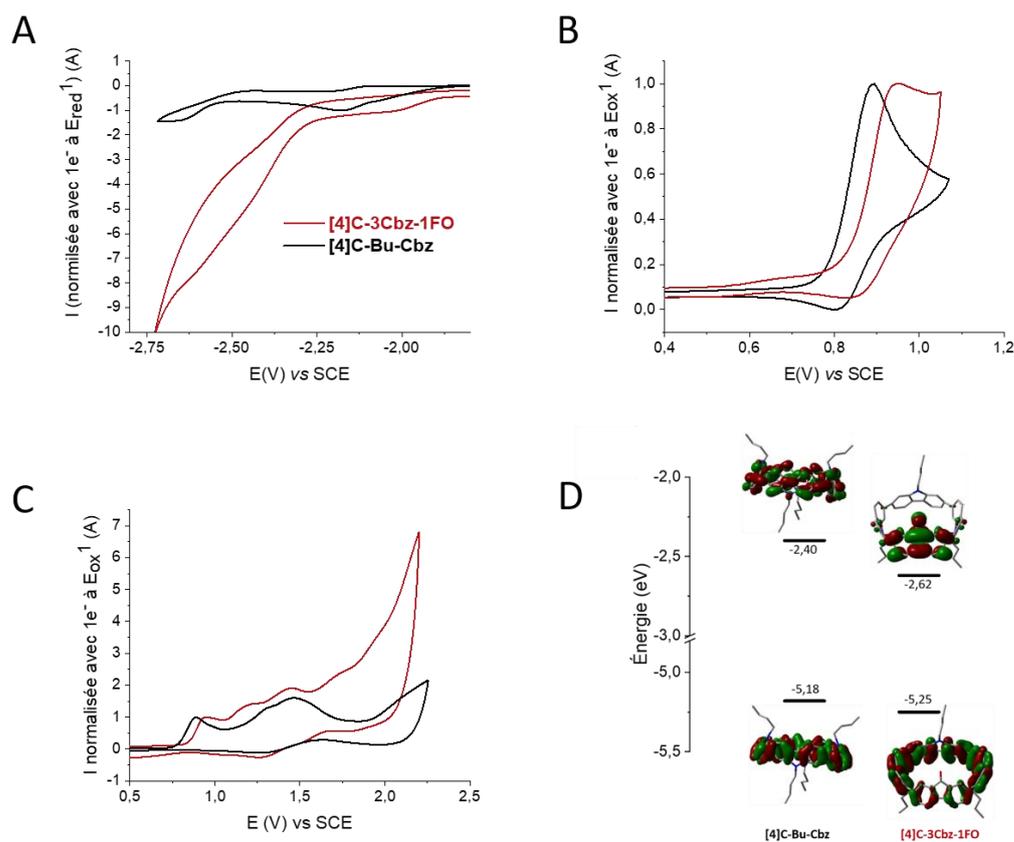


Figure 136 CVs normalisées de **[4]C-Bu-Cbz** (lignes noires) et **[4]C-3Cbz-1FO** (lignes rouges). A. Réduction dans le DMF + 0,1 M  $Bu_4NPF_6$ . B. Oxydation dans le DCM + 0,1 M  $Bu_4NPF_6$ . Vitesse de balayage de  $100\text{ mV s}^{-1}$ , disque de platine (diamètre 1 mm) en électrode de travail, première vague seulement. C. Oxydation dans le DCM + 0,1 M  $Bu_4NPF_6$ . D. Représentation des orbitales HOMO et LUMO des deux molécules (B3LYP/6-31++G(d,p) avec une isovaleure de 0,02).

Tableau 32 Résumé des propriétés électrochimiques de [4]C-3Cbz-1FO et [4]C-Bu-Cbz.

	[4]C-Bu-Cbz	[4]C-3Cbz-1FO
<i>Électrochimie</i>		
$E^{\text{ox}}$ (V) <sup>a</sup>	0,89; 1,33*; 1,47; >1,80	0,95, 1,19, 1,45
$E^{\text{red}}$ (V) <sup>b</sup>	-2,23; -2,70	-2,00*, -2,47
HOMO (eV) <sup>c</sup>	- 5,18	-5,25
LUMO (eV) <sup>c</sup>	- 2,40	-2,62
$\Delta E_{\text{EL}}$ (eV) <sup>d</sup>	2,78	2,63
<i>Théorique (B3LYP/6-311+G(d,p))</i>		
HOMO <sub>théo</sub> (eV)	-5,18	-5,32
LUMO <sub>théo</sub> (eV)	-1,76	-2,65
$\Delta E_{\text{ELthéo}}$ (eV) <sup>d,e</sup>	3,42	2,67

- a. dans le DCM ; b. dans le DMF ; c. à partir des données électrochimiques d.  $\Delta E_{\text{el}} = |\text{HOMO-LUMO}|$  ;  
\* épaulement

#### 2.2.1.1 Étude en réduction

En cathodique, les CVs enregistrés entre -1,5 et -3,0 V, présentés Figure 136A, montrent des processus de réduction différents pour les deux composés. Pour [4]C-Bu-Cbz, nous observons deux vagues de réduction avec des maxima à -2,23 et -2,70 V. Pour [4]C-3Cbz-FO, les CVs montrent deux vagues de réduction avec des maxima à -2,00 et -2,47 V. L'effet électronique de la fluorénone induit une réduction plus facile avec un décalage du pic de la première réduction de +0,23 V entre [4]C-Bu-Cbz et [4]C-3Cbz-FO. Les LUMO sont respectivement de -2,40 eV et -2,62 eV pour [4]C-Bu-Cbz et [4]C-3Cbz-FO. Cet écart montre l'impact de l'unité pauvre en électrons sur la LUMO. En effet, d'après la TDDFT, la LUMO est localisée sur tout le cycle pour [4]C-Bu-Cbz alors qu'elle est localisée seulement sur la fluorénone pour [4]C-3Cbz-FO. Il y a donc un fort effet électronique qui stabilise la LUMO. Nous obtenons la même tendance avec les calculs théoriques avec un écart beaucoup plus important. En effet, les niveaux LUMO théoriques sont respectivement à -1,76 et -2,65 eV pour [4]C-Bu-Cbz et [4]C-3Cbz-FO (Tableau 32).

#### 2.2.1.2 Étude en oxydation

Les CVs enregistrés entre 0,0 et 2,5 V (Figure 136B) montrent aussi des comportements anodiques différents pour les deux molécules. Pour [4]C-Bu-Cbz, plusieurs oxydations successives sont observées avec des maxima (ou des épaulements) à 0,89, 1,3, 1,47 et au-delà de 1,80 V. La première vague d'oxydation est irréversible et est rapidement effacée au profit d'une vague qui croît à plus haut potentiel. Cette irréversibilité observée indique que le radical-cation formé lors de la première

oxydation n'est pas stable et des polymères se forment grâce aux positions réactives 3 et 6 des carbazoles.<sup>2</sup> Pour **[4]C-3Cbz-FO**, les vagues d'oxydation sont à 0,95, 1,19 et 1,45 V. La première vague est irréversible et le processus de polymérisation intervient dès la première vague. Nous observons aussi un décalage du pic d'oxydation de +0,06 V entre **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-FO** dû à l'effet électronique de la fluorénone qui appauvrit les carbazoles et les rend plus difficilement oxydables.

Les niveaux HOMO de chaque molécule ont ensuite pu être déterminés. Ils sont respectivement évalués à -5,18 et -5,25 eV pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-FO**. D'après la TD-DFT, la HOMO est localisée sur tout le cycle pour **[4]C-Bu-Cbz** et sur tout le cycle avec une contribution plus importante sur les carbazoles pour **[4]C-3Cbz-FO**. L'effet électronique de la fluorénone est donc encore important et stabilise la HOMO. Nous obtenons la même tendance avec les calculs théoriques, les niveaux HOMO sont respectivement à -5,18 et -5,32 eV pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-FO** (Tableau 32).

Pour conclure, le fort effet électroattracteur de la fluorénone entraîne une dissymétrie dans le nano-anneau qui induit une stabilisation de la HOMO et une forte stabilisation de la LUMO.

### 2.2.2 Propriétés photophysiques

Tableau 33 Résumé des propriétés photophysiques en solution et à l'état solide.

	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	<b>[4]C-3Cbz-1FO</b>
<i>Cyclohexane</i>		
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	257, 293, 337	266, 288, 340
$\lambda_{\text{em sol}}$ (nm) <sup>a</sup>	483	549
$RQ_f$ <sup>b</sup>	0,20	0,26
$\tau_s$ (à $\lambda_{\text{em sol}}$ ) (ns)	6,2 (483)	9,0 (549)
$k_r$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,031	0,029
$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,130	0,082
<i>À l'état solide</i>		
$\lambda_{\text{abs film}}$ (nm)	268, 294, 346	272, 295, 352
$\lambda_{\text{em film}}$ (nm) <sup>a</sup>	518	589
$RQ_{\text{film}}$ <sup>d</sup>	0,13	<0,01

- a.  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm pour **[4]C-Bu-Cbz** et 400 nm pour **[4]C-3Cbz-1FO**; b. déterminé avec le sulfate de quinine dans 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme référence; c.  $k_r = RQ_f/\tau_s$  et  $k_{nr} = (1/\tau_s) * (1 - RQ_f)$ ; d. Film préparé à partir d'une solution à 1mg/mL dans du THF; e. mesuré dans une sphère d'intégration (**[4]C-Bu-Cbz** utilisé comme référence).

Dans cette partie, nous avons tracé les spectres d'absorption (Figure 137) et d'émission (Figure 139) en solution et à l'état solide de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz**, puis mesuré leurs rendements quantiques et temps de vie de fluorescence. Le récapitulatif des propriétés spectroscopiques est rapporté sur le Tableau 33. Enfin, nous avons réalisé une étude en fonction de la polarité du solvant afin de démontrer l'ICT dans **[4]C-3Cbz-1FO**.

### 2.2.2.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption en solution de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été réalisés dans le cyclohexane. Les films minces ont été réalisés par spin-coating à partir d'une solution à 1 mg/mL dans le THF (Figure 137). Nous allons comparer, dans cette étude, l'impact de la fluorénone sur les spectres d'absorption. Pour cela, nous regarderons de plus près la queue de bande et la bande d'absorption principale vers 340 nm. Puis, nous comparerons l'effet des interactions intermoléculaires sur les spectres en phase solide.

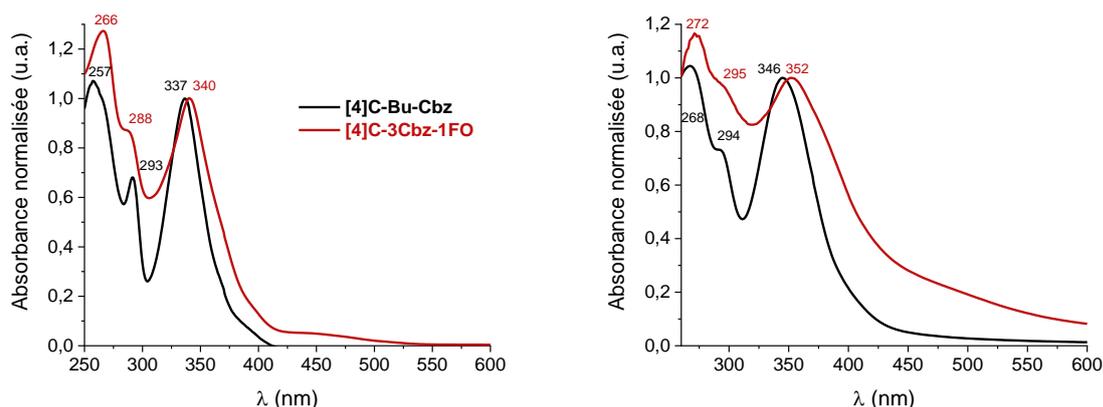


Figure 137 Spectres d'absorption dans le cyclohexane (gauche) et à l'état solide (droite) de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz**.

#### (i) Analyse de la queue de bande

Les deux nano-anneaux présentent une queue de bande. Pour **[4]C-Bu-Cbz**, elle se trouve entre 375 et 425 nm et correspond à une transition HOMO→LUMO interdite par la symétrie, à la lumière des calculs TD-DFT, modélisée à 430 nm ( $f = 0,000$ , Figure 138, transitions rouges), mais visible grâce à l'agitation thermique.<sup>3</sup> Pour **[4]C-3Cbz-1FO**, la différence sur la queue de bande est très importante. En effet, elle commence à 425 nm et se termine à 525 nm montrant le fort impact de la fluorénone sur le spectre d'absorption (Figure 137). D'après la TD-DFT, cette bande correspond à deux transitions depuis la HOMO et l'orbitale H-4, toutes les deux localisées sur les phényles non pontés, vers la LUMO, localisée sur la fluorénone uniquement (Figure 138, transition jaune). Ces transitions correspondent au transfert de charges entre les carbazoles et la fluorénone.

## (ii) Analyse de la bande principale vers 340 nm

La bande principale se trouve à 337 nm et 340 nm respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO**. Il y a seulement un décalage de 3 nm sur la bande principale entre les deux composés. Cette bande correspond d'après la TD-DFT à des transitions modélisées entre 340 et 362 nm avec des transitions (de H-6, H-5, H-2 et H-1 à la LUMO puis de la HOMO à L+1 et L+2) localisées sur le corps cyclocarbazole pour **[4]C-Bu-Cbz** et à des transitions modélisées entre 338 et 360 nm avec des transitions n'impliquant pas la LUMO, exclusivement localisée sur la fluorénone, pour **[4]C-3Cbz-1FO** (Figure 138). L'écart du maximum d'absorption est très faible, car les transitions se trouvent principalement sur le cycle et non localisées sur la fluorénone.

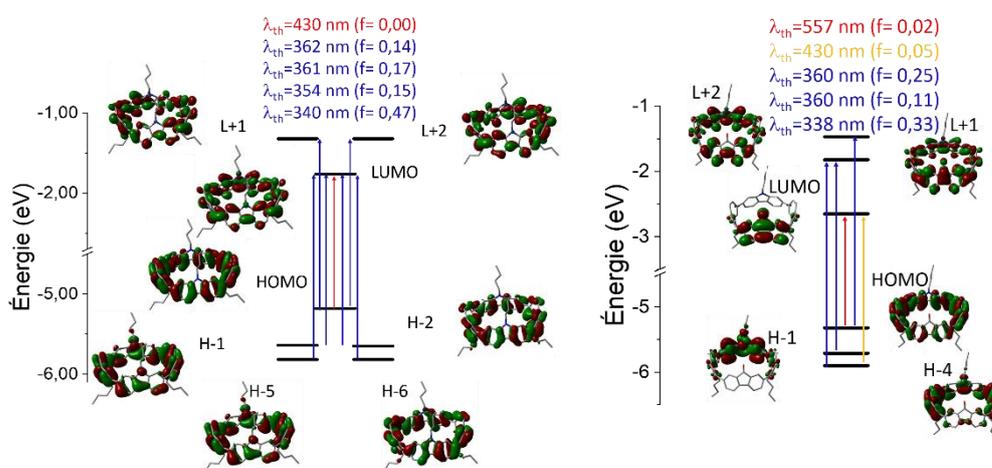


Figure 138 Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de **[4]C-Bu-Cbz** (gauche) et **[4]C-3Cbz-1FO** (droite), obtenus par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleure = 0,02).

## (iii) Analyse du spectre d'absorption à l'état solide

Pour les deux nano-anneaux, nous observons la même allure de spectre qu'en solution avec une bande à 346, 294 et 268 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** et à 352, 295 et 272 nm pour **[4]C-3Cbz-1FO**. Il y a un décalage bathochrome de la bande principale de la solution à l'état solide de 9 et 12 nm respectivement, due aux interactions intermoléculaires à l'état solide. Le décalage bathochrome et l'élargissement du spectre sont légèrement plus accentués pour **[4]C-3Cbz-1FO** montrant légèrement plus d'interactions à l'état solide avec la fluorénone.

Pour conclure, l'ajout de la fluorénone dans le cycle impacte très fortement la queue de bande du spectre d'absorption en solution due à l'ICT et très faiblement la bande principale. Nous observons ce même effet à l'état solide avec l'élargissement du spectre en plus synonyme d'interactions intermoléculaires.

## 2.2.2.2 Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission dans le cyclohexane et à l'état solide de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-Bu-Cbz** sont représentés sur la Figure 139 et les valeurs sont résumées dans le Tableau 33. Dans cette partie nous discuterons des différences sur les maxima d'émission en solution puis de l'ICT. En outre, nous commenterons l'allure des spectres et des maxima d'émission sur film et enfin, nous comparerons les rendements quantiques de fluorescence de chaque molécule.

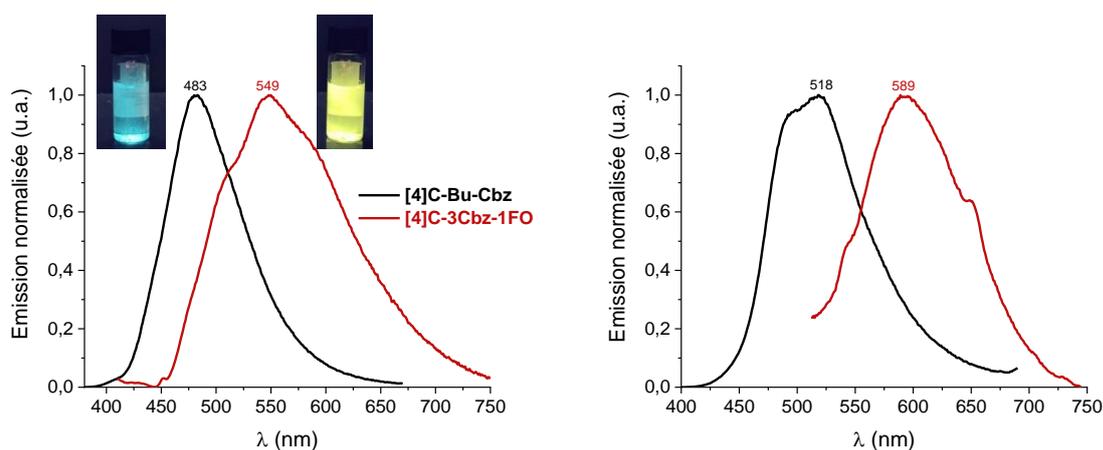


Figure 139 Spectres d'émission dans le cyclohexane (gauche) et à l'état solide (droite) de **[4]C-3Cbz-1FO** ( $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$ ) et **[4]C-Bu-Cbz** ( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ ).

## (i) Étude des spectres d'émission en solution

Les spectres d'émission dans le cyclohexane montrent des maxima d'émission à 483 nm pour **[4]C-Bu-Cbz** correspondant à une fluorescence bleue verte et à 549 nm pour **[4]C-3Cbz-1FO** correspondant à une fluorescence jaune (Figure 139). L'émission des nano-anneaux se fait un partir d'un état  $S_1'$  comme mentionné dans le chapitre précédent.<sup>4-5</sup> Cet état émissif  $S_1'$  est stabilisée par l'incorporation de la fluorénone, en accord avec un gap plus étroit pour **[4]C-3Cbz-1FO** par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. La fluorénone impacte donc très fortement l'émission avec une différence de 66 nm entre les deux nano-anneaux du fait de son fort caractère électroattracteur.

## (ii) Étude de l'ICT

Le carbazole étant un groupement donneur d'électrons et la fluorénone un groupement accepteur d'électrons, nous avons réalisé une étude pour évaluer l'ICT dans le nano-anneau. L'étude en fonction de la polarité du solvant de **[4]C-3Cbz-1FO** a été comparée à celle de **[4]C-Bu-Cbz** pour évaluer la différence d'ICT. Dans un premier temps, nous avons réalisé des spectres d'émission dans différents solvants : cyclohexane, acétate d'éthyle, chloroforme, dichlorométhane et acétonitrile (Figure 140). Immédiatement, nous pouvons voir le fort effet solvatochrome entre le cyclohexane et

l'acétonitrile pour **[4]C-3Cbz-1FO** avec un décalage bathochrome de 65 nm alors qu'il est seulement de 12 nm pour **[4]C-Bu-Cbz**.

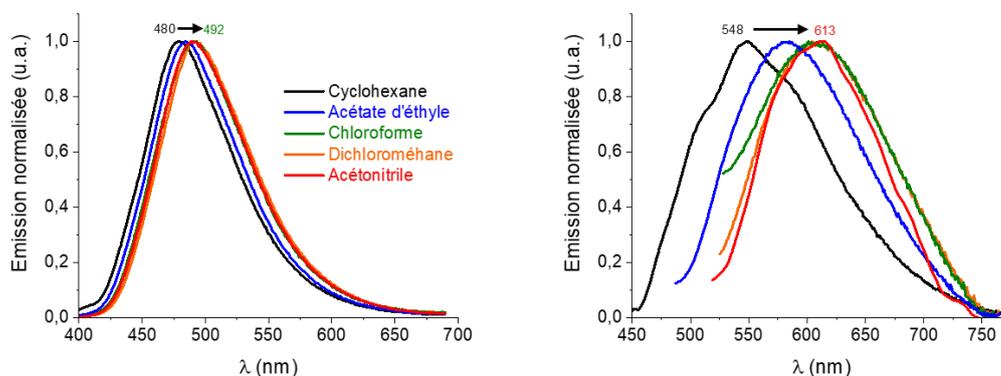


Figure 140 Spectres d'émission dans différents solvants de **[4]C-Bu-Cbz** (gauche) et **[4]C-3Cbz-1FO** (droite).

Nous avons ensuite appliqué deux modèles différents afin de caractériser cet ICT. Le premier est le modèle de Lippert-Mataga qui mesure la différence de moment dipolaire à l'état fondamental et au premier état excité ( $\Delta\mu$ ), vu dans le chapitre 1.<sup>6</sup>

Les  $\Delta\mu$  ont été évaluées à 5,3 D pour **[4]C-Bu-Cbz** et 10,9 D pour **[4]C-3Cbz-1FO**. Avec un moment dipolaire à l'état fondamental déterminé à partir des calculs DFT ( $\mu$ ) de 0,2 et 4,7 D respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO**, cela donne le moment dipolaire à l'état excité ( $\mu^*$ ) de 5,5 et 15,6 D respectivement pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO** (Tableau 34). Le fort effet solvatochrome et le haut  $\Delta\mu$  résultant de **[4]C-3Cbz-1FO** montrent le fort ICT dans le nano-anneau par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. Les valeurs obtenues par **[4]C-3Cbz-1FO** sont très proches des plus fortes différences de moment dipolaire rapportées dans la littérature où  $\Delta\mu$  est égal à 11,6 D avec un moment dipolaire à l'état excité ( $\mu^*$ ) de 15 D.<sup>7</sup>

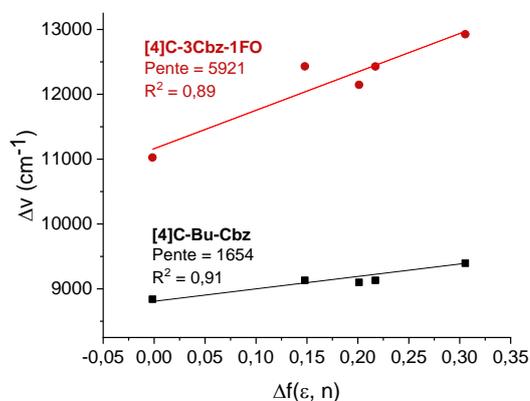


Figure 141 Déplacement de Stokes en fonction de  $\Delta f(\epsilon, n)$ .

Tableau 34 Résumé des paramètres déterminés à partir du modèle de Lippert-Mataga.

	Pente	$\mu$ (D)	$\mu^*$ (D)	$\Delta\mu$ (D)
<b>[4]C-3Cbz-1FO</b>	5921	4,7	15,6	10,9
<b>[4]C-Bu-Cbz</b>	1654	0,2	5,5	5,3

Nous avons ensuite appliqué le modèle  $E_T(30)$  expliqué dans le chapitre 2 (partie 3.2). Pour rappel chaque solvant utilisé à une constante de polarité de solvant de Reichardt appelée  $E_T(30)$ ,<sup>8-11</sup> plus la polarité du solvant est grande, plus l' $E_T(30)$  sera élevée. En traçant les maxima d'émission ou d'absorption en fonction de l' $E_T(30)$  de chaque solvant, nous obtenons une droite, caractéristique d'un ICT. Plus la pente est importante et plus l'ICT est important. C'est ce que nous avons fait pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO** et les courbes sont représentées sur la Figure 142. Dans un premier temps, nous ne pouvons voir aucune différence notable en absorption. En émission, la pente est bien plus importante pour **[4]C-3Cbz-1FO** (pente =  $-154 \text{ mol.cm}^{-1}.\text{kcal}^{-1}$ ) que **[4]C-Bu-Cbz** (pente =  $-40 \text{ mol.cm}^{-1}.\text{kcal}^{-1}$ ), ce qui confirme le plus fort ICT dans **[4]C-3Cbz-1FO**. Aucune valeur de pente n'est présente dans la littérature, mais nous avons extrapolé la pente du modèle  $E_T(30)$  de **S1c** de l'équipe de Sun<sup>12</sup> vu dans le chapitre 2 (partie 3.2, p113). Nous avons mesuré une pente de  $-125 \text{ mol.cm}^{-1}.\text{kcal}^{-1}$  pour **S1c**. **[4]C-3Cbz-1FO** possède donc un fort ICT par rapport à la seule mesure de la littérature.

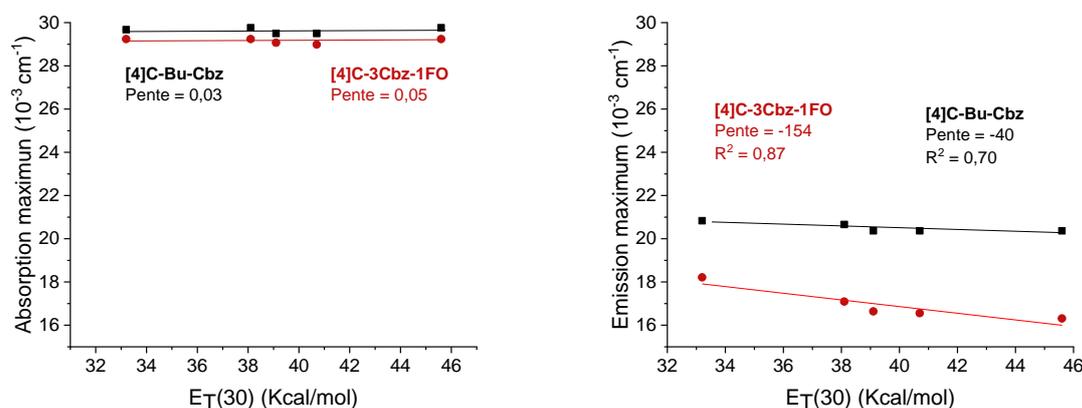


Figure 142 Dépendance de l'ICT en absorption maximum (gauche) et émission maximum (droite) de **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO** en fonction des paramètres de polarité de solvant de Reichardt ( $E_T(30)$ ).

Tableau 35 Résumé des propriétés nécessaires pour appliquer le modèle  $E_T(30)$  et Lippert-Mataga.

Solvant	$E_T(30)$ (Kcal/mol)	$\lambda_{abs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{em}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta f(\epsilon, n)$
<b>[4]C-Bu-Cbz</b>					
Cyclohexane	33,2	29674	20833	8840	-0,0016
Acétate d'éthyle	38,1	29762	20661	9100	0,2012
Chloroforme	39,1	29499	20367	9131	0,1480
Dichlorométhane	40,7	29499	20367	9131	0,2172
Acétonitrile	45,6	29762	20367	9395	0,3055
<b>[4]C-3Cbz-1FO</b>					
Cyclohexane	33,2	29240	18215	11024	-0,0016
Acétate d'éthyle	38,1	29240	17094	12146	0,2012
Chloroforme	39,1	29070	16639	12431	0,1480
Dichlorométhane	40,7	28986	16556	12429	0,2172
Acétonitrile	45,6	29240	16313	12926	0,3055

## (iii) Mesures des rendements quantiques et temps de vie de fluorescence

Les rendements quantiques ( $RQ_f$ ) sont respectivement mesurés à 0,20 et 0,26 pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO** (Tableau 33). Les temps de vie de fluorescence ont été mesurés dans le cyclohexane à  $\lambda_{em\ max}$ . Ils sont respectivement de 6,2 et 9,0 ns pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-3Cbz-1FO**. Aucune différence majeure n'est à signaler sur le  $RQ_f$  entre les deux nano-anneaux. La fluorénone n'impacte donc pas l'efficacité du fluorophore. Le temps de vie de fluorescence est, cependant, supérieur de 2,8 ns pour **[4]C-3Cbz-1FO**. Cette différence est due à une constante non radiative ( $k_{nr}$ ) plus basse pour **[4]C-3Cbz-1FO** (0,081 ns<sup>-1</sup>) par rapport à **[4]C-Bu-Cbz** (0,130 ns<sup>-1</sup>). Les constantes radiatives ( $k_r$ ) sont similaires pour les deux nano-anneaux (environ 0,030 ns<sup>-1</sup>).

Pour résumer, en solution, l'impact de la fluorénone est fort sur le maximum d'émission et le  $\Delta\mu$  et beaucoup plus faible sur le rendement quantique de fluorescence et sur les processus de désactivation.

## (iv) Spectres d'émission à l'état solide

Les spectres d'émission à l'état solide sont représentés sur la Figure 139, droite. Premièrement, pour **[4]C-Bu-Cbz**, le spectre d'émission est décalé de 38 nm vers le rouge (480 vs 518 nm) lorsque nous passons de la solution à l'état solide avec un épaulement présent à 495 nm. Cet épaulement correspond à la transition  $S_1'$  vers l'état fondamental et la bande à 518 nm peut être caractéristique d'une nouvelle transition énergétique à l'état solide dû probablement aux interactions intermoléculaires. Deuxièmement, pour **[4]C-3Cbz-1FO**, nous observons aussi un fort décalage vers le rouge de 40 nm avec une seule bande d'émission qui semble correspondre à l'émission de l'état  $S_1'$ . Dans les deux nano-anneaux, il y a donc des interactions intermoléculaires à l'état excité qui entraînent

un fort décalage du spectre d'émission vers le rouge. De plus, nous pouvons observer, de la solution à l'état solide, une très forte diminution du rendement quantique qui est inférieur à 0,01 pour **[4]C-3Cbz-1FO**, contrairement à **[4]C-Bu-Cbz** qui présente un rendement quantique à 0,13 (Tableau 33). Cette différence peut être due à des interactions intermoléculaires à l'état solide qui font diminuer nettement le rendement quantique de fluorescence. Ce type de comportement a déjà été rapporté dans la littérature.<sup>13</sup>

Pour conclure, nous venons de voir que l'impact de la fluorénone dans le nano-anneau induit un fort changement sur les propriétés d'émission avec un décalage vers le rouge en solution et à l'état solide. Si le rendement quantique en solution reste équivalent entre les deux nano-anneaux, ce n'est pas le cas à l'état solide puisque **[4]C-3Cbz-1FO** présente un rendement quantique presque nul. Enfin, nous avons pu démontrer le fort ICT dans **[4]C-3Cbz-1FO** par rapport à **[4]C-Bu-Cbz** grâce à l'étude solvatochrome et l'application des modèles de Lippert-Mataga et d' $E_T(30)$ .

### 2.3 Conclusion

Pour résumer, nous voulions synthétiser le nano-anneau **[4]C-1Cbz-1FO-1Cbz-1FO**. Cependant, nous avons observé une réactivité inattendue et un seul nano-anneau a été obtenu : **[4]C-3Cbz-1FO**. Les propriétés électrochimiques et photophysiques de ce composé ont ensuite été comparées à celles de **[4]C-Bu-Cbz**.

À partir des données électrochimiques, l'ajout de la fluorénone pauvre en électrons dans le cycle impacte très fortement le niveau LUMO avec une forte stabilisation et plus faiblement le niveau HOMO induisant un gap électronique plus étroit pour **[4]C-3Cbz-1FO** par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. En effet, la densité électronique de la LUMO est localisée uniquement sur la fluorénone et la HOMO principalement sur les carbazoles apportant de la dissymétrie dans le nano-anneau.

Les propriétés photophysiques ont ensuite été déterminées. L'ajout de la fluorénone induit un fort décalage bathochrome de 66 nm en émission par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**. Nous avons aussi étudié l'ICT et nous avons pu démontrer que l'effet solvatochrome est bien plus fort dans **[4]C-3Cbz-1FO** par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**, puis nous avons caractérisé cet ICT avec le modèle de Lippert-Mataga et d' $E_T(30)$  montrant une différence de polarité entre l'état excité et fondamental plus importante pour **[4]C-3Cbz-1FO**.

Nous venons donc de voir que **[4]C-3Cbz-1FO** est bien un nano-anneau D/A d'un nouveau type jamais publié dans la littérature. Il faudrait, pour aller plus loin, mesurer le transport de charge de ce composé cyclique pour voir si nous pouvons observer une mobilité de trous et d'électrons. De plus, au

vu de ces niveaux HOMO et LUMO et de ces propriétés photophysiques (faible  $RQ_f$ ), il serait aussi intéressant de pouvoir l'incorporer en tant que matrice hôte dans une PhOLED.

Cependant, nous ne maîtrisons pas encore assez ce type de synthèse et les rendements restent faibles, empêchant leur incorporation dans des dispositifs électroniques. Afin de mieux comprendre la synthèse et la réactivité inattendue observée, nous avons étudié un autre système : carbazole/fluorène que nous allons présenter dans la prochaine partie.

### 3 Nano-anneaux hybrides composés d'unités carbazole et fluorène

Dans cette partie, nous essayons de comprendre la réaction observée lors de la synthèse des nano-anneaux hybrides. Pour cela, nous avons utilisé deux fragments connus dans l'équipe : le carbazole et le fluorène.<sup>14-18</sup> L'avantage de ces deux biphényles pontés est la possibilité d'incorporer des chaînes alkyles qui facilitent la solubilité et les purifications des composés. À l'inverse, la fluorénone, utilisée dans la partie précédente, est beaucoup moins soluble que les deux autres fragments et peut aussi complexer le platine. Notons que nous n'avons jamais réussi à isoler un nano-anneau de fluorénone en utilisant l'approche tétraplatine avec le synthon fluorénone comme composé de départ. L'objectif principal de cette partie est de comprendre la réaction que nous avons observée dans la partie précédente. Pour cela, nous avons choisi de suivre le protocole décrit dans la partie précédente, s'inspirant des travaux de l'équipe d'Isobe.<sup>1</sup>

#### 3.1 Synthèse

La synthèse du nano-anneau **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** se fait à partir du dérivé diplatine carbazole **14** et du dérivé diboré fluorène **17**. La première étape est la synthèse du composé fluorène diboré **17**. Nous avons choisi d'incorporer des chaînes butyles sur le fluorène et le carbazole pour ne pas observer d'effet d'encombrement stérique entre les fragments dans le nano-anneau. Pour commencer, l'alkylation du fluorène se fait à partir du 2,7-dibromofluorène et du bromobutane en présence de NaOH, TBACl et TEBACl dans du DMSO à 100 °C pendant 17 heures. Le composé attendu **16** est obtenu avec un bon rendement de 88 %. Ensuite, la deuxième étape est la fonctionnalisation par des esters diboroniques obtenus via un échange halogène-lithium suivi d'une borylation pour donner **17** avec un rendement de 69 %. La synthèse du dérivé diplatine carbazole **14** a déjà été présentée dans la partie précédente (partie 2.1).

La formation du **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** se fait ensuite en deux étapes : les transmétaillations et les éliminations réductrices. Pour les transmétaillations, nous avons gardé les conditions utilisées pour

**[4]C-3Cbz-1FO** : les composés **14**, **17** et CsF dans du 1,2-dichloroéthane à 70 °C pendant 24 heures pour former l'intermédiaire tétraplatine non isolé. Pour les éliminations réductrices, 15 équivalents par rapport à **14** de triphénylphosphine sont ajoutés dans le brut réactionnel, préalablement séché puis du 1,2-dichlorobenzène est ajouté. La réaction est mise sous agitation à température ambiante pendant 1 heure puis à 180 °C pendant 48 heures. Après purification sur colonne chromatographie sur silice et colonne d'exclusion stérique, nous avons été capables d'isoler six nano-anneaux différents. Nous avons, en fait, réussi à isoler tous les nano-anneaux à quatre unités susceptibles d'être formés par cette synthèse. **[4]C-diBu-F** possède 4 unités fluorènes, **[4]C-3F-1Cbz** possède 3 unités fluorènes et une unité carbazole, **[4]C-2F-2Cbz** possède 2 unités carbazoles et 2 unités fluorènes qui se suivent, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** possède 2 unités carbazoles et 2 unités fluorènes alternées, **[4]C-1F-3Cbz** possède 3 unités carbazoles et 1 unité fluorène et **[4]C-Bu-Cbz** possède 4 unités carbazoles. Les rendements de chaque nano-anneau se situent entre 2 % et 7 % (Schéma 11). Ces résultats, bien qu'extrêmement intéressants, apparaissent totalement imprévisibles. Comment imaginer, au départ, que nous allions isoler le nano-anneau à 4 unités fluorènes ? Nous avons donc un fort mélange dans cette réaction que nous allons essayer de comprendre.

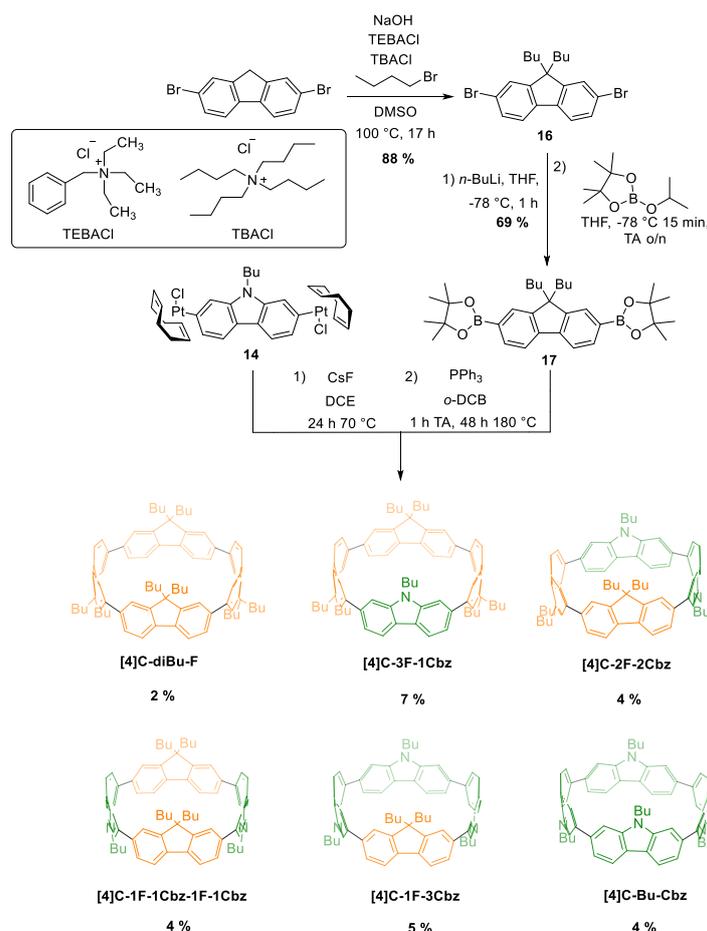


Schéma 11 Voie de synthèse des nano-anneaux hybrides carbazoles/fluorènes.

## 3.2 Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Tout d'abord, nous avons étudié les spectres RMN  $^1\text{H}$  des six nano-anneaux obtenus afin de s'assurer de leurs structures (Figure 143). Nous allons comparer les différences entre les nano-anneaux dans cette partie.

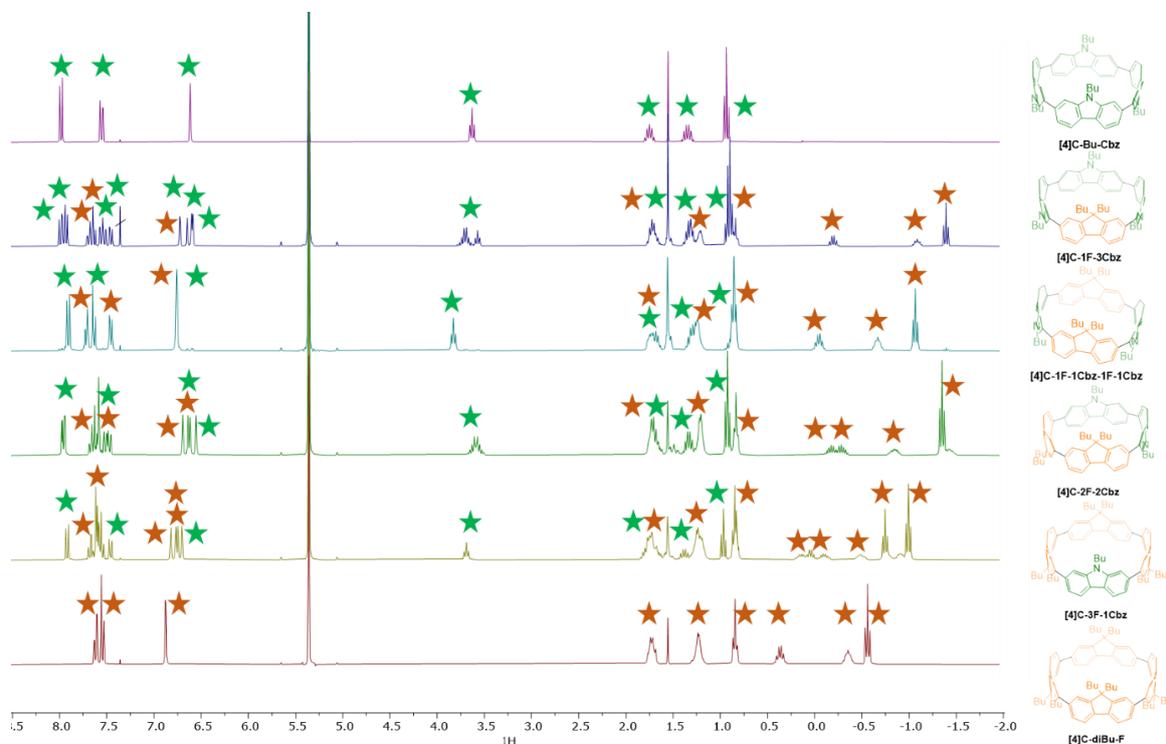


Figure 143 Spectres RMN  $^1\text{H}$  des six nano-anneaux hybrides. Les signaux appartenant à l'unité fluorène sont représentés par une étoile orange et ceux du carbazole par une étoile verte.

Nous avons, dans un premier temps, attribué, sur les spectres RMN  $^1\text{H}$ , tous les protons qui se trouvent sur les fluorènes (étoiles orange) et sur les carbazoles (étoiles vertes) (Figure 143). En commençant par regarder la zone aliphatique, les nano-anneaux possédant des unités fluorènes avec des chaînes alkyles ont la particularité d'avoir une chaîne orientée vers l'extérieur du cycle et l'autre chaîne orientée vers l'intérieur du cycle conférant à ces protons, un déplacement très particulier (fort blindage).<sup>15, 18</sup> En analysant le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **[4]C-diBu-F** (Figure 143, ligne rouge), les résonances visibles autour de -0,5 ppm correspondent aux  $\text{CH}_3$  et aux  $\text{CH}_2$  aux extrémités des chaînes butyles qui se trouvent dans le nano-anneau. En effet, le blindage de ces signaux est dû à la présence des chaînes dans le cycle du nano-anneau. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres travaux.<sup>15, 18</sup> Pour le carbazole, une seule chaîne butyle est présente, c'est pourquoi nous n'observons pas ce phénomène. Il est donc très facile d'observer, à partir des RMN  $^1\text{H}$ , la présence d'une unité fluorène dans un nano-anneau, car les protons en extrémité de chaînes résonnent dans la partie négative du spectre. Les signaux des extrémités des butyles des fluorènes des nano-anneaux **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz** résonnent entre 0,0 et -1,5 ppm où le triplet correspond au  $\text{CH}_3$

du bout de la chaîne butyle. Pour connaître le nombre d'unités carbazole dans chaque nano-anneau, il faut intégrer le premier CH<sub>2</sub> de la chaîne butyle proche de l'azote du carbazole dont le signal résonne entre 3,5 et 4,0 ppm. Le rapport des intégrations entre les signaux caractéristiques des carbazoles et des fluorènes permet de déterminer le nombre d'unités carbazole et fluorène dans le nano-anneau.

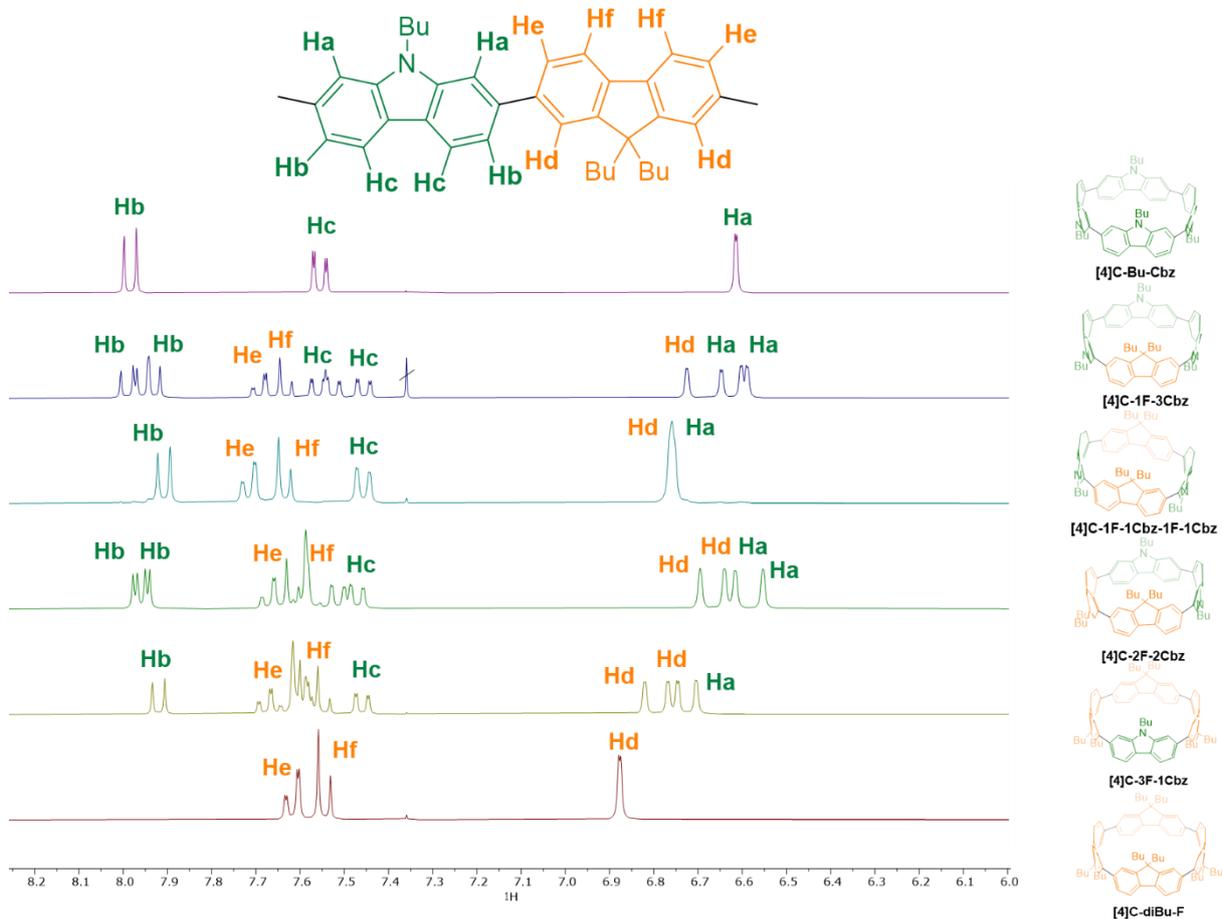


Figure 144 Zoom des spectres RMN <sup>1</sup>H des six nano-anneaux sur la partie aromatique entre 6,0 et 8,3 ppm.

**[4]C-diBu-F** et **[4]C-Bu-Cbz** sont hautement symétriques se traduisant dans la zone des protons aromatiques par seulement trois signaux où Ha résonne à 6,7 ppm, Hb à 8,0 ppm et Hc à 7,6 ppm pour **[4]C-Bu-Cbz** et Hd à 6,9 ppm, He à 7,6 ppm et Hf à 7,5 ppm pour **[4]C-diBu-F** (Figure 144). Pour les nano-anneaux hybrides, la symétrie est rompue. **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** est cependant plus symétrique que trois autres nano-anneaux **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz** induisant seulement six signaux dans la zone des aromatiques (Ha du carbazole et Hd du fluorène résonnent à 6,7 ppm (signaux confondus), Hc et Hb des carbazoles à 7,4 et 7,9 ppm respectivement et He et Hf des fluorènes à 7,6 et 7,7 ppm respectivement).

Pour les trois autres nano-anneaux **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz**, les protons n'ont plus le même environnement chimique et plusieurs signaux apparaissent. Pour **[4]C-3F-1Cbz**, les signaux correspondant au carbazole (Hb et Hc) résonnent à 7,4 et 7,9 ppm et les signaux correspondant

aux fluorènes (He et Hf) sont différents due à la dissymétrie. En effet, les signaux du fluorène en face du carbazole sont semblables aux signaux de **[4]C-diBu-F** avec un léger déblindage de 0,1 ppm alors que les signaux des fluorènes qui sont à côté du carbazole résonnent sous forme de multiplet où plusieurs doublets sont confondus entre 7,5 et 7,7 ppm. Les trois singulets Hd résonnent entre 6,7 et 6,9 ppm et le singulet Ha à 6,7 ppm. Pour **[4]C-1F-3Cbz**, les signaux appartenant au fragment fluorène (He et Hf) sont légèrement déblindés de 0,1 ppm par rapport aux signaux de **[4]C-diBu-F**. Pour les fragments carbazoles, les signaux du carbazole en face du fluorène résonnent à 7,4 et 8,0 ppm très proches des signaux de **[4]C-Bu-Cbz**. Pour les deux autres carbazoles, les deux doublets correspondants aux Hc des protons à côté du fluorène résonnent entre 7,5 et 7,6 ppm. Les deux signaux Hb résonnent entre 7,9 et 8,0 ppm. Les deux doublets des protons des carbazoles à côté de l'autre fragment carbazole résonne à entre 7,4 et 7,5 ppm pour Hc et à 7,9 ppm pour Hb. Les trois singulets Ha résonnent entre 6,6 et 6,7 ppm et le singulet Hd à 6,7 ppm.

Pour **[4]C-2F-2Cbz**, un premier singulet Ha à 6,5 ppm avec une intégration de 2 correspond aux protons qui ont comme environnement chimique le carbazole. Les deux singulets à 6,6 ppm correspondent aux protons Ha voyant un carbazole et un fluorène pour le plus déblindé et aux protons Hd voyant un carbazole et un fluorène pour le moins déblindé. Le dernier singulet Hd à 6,65 ppm appartient aux protons des fluorènes qui ont comme environnement chimique le fluorène. Pour les protons, Hb, Hc, He et Hf, nous observons un effet similaire.

Pour conclure, lors de cette étude RMN, nous avons pu attribuer chaque signal aux différents nano-anneaux composés de fluorènes et carbazoles. Des études 2D COSY nous ont permis de faire une assignation complète. Les chaînes du fluorène, à l'intérieur du nano-anneau, sont des marqueurs très efficaces pour identifier les différents nano-anneaux puisque les protons résonnent dans la partie négative du spectre RMN  $^1\text{H}$ .

### 3.3 Étude du mélange réactionnel

Les six nano-anneaux ont été obtenus et caractérisés. Cela représentait, en soi, déjà un réel succès. Cependant, nous avons décidé d'étudier plus en détail cette réaction afin de comprendre les paramètres qui la gouvernent.

Dans la littérature, il existe deux publications de l'équipe d'Osakada contenant l'observation de ce type de mélange sur des complexes de platine avec le ligand cyclooctadiène.<sup>19-20</sup> Les auteurs ont démontré que le mélange de produits est possible lorsque deux fragments différents sont substitués directement sur le complexe de platine (Figure 145). Ce phénomène est aussi possible lorsque deux fragments sont identiques, cependant, nous ne pouvons pas l'observer.

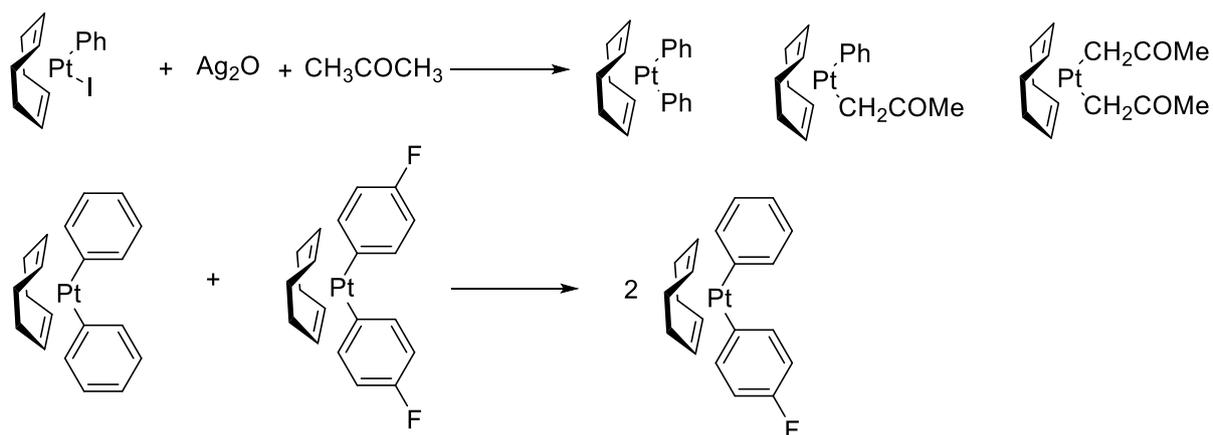


Figure 145 Exemples de réactions avec le Pt(cod) où le mélange de produits est observé.<sup>19-20</sup>

Osakada et son équipe ont aussi démontré que l'obtention de ce phénomène est plus favorable avec le ligand cyclooctadiène (cod) plutôt qu'avec d'autres ligands tels que dppe (1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) et tmeda (tétraméthyléthylènediamine) où ils n'ont pas observé de mélange. En effet, les auteurs expliquent que ce phénomène est dû à la localisation de la LUMO qui se trouve sur le platine et le ligand avec le cod alors que la LUMO se trouve uniquement sur le ligand avec dppe et tmeda (Figure 146). Cette localisation de la densité électronique sur le métal induirait la formation du mélange de produits lors des réactions.<sup>20</sup>

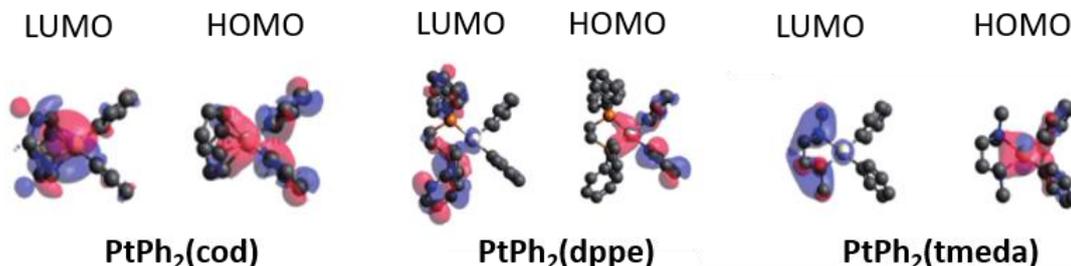


Figure 146 orbitales frontières de diarylplatinum complexes : HOMO et LUMO de (i) [PtPh<sub>2</sub>(cod)], (ii) [PtPh<sub>2</sub>(dppe)], and (iii) [PtPh<sub>2</sub>(tmeda)] (isovaleure: 0,025).<sup>20</sup>

Dans notre cas, nous avons aussi utilisé deux fragments différents (carbazole et fluorène) avec le ligand cod, rendant possible, si nous suivons ces travaux, l'obtention de mélange de produits. En effet, si nous obtenons les six nano-anneaux différents, c'est que les six complexes tétraplatine se sont formés dans un premier temps. Cependant, nous ne pouvons pas isoler ces complexes à cause de leur insolubilité. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude théorique sur les complexes de tétraplatine pour mieux comprendre ce phénomène.

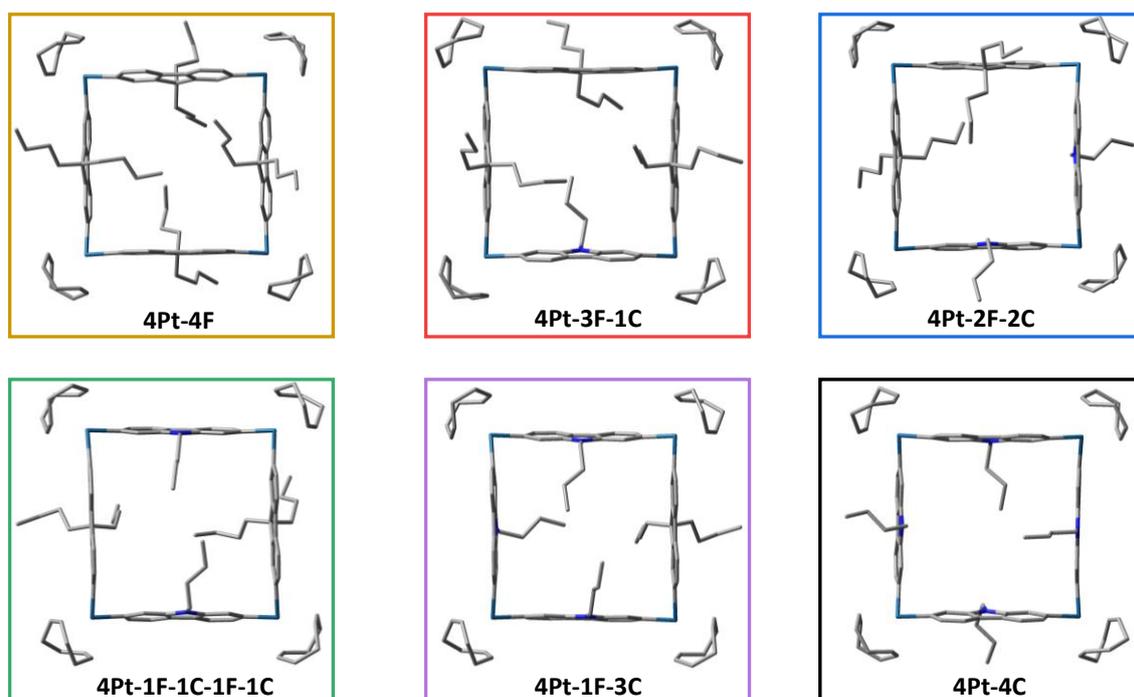


Figure 147 Structures optimisées des complexes de tétraplatines (DFT : B3LYP/6-31+g(d,p) (LANL2DZ pour les atomes de platine)). Dans les noms des molécules, Pt correspond à Platine, F à fluorène et C à carbazole et le chiffre au nombre d'unités présentes.

Nous avons, dans un premier temps, optimisé les géométries des six complexes de tétraplatine possibles qui sont représentées sur la Figure 147. Nous avons, à partir de ces structures, obtenu une énergie de stabilisation pour chaque complexe. L'énergie la plus basse est celle de **4Pt-4C**, pour plus de clarté nous l'avons mis à 0 kJ/mol. Puis, nous avons comparé la différence d'énergie de chaque complexe par rapport à **4Pt-4C** (Tableau 36). Nous pouvons remarquer que le complexe avec 2 carbazoles et 2 fluorènes en alterné (**4Pt-1F-1C-1F-1C**) n'est pas le plus stable. En effet, ce complexe est le produit attendu, mais n'est pas le plus stable thermodynamiquement.

Tableau 36 Déstabilisation des complexes tétraplatine par rapport à **4Pt-4C**.

	<b>4Pt-4F</b>	<b>4Pt-3F-1C</b>	<b>4Pt-2F-2C</b>	<b>4Pt-1F-1C-1F-1C</b>	<b>4Pt-1F-3C</b>	<b>4Pt-4C</b>
Déstabilisation par rapport à <b>4Pt-4C</b> (kJ/mol)	31,13	34,91	4,53	27,82	17,26	0,00

### 3.3.1 Réaction entre les deux complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** (rang 1)

Nous émettons l'hypothèse que le complexe **4Pt-1F-1C-1F-1C** se forme en premier dans la réaction au vu des conditions utilisées. Nous avons donc ensuite regardé ce que donne la réaction au rang 1, c'est-à-dire la réaction entre deux complexes de platines **4Pt-1F-1C-1F-1C** qui sont les premiers formés. Une réaction est possible : l'échange d'un carbazole et d'un fluorène pour former le complexe

**4Pt-3F-1C** qui possède 3 unités fluorènes et une unité carbazole et le complexe **4Pt-1F-3C** qui possède 3 unités carbazoles et une unité fluorène. D'après les calculs, cette réaction est possible thermodynamiquement car l'énergie de la réaction est négative (-3,48 kJ/mol). Pour calculer l'énergie de la réaction, nous soustrayons aux énergies de stabilisation des complexes produits **4Pt-1F-3C** (17,26 kJ/mol) et **4Pt-3F-1C** (34,91 kJ/mol)), celles des complexes réactifs **4Pt-1F-1C-1F-1C** (27,82 kJ/mol) et **4Pt-1F-1C-1F-1C** (27,82 kJ/mol). Si le total est négatif, c'est que la réaction est donc possible thermodynamiquement. Au rang 1, il apparaît donc possible de former thermodynamiquement les complexes **4Pt-3F-1C** et **4Pt-1F-3C**. Nous procéderons de la même manière pour les prochaines réactions entre complexes dans cette partie.

Nous avons ensuite regardé si cette réaction est possible d'après les recouvrements orbitaux. Dans la publication de l'équipe de Osakada, la mélange de produits apparaît quand la LUMO est localisée sur le platine et le cyclooctadiène (cod) et non seulement sur le ligand.<sup>20</sup> Dans notre cas, la LUMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C** est localisée principalement sur deux atomes de platine et le cod (Figure 148). Le fragment situé entre les deux atomes de platine impliqués dans la LUMO (ici un fluorène) est celui susceptible d'être échangé. La densité électronique de la HOMO se trouve quant-à-elle majoritairement sur les carbazoles. L'interaction entre la LUMO sur deux atomes de platine encadrant le fluorène et la HOMO sur le carbazole rend possible l'échange entre le carbazole et le fluorène pour former les complexes **4Pt-1F-3C** et **4Pt-3F-1C** (Figure 148).

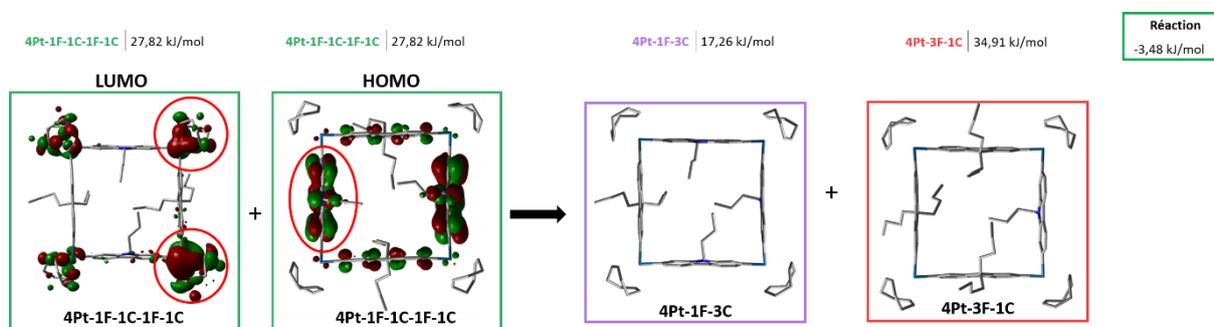


Figure 148 Réaction au rang 1 et interactions entre la HOMO et la LUMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C**.

Pour conclure, les calculs montrent que la réaction entre deux complexes de **4Pt-1F-1C-1F-1C** est possible d'un point de vue thermodynamique et orbitalaire. Cette réaction au rang 1 donne deux autres complexes tétraplatines **4Pt-1F-3C** et **4Pt-3F-1C**. Plusieurs réactions sont ensuite possibles entre les différents complexes et sont détaillées sur la Figure 149.

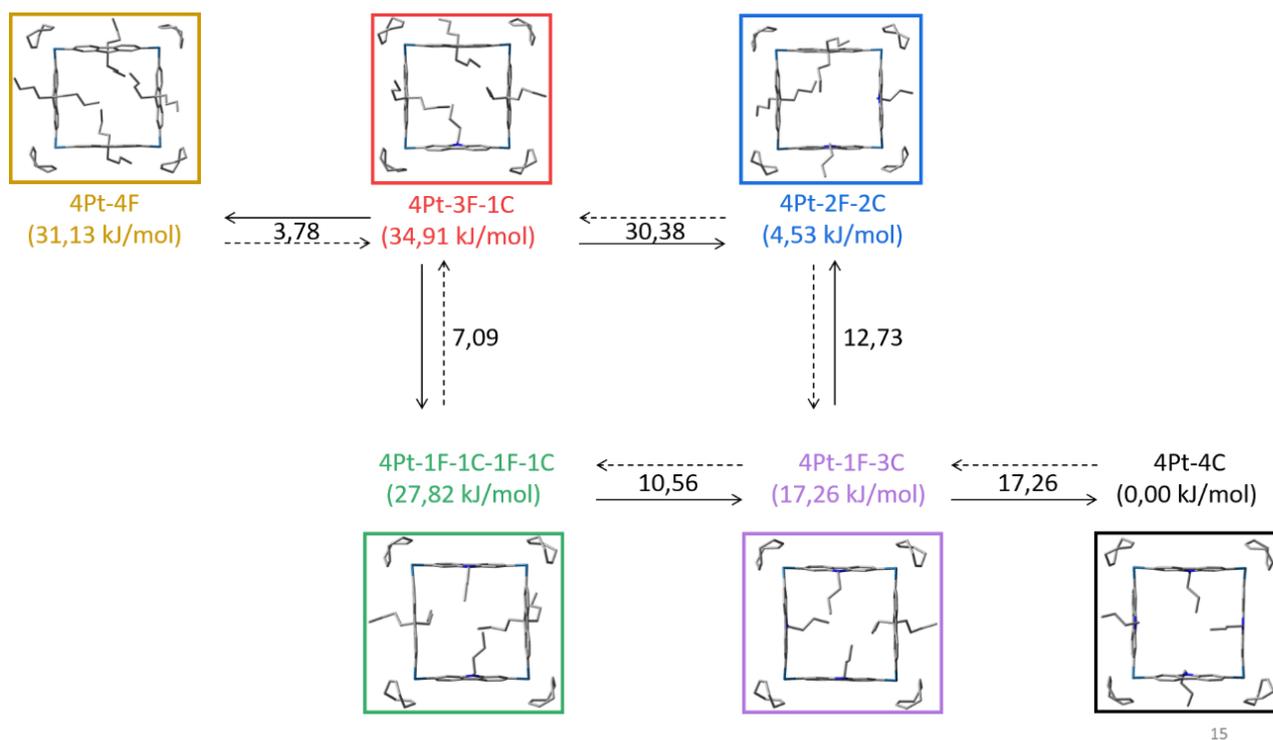


Figure 149 Différences d'énergie des complexes par rapport à 4Pt-4C.

### 3.3.1 Réactions au rang 2

Nous allons maintenant nous intéresser aux réactions possibles au rang 2 entre les trois complexes formés **4Pt-1F-1C-1F-1C**, **4Pt-1F-3C** et **4Pt-3F-1C** que nous allons détailler ci-dessous.

#### 3.3.1.1 Réactions entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-3F-1C**

Pour commencer, regardons la réaction entre le complexe **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-3F-1C** conduisant à **4Pt-1F-3C** et **4Pt-4F**. Cela revient à échanger un carbazole de **4Pt-3F-1C** par un fluorène de **4Pt-1F-1C-1F-1C** (Figure 150, réaction 1). Thermodynamiquement, cette réaction est favorisée (-14,35 kJ/mol). Au niveau orbitalaire, la réaction 1 est possible puisqu'une interaction entre la HOMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur la carbazole et la LUMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C** (atomes de platine encadrant un fluorène) conduirait aux deux complexes **4Pt-1F-3C** et **4Pt-4F**.

D'autre part, il est envisageable d'échanger un fluorène de **4Pt-3F-1C** avec un carbazole de **4Pt-1F-1C-1F-1C** pour former **4Pt-2F-2C** et **4Pt-3F-1C** (réaction 2). Cette réaction est aussi favorisée thermodynamiquement (-23,39 kJ/mol). Au niveau orbitalaire, la réaction 2 n'est pas possible orbitalairement. En effet, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C** et la LUMO de **4Pt-3F-1C** conduirait à l'échange d'un carbazole de **4Pt-1F-1C-1F-1C** avec le fluorène central de **4Pt-3F-1C** et donc

à la formation de **4Pt-3F-1C** et **4Pt-1F-1C-1F-1C** et non **4Pt-2F-2C** (Figure 150, réaction 2). Il n'est donc pas possible d'obtenir de cette manière **4Pt-2F-2C**.

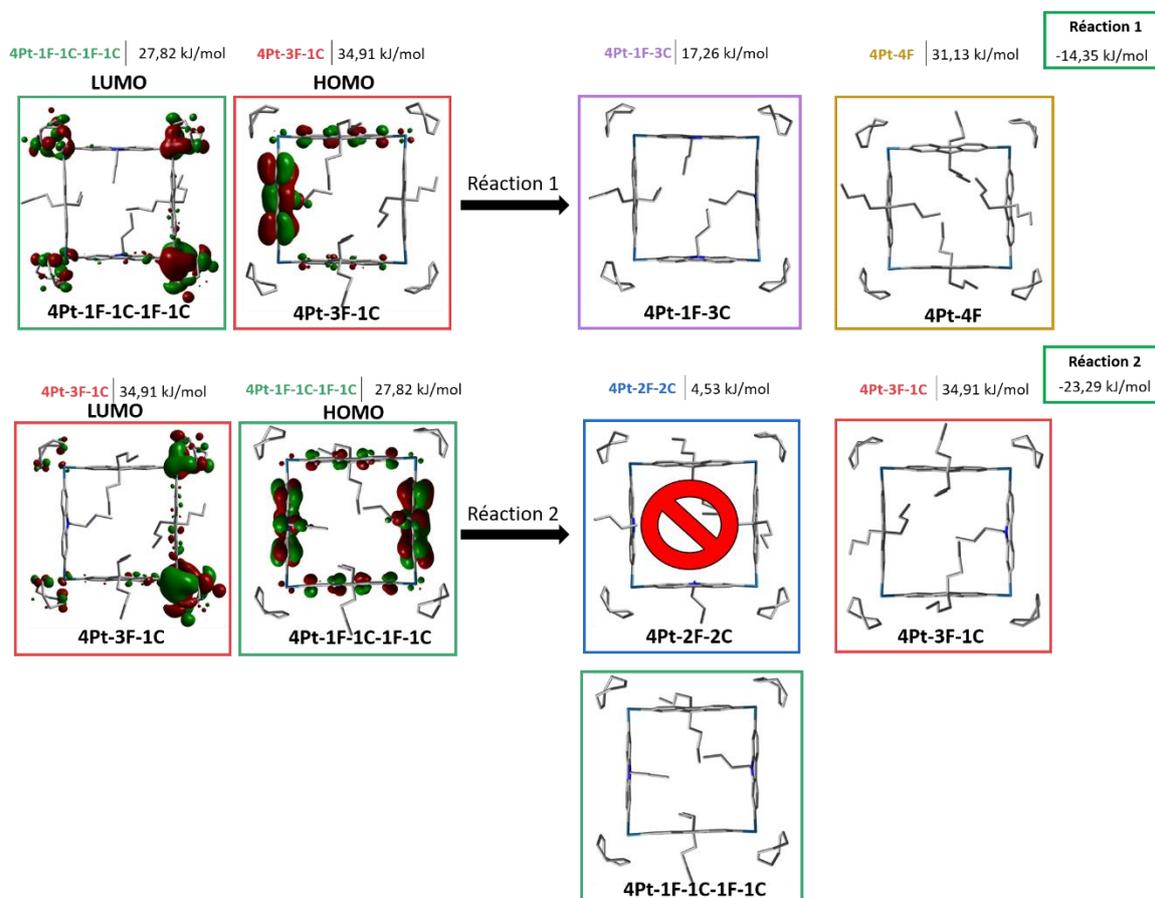


Figure 150 Réactions entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-3F-1C**.

### 3.3.1.2 Réactions entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-1F-3C**

Lors de la réaction 3, entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-1F-3C**, il est envisageable d'échanger un fluorène de **4Pt-1F-3C** par un carbazole de **4Pt-1F-1C-1F-1C** pour former **4Pt-4C** et **4Pt-3F-1C**. Cette réaction est favorable thermodynamiquement (-10,18 kJ/mol). Au niveau orbitalaire, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C** localisée sur les deux carbazoles et la LUMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur les atomes de platine autour du fluorène conduit bien à la formation de **4Pt-4C** et **4Pt-3F-1C** (Figure 151, réaction 3).

D'autre part, lors de la réaction 4 entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-1F-3C**, il est envisageable d'échanger un fluorène de **4Pt-1F-1C-1F-1C** par un carbazole de **4Pt-1F-3C** pour former **4Pt-1F-3C** et **4Pt-2F-2C**. Cette réaction est aussi favorable thermodynamiquement (-23,29 kJ/mol). Au niveau orbitalaire, l'interaction entre la LUMO de **4Pt-1F-1C-1F-1C** localisée sur les atomes de platine autour d'un fluorène et la HOMO de **4Pt-1F-3C** localisée principalement sur un carbazole conduit bien à la formation de **4Pt-1F-3C** et **4Pt-2F-2C** (Figure 151, réaction 4).

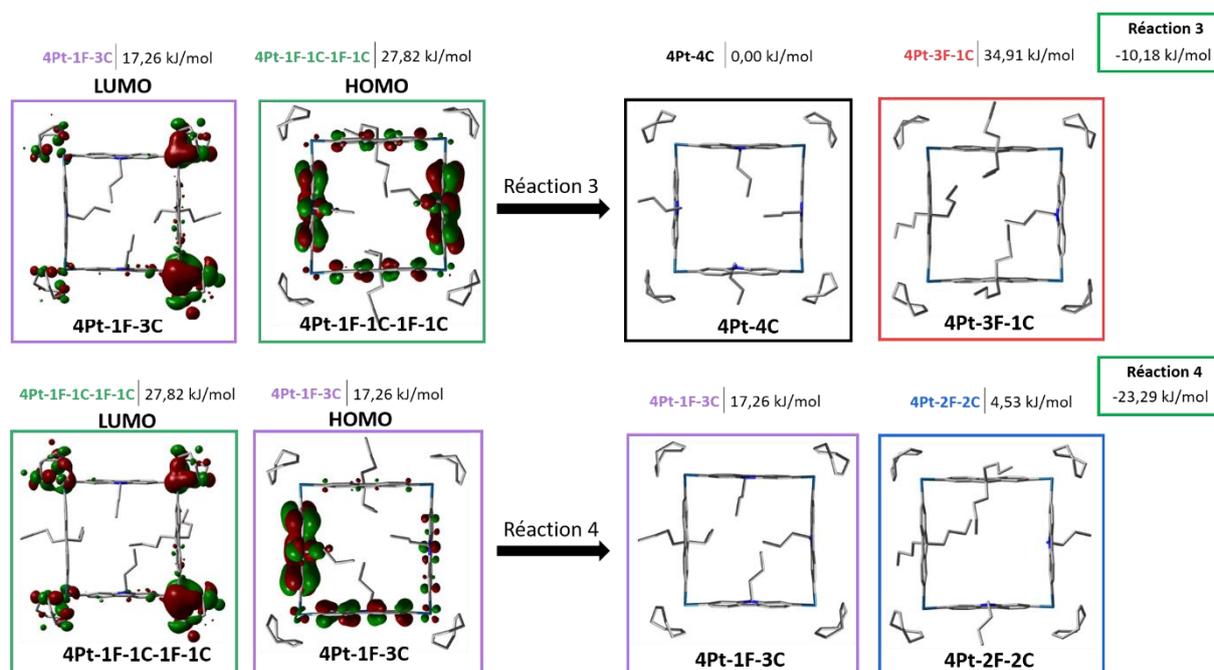


Figure 151 Réactions possibles entre les complexes  $4Pt-1F-1C-1F-1C$  et  $4Pt-1F-3C$ .

### 3.3.1.3 Réactions entre les complexes $4Pt-3F-1C$ et $4Pt-1F-3C$

Entre les complexes  $4Pt-3F-1C$  et  $4Pt-1F-3C$ , quatre réactions sont envisageables. La réaction 5 correspond à l'échange du fluorène central de  $4Pt-3F-1C$  par un carbazole externe de  $4Pt-1F-3C$  pour donner  $4Pt-1F-1C-1F-1C$  et  $4Pt-2F-2C$ . Cette réaction est favorable thermodynamiquement (-19,82 kJ/mol). De plus, au niveau orbitalaire, l'interaction entre la HOMO de  $4Pt-1F-3C$  localisée sur un carbazole proche du fluorène et la LUMO de  $4Pt-3F-1C$  localisée sur les atomes de platine autour du fluorène central conduit bien à la formation de  $4Pt-1F-1C-1F-1C$  et  $4Pt-2F-2C$  (Figure 152A).

La réaction 6 correspondant à l'échange d'un carbazole externe de  $4Pt-1F-3C$  avec le fluorène central de  $4Pt-3F-1C$  pour former deux fois le même complexe  $4Pt-2F-2C$ . Cette réaction est favorisée thermodynamiquement (-43,11 kJ/mol). Cependant au niveau orbitalaire, la réaction n'est pas possible, car l'interaction entre la HOMO de  $4Pt-1F-3C$  localisée sur un carbazole voisin d'un fluorène et la LUMO de  $4Pt-3F-1C$  localisée sur les atomes de platine autour du fluorène central conduirait à la formation des complexes  $4Pt-1F-1C-1F-1C$  et  $4Pt-2F-2C$  et non deux fois la formation de deux complexes  $4Pt-2F-2C$  (Figure 152B). Il s'agit alors de la réaction 5 vue ci-dessus.

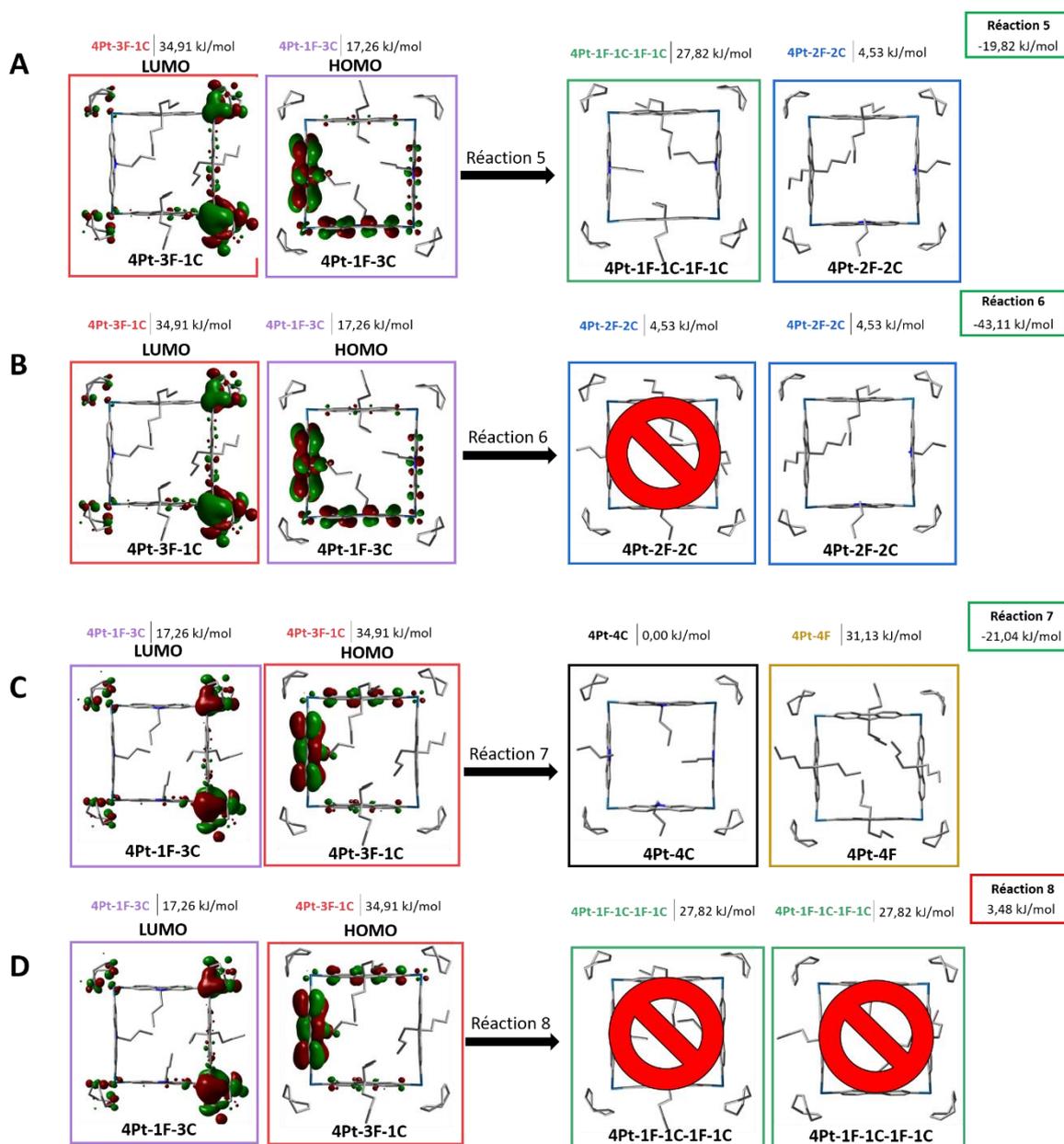


Figure 152 Réactions possibles entre les complexes  $4Pt-1F-3C$  et  $4Pt-3F-1C$ .

Lors de la réaction 7 entre les complexes  $4Pt-1F-3C$  et  $4Pt-3F-1C$  et, il est envisageable d'échanger le fluorène de  $4Pt-1F-3C$  avec le carbazole de  $4Pt-3F-1C$  pour donner  $4Pt-4C$  et  $4Pt-4F$ . Cette réaction est favorable thermodynamiquement (-21,04 kJ/mol). De plus, au niveau orbitalaire, l'interaction entre la LUMO de  $4Pt-1F-3C$  localisée sur les atomes de platine autour du fluorène et la HOMO de  $4Pt-3F-1C$  localisée sur le carbazole conduit bien à la formation des complexes  $4Pt-4C$  et  $4Pt-4F$  (Figure 152C).

La réaction 8 correspond à l'échange du fluorène de  $4Pt-1F-3C$  avec le carbazole de  $4Pt-3F-1C$  pour donner exclusivement  $4Pt-1F-1C-1F-1C$ . Cependant cette réaction n'est pas favorable thermodynamiquement car l'énergie de la réaction est positive (3,48 kJ/mol). De plus, au niveau

orbitale, l'interaction entre la LUMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur les atomes de platine autour d'un fluorène et la HOMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur le carbazole conduit à la formation de **4Pt-4C** et **4Pt-4F** et non à la formation des complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** (Figure 152D). Il s'agit alors de la réaction 7 vue ci-dessus.

### 3.3.1.4 Réactions entre les deux complexes **4Pt-3F-1C**

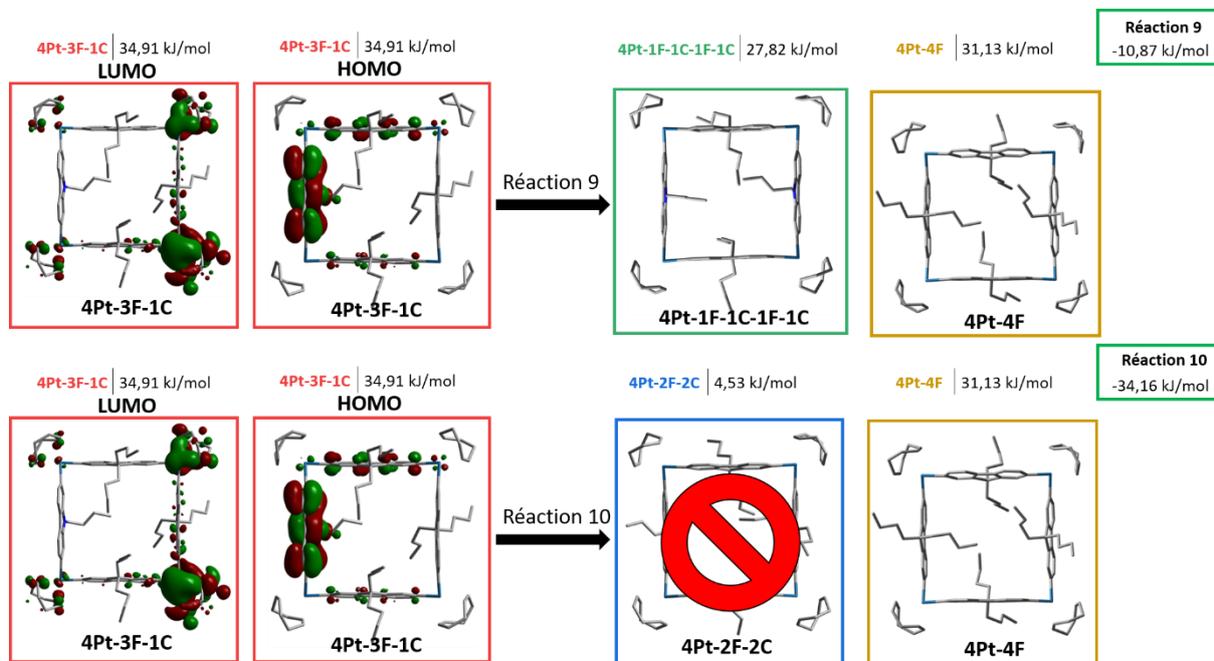
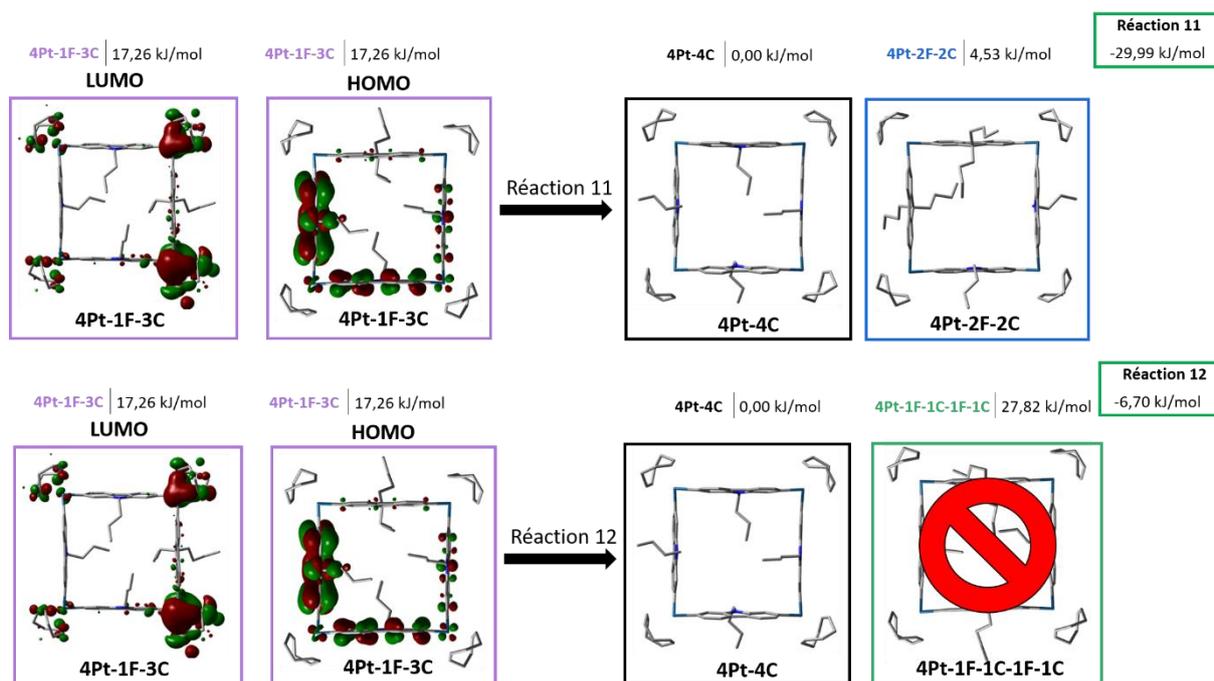


Figure 153 Réactions possibles entre les deux complexes **4Pt-3F-1C**.

Entre les deux complexes **4Pt-3F-1C**, deux réactions sont envisageables. La réaction 9 correspond à l'échange du fluorène central de **4Pt-3F-1C** par le carbazole de **4Pt-3F-1C** pour donner **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-4F**. Cette réaction est favorable thermodynamiquement (-10,87 kJ/mol). De plus, au niveau orbitale, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur le carbazole et la LUMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur les atomes de platine autour du fluorène central conduit bien à la formation de **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-4F** (Figure 153).

Lors de la réaction 10, l'échange d'un fluorène de **4Pt-3F-1C** par le carbazole de **4Pt-3F-1C** peut donner **4Pt-2F-2C** et **4Pt-4F**. Cette réaction est aussi favorable thermodynamiquement (-34,16 kJ/mol). Cependant, au niveau orbitale, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur le carbazole et la LUMO de **4Pt-3F-1C** localisée sur les atomes de platine autour du fluorène central conduit à la formation de **4Pt-1F-1C-1F-1C** et **4Pt-4F** et non **4Pt-2F-2C** (Figure 153). Il s'agit alors de la réaction 9 vue ci-dessus.

3.3.1.5 Réactions entre les deux complexes **4Pt-1F-3C**Figure 154 Réactions possibles entre les deux complexes **4Pt-1F-3C**.

Entre les deux complexes **4Pt-1F-3C**, deux réactions sont envisageables. La réaction 11 correspond à l'échange du fluorène de **4Pt-1F-3C** par un carbazole externe de **4Pt-1F-3C** pour donner **4Pt-4C** et **4Pt-2F-2C**. Cette réaction est favorable thermodynamiquement (-29,99 kJ/mol). De plus, au niveau orbitalaire, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur un carbazole externe et la LUMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur les atomes de platine autour du fluorène conduit bien à la formation de **4Pt-4C** et **4Pt-2F-2C** (Figure 154).

Lors de la réaction 11, l'échange du fluorène de **4Pt-1F-3C** par un carbazole externe de **4Pt-1F-3C** peut donner **4Pt-4C** et **4Pt-1F-1C-1F-1C**. Cette réaction est aussi favorable thermodynamiquement (-6,70 kJ/mol). Cependant, au niveau orbitalaire, l'interaction entre la HOMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur un carbazole externe et la LUMO de **4Pt-1F-3C** localisée sur les atomes de platine autour du fluorène conduit à la formation de **4Pt-4C** et **4Pt-2F-2C** et non **4Pt-1F-1C-1F-1C** (Figure 154). Il s'agit alors de la réaction 11 vue ci-dessus.

Pour conclure, dès le rang 2, la formation des six complexes de tétraplatine est favorable. **4Pt-1F-1C-1F-1C** est le produit cinétique et se forme dès le début de la réaction. Ensuite, au rang 1, la réaction entre les complexes **4Pt-1F-1C-1F-1C** conduit à la formation de deux autres complexes **4Pt-1F-3C** et **4Pt-3F-1C**. Puis, au rang 2, les trois derniers complexes **4Pt-2F-2C** (réaction 4, 5 et 11), **4Pt-4C** (réaction 3, 7 et 11) et **4Pt-4F** (réaction 1, 7 et 9) peuvent aussi se former. Les calculs DFT montrent que la formation des six complexes tétraplatine est possible thermodynamiquement et

orbitalement. Si les complexes sont formés, les six nano-anneaux seront par conséquent aussi obtenus après l'étape d'éliminations réductrices.

### 3.4 Manipulations supplémentaires

Afin de savoir si ce mélange de produits a lieu lors de l'étape de transmétaillations ou d'éliminations réductrices, nous avons réalisé deux manipulations expérimentales supplémentaires. Elles figurent sur le Schéma 12.

La première expérience consiste à former séparément les complexes tétraplatine de carbazole **3** et de fluorène **18**. Puis, ils ont été réunis pour l'étape d'élimination réductrice ( $\text{PPh}_3$  dans 1,2-dichlorobenzène). Aucun mélange n'a été observé à partir de la RMN  $^1\text{H}$  du brut après réaction. En effet, nous pouvons observer uniquement les signaux de **[4]C-Bu-Cbz** seul et de **[4]C-diBu-F** seul (Figure 155, haut). De cette première expérience, nous avons conclu dans un premier temps que le mélange n'a pas lieu pendant l'étape d'éliminations réductrices.

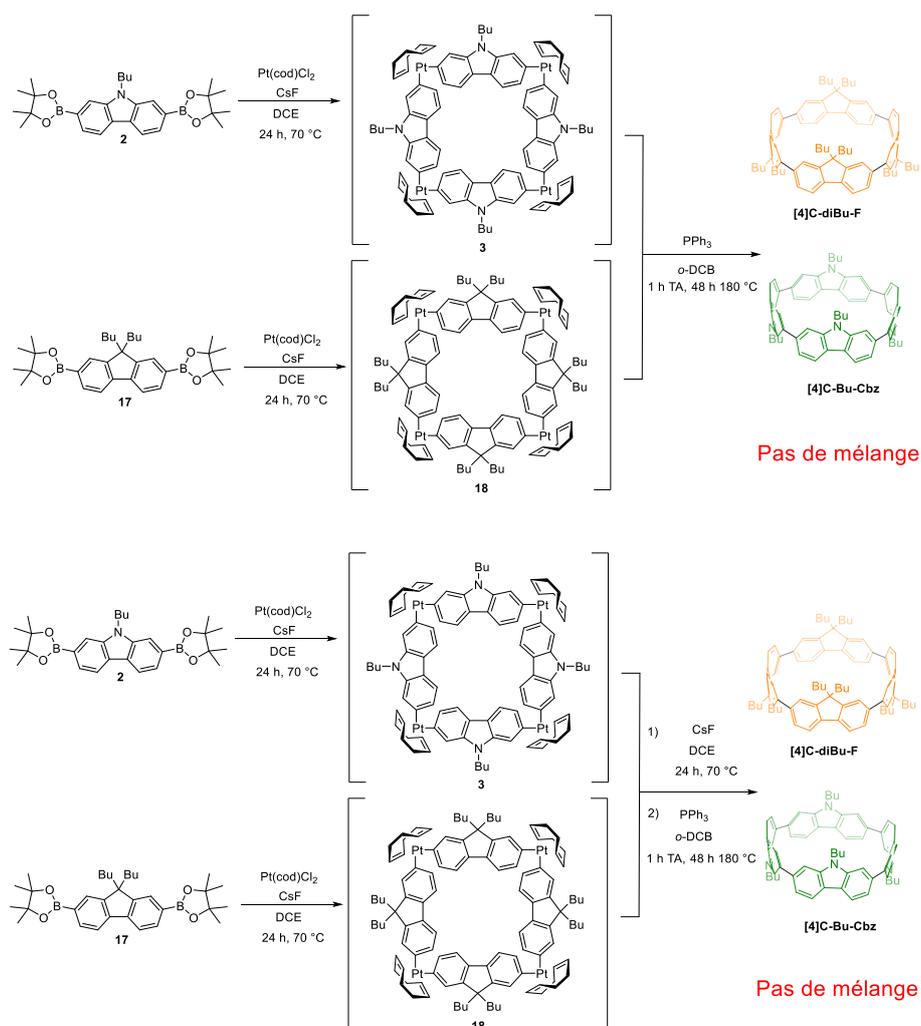


Schéma 12 Réactions supplémentaires.

Nous avons, ensuite, essayé de contrôler la formation du complexe **4Pt-1F-1C-1F-1C**, souhaitant obtenir uniquement le complexe formé en premier pour favoriser la formation du nano-anneau **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** spécifiquement. Nous avons pensé réduire le temps de l'étape de transmétaillations. Nous pensions à ce moment-là que le mélange n'avait pas lieu dans l'étape d'élimination réductrice. Cependant, en changeant le temps de réaction de la transmétaillation à 6, 15, 24 et 48 heures, nous avons observé des ratios de formation de chaque nano-anneau difficiles à rationaliser.

La seconde expérience consiste à former séparément les complexes tétraplatine de carbazole **3** et de fluorène **18**. Puis nous avons remis les deux complexes ensemble et lancé pendant 24 heures l'étape de transmétaillations en rajoutant CsF dans du 1,2-dichloroéthane. Une fois de plus, aucun mélange n'est observé par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 155, bas). Cette expérience semble indiquer que le mélange de produits n'a pas ni lieu lors de l'étape de transmétaillations ni lors de l'étape d'éliminations réductrices.

Étonnés au premier abord par ce résultat, nous avons à nouveau considéré les calculs théoriques. La réaction entre les complexes **4Pt-4C** et **4Pt-4F** n'est pas favorisée thermodynamiquement (21,04 kJ/mol). C'est pour cela que rien ne s'est passé pendant nos manipulations supplémentaires.

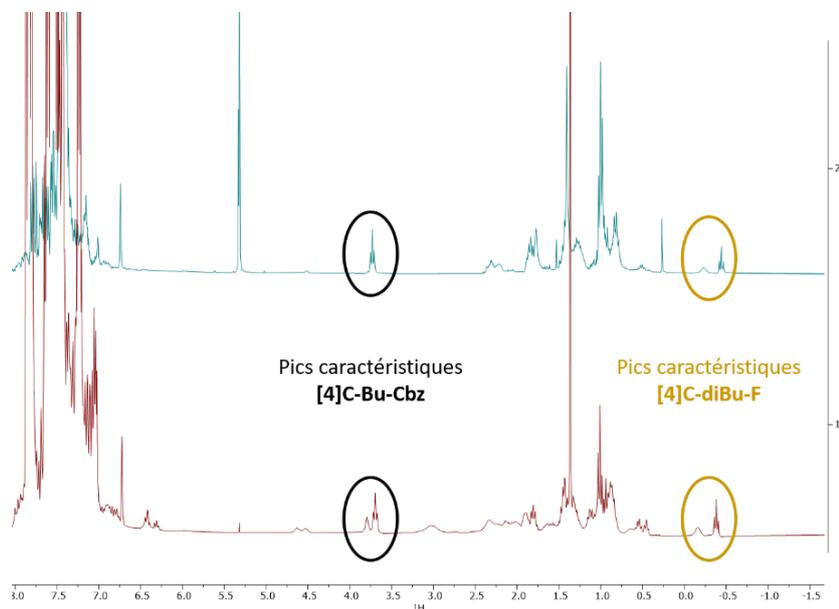


Figure 155 RMN  $^1\text{H}$  des bruts réactionnels des deux réactions supplémentaires.

En conclusion, le mélange réactionnel a donc probablement lieu lors des étapes de transmétaillations et d'éliminations réductrices. **4Pt-1F-1C-1F-1C** est donc le produit cinétique, puis les réactions au rang 1 et 2 conduisent aux autres complexes tétraplatine et donc aux six nano-anneaux.

Nous avons pu, grâce à toutes ces expériences effectuées, isoler assez de matière par nano-anneau permettant une étude de leurs propriétés que nous allons présenter dans les parties suivantes.

### 3.5 Étude des propriétés des six nano-anneaux

Nous avons étudié les propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques des six nano-anneaux obtenus. Nous comparerons l'impact du nombre de fluorène et de carbazole et leur position relative dans le nano-anneau.

#### 3.5.1 Propriétés structurales

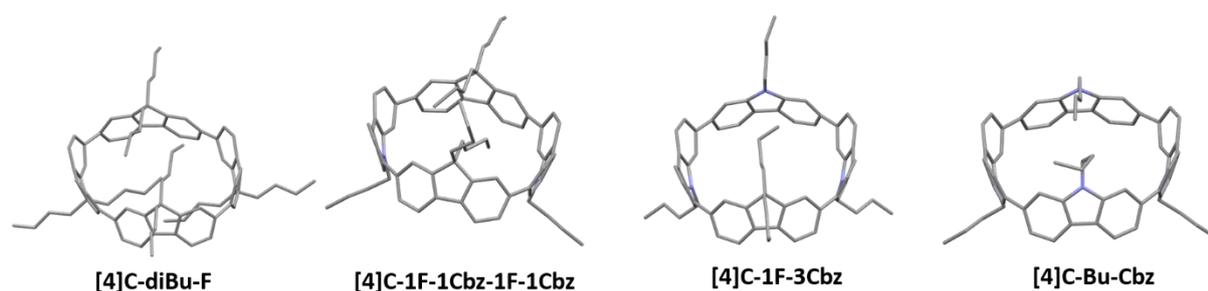


Figure 156 Structures cristallographiques de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**.

Les structures cristallographiques de **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz** ont pu être obtenues grâce à la diffusion de méthanol dans une solution concentrée du nano-anneau dans un mélange DCM/THF (liquide/gaz). Pour **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-diBu-F**, la diffusion de méthanol dans une solution de toluène était nécessaire à l'obtention de monocristaux. Cependant, nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de **[4]C-3F-1Cbz** et **[4]C-2F-2Cbz** pour le moment. Ces deux nano-anneaux ne seront donc pas inclus dans cette étude cristallographique.

Nous pouvons déjà remarquer sur les structures cristallographiques que toutes les conformations des nano-anneaux sont en  $\alpha\beta\alpha\beta$  comme observé précédemment avec les autres nano-anneaux à quatre unités carbazoles (cf chapitre 3). Nous étudierons, dans cette partie, les différences entre les nano-anneaux concernant le diamètre moyen  $\varnothing$ , l'angle de torsion moyen  $\theta$  et l'angle de déplacement moyen  $\omega$ .

Tableau 37 Paramètres structuraux mesurés à partir des structures cristallographiques.

	[4]C-diBu-F	[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz	[4]C-1F-3Cbz	[4]C-Bu-Cbz
$\varnothing$ (Å)	10,8	10,9	10,9	10,9
[min-max]	[9,7-12,0]	[10,3-11,6]	[10,5-11,2]	[10,7-11,1]
$\theta_{\text{int}}$ (°)	2,90	1,42	0,52	0,30
[min-max]	[1,70-5,12]	[0,61-2,52]	[0,09-1,36]	[0,02-0,85]
$\theta_{\text{ext}}$ (°)	30,8	36,8	37,5	37,7
[min-max]	[26,4-34,2]	[35,3-39,4]	[35,3-39,0]	[34,6-41,3]
$\theta$ (°)	16,9	19,1	19,0	19,0
[min-max]	[1,7-34,2]	[0,61-39,4]	[0,09-39,0]	[0,02-41,3]
$\omega_{\text{int}}$ (°)	7,2	6,9	6,4	6,3
[min-max]	[6,1-8,8]	[5,0-9,5]	[4,5-7,8]	[5,1-7,6]
$\omega_{\text{ext}}$ (°)	8,6	8,2	8,1	7,8
[min-max]	[5,9-11,4]	[5,8-10,7]	[7,1-10,5]	[7,2-8,9]
$\omega$ (°)	7,9	7,6	7,3	7,1
[min-max]	[5,9-11,4]	[5,0-10,7]	[4,5-10,5]	[5,1-8,9]

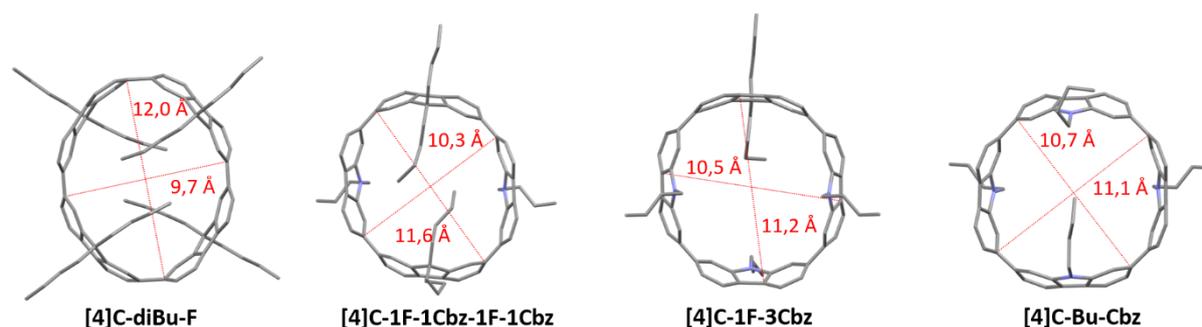
3.5.1.1 Étude du diamètre moyen  $\varnothing$ 

Figure 157 Distances C-C minimales et maximales de [4]C-diBu-F, [4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz, [4]C-1F-3Cbz et [4]C-Bu-Cbz.

Le diamètre moyen est le même pour les six nano-anneaux à environ 10,9 Å (Tableau 37). Ces composés cycliques possèdent tous une forme ellipsoïdale avec les distances les plus courtes de 9,7, 10,3, 10,5 et 10,7 Å et les plus longues de 12,0, 11,6, 11,2 et 11,1 Å respectivement pour [4]C-diBu-F, [4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz, [4]C-1F-3Cbz et [4]C-Bu-Cbz (Figure 157). Nous pouvons remarquer que plus le nombre de fluorène diminue plus la forme du nano-anneau se rapproche du cylindre parfait. En effet, l'encombrement stérique des chaînes butyles sur les fluorènes dans la cavité entraîne une forme ellipsoïdale qui est bien visible pour [4]C-diBu-F (Figure 157).

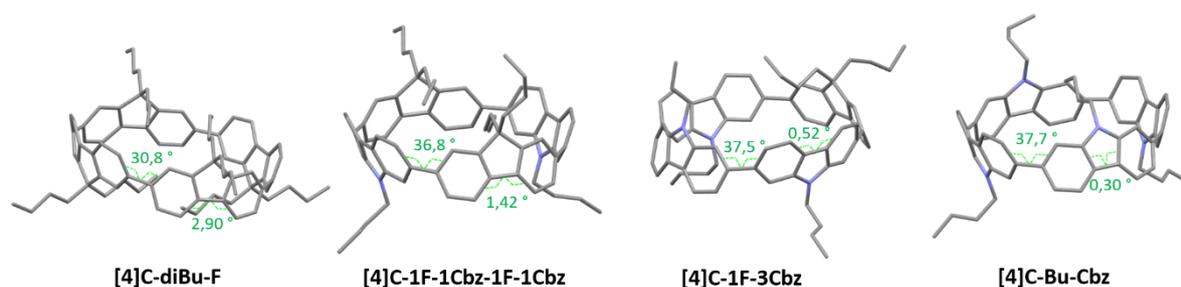
3.5.1.2 Étude des angles de torsion moyens  $\theta$ 

Figure 158 Angles de torsion de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**.

**[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont un angle de torsion moyen  $\theta$  de 16,9, 19,1, 19,0 et 19,0 ° respectivement (Tableau 37, Figure 158). Aucune différence majeure entre les différents nano-anneaux n'est présente sauf **[4]C-diBu-F** qui fait exception avec un angle de torsion bien plus petit (16,9 ° vs 19,0 °). Nous pouvons aussi remarquer que quand le nombre de fluorène diminue,  $\theta_{\text{int}}$  diminue et  $\theta_{\text{ext}}$  augmente. L'encombrement stérique dans la cavité du nano-anneau provoqué par les chaînes butyles présentes sur les fluorènes redresse le fragment et réduit ainsi la torsion entre les unités biphényles pontées.

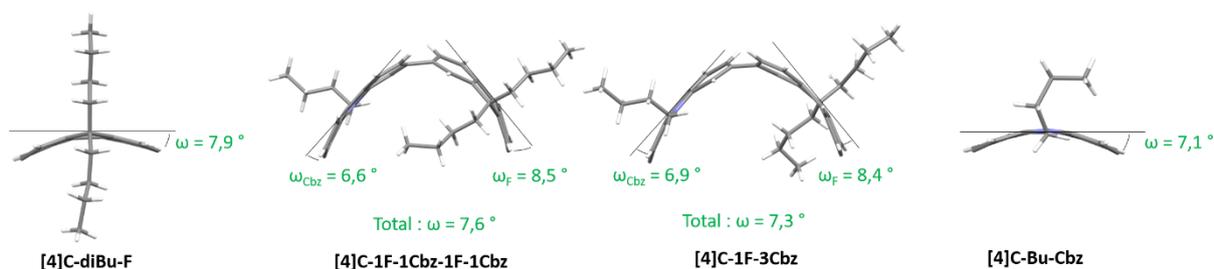
3.5.1.3 Étude des angles de déplacement moyen  $\omega$ 

Figure 159 Représentation des angles de déplacement  $\omega$  de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**. Seules une ou deux unités de chaque nano-anneau ont été représentées pour plus de clarté.

**[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** possèdent un angle de déplacement moyen  $\omega$  de 7,9, 7,6, 7,3 et 7,1 ° respectivement. En regardant les angles de déplacement moyens des carbazoles et des fluorènes spécifiquement (Figure 159), nous pouvons constater que la courbure est plus importante pour les fluorènes que pour les carbazoles. C'est pour cela que nous observons une augmentation de l'angle de déplacement moyen  $\omega$  quand le nombre d'unités fluorène augmente. Néanmoins, les angles sont assez proches pour les six nano-anneaux et ne devraient pas beaucoup impacter les propriétés électroniques.

Pour conclure sur les paramètres structuraux, la forme plus ovale de **[4]C-diBu-F**, due à l'encombrement stérique dans la cavité du nano-anneau, influe grandement sur la torsion entre les fragments fluorènes et pourrait avoir un impact sur les propriétés. Les trois autres nano-anneaux ont des angles de torsions  $\theta$  et angles de déplacement  $\omega$  proches, mais une évolution progressive des angles est visible : quand le nombre de fluorène diminue,  $\theta_{\text{int}}$  diminue,  $\theta_{\text{ext}}$  augmente et  $\omega$  diminue.

### 3.5.2 Propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des six nano-anneaux a été faite par voltammétrie cyclique en réduction dans le DMF et en oxydation dans le DCM. Nous allons voir dans cette partie l'impact des effets électroniques et des paramètres structuraux sur les propriétés électrochimiques.

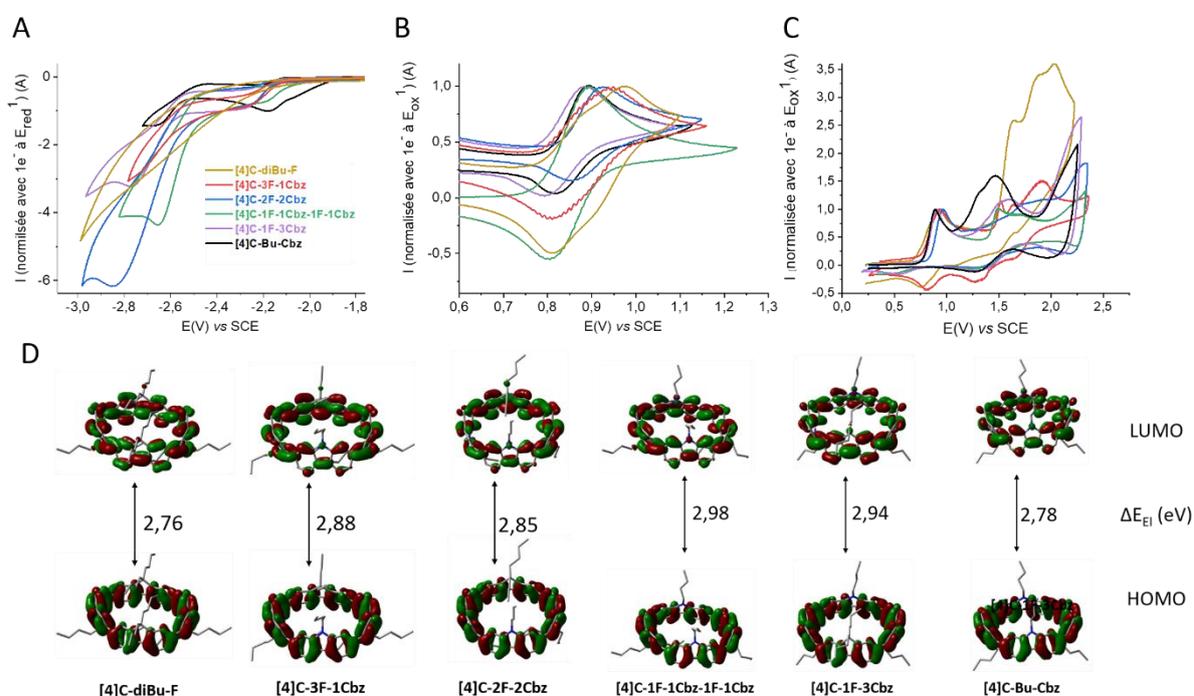


Figure 160 Voltammétries cycliques normalisées de **[4]C-diBu-F** (lignes or), **[4]C-3F-1Cbz** (lignes rouges), **[4]C-2F-2Cbz** (lignes bleues), **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** (lignes vertes), **[4]C-1F-3Cbz** (lignes violettes) et **[4]C-Bu-Cbz** (lignes noires). A. Réduction dans le DMF + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. B. Première vague d'oxydation dans le DCM + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. C. Oxydation dans le DCM + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Vitesse de rotation de 100 mV s<sup>-1</sup>, disque de platine (diamètre 1 mm) en électrode de travail. D. Représentation des orbitales HOMO et LUMO des six nano-anneaux (B3LYP/6-311+G(d,p), avec une isovaleure de 0,02).

Tableau 38 propriétés structurales et électrochimiques des six nano-anneaux.

	[4]C-diBu-F	[4]C-3F-1Cbz	[4]C-2F-2Cbz	[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz	[4]C-1F-3Cbz	[4]C-Bu-Cbz
<i>Paramètres structuraux</i>						
$\theta$ [°] <sup>a</sup>	16,9	xx	xx	19,1	19,0	19,0
$\omega$ [°] <sup>a</sup>	7,9	xx	xx	7,6	7,3	7,1
<i>Électrochimie</i>						
$E^{ox}$ (V) <sup>a</sup>	0,88*; 0,98; >1,50	0,93 ; 1,52 ; 1,64 ; 1,9	0,96 ; 1,74, 1,93 ; 2,33	0,90 ; 1,49 ; 1,72	0,89 ; 1,38* ; 1,48* ; 1,6 ; >2,2	0,89; 1,33*; 1,47; >1,80
$E^{red}$ (V) <sup>b</sup>	-3,0	-2,33*; -2,73*	-2,24*; -2,85	-2,18*; -2,65	-2,28*; -2,77	-2,23; -2,70
HOMO (eV) <sup>c</sup>	-5,10	-5,15	-5,24	-5,18	-5,19	-5,18
LUMO (eV) <sup>c</sup>	-2,34	-2,27	-2,26	-2,33	-2,25	-2,40
$\Delta E_{EL}$ (eV) <sup>d</sup>	2,76	2,88	2,85	2,98	2,94	2,78
<i>Théorique (B3LYP/6-311+G(d,p))</i>						
HOMO <sub>théo</sub> (eV)	-5,12	-5,17	-5,16	-5,16	-5,20	-5,18
LUMO <sub>théo</sub> (eV)	-2,16	-1,97	-1,95	-1,95	-1,85	-1,76
$\Delta E_{ELthéo}$ (eV) <sup>d</sup>	2,96	3,20	3,21	3,21	3,35	3,42

a. dans le DCM ; b. dans le DMF ; c. à partir des données électrochimiques d.  $\Delta E_{el} = |HOMO-LUMO|$ ; \* épaulement

### 3.5.2.1 Étude en réduction

En cathodique, les CVs enregistrés entre -1,5 et -3,0 V présentés Figure 160A montrent des processus de réduction différents pour les différents nano-anneaux. Pour [4]C-3F-1Cbz, [4]C-2F-2Cbz, [4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz, [4]C-1F-3Cbz et [4]C-Bu-Cbz, nous observons deux vagues de réduction. Pour [4]C-diBu-F, une seule vague de réduction non définie est présente. Les LUMO déterminées sont respectivement de -2,34, -2,27, -2,26, -2,33, -2,25 et -2,40 eV pour [4]C-diBu-F, [4]C-3F-1Cbz, [4]C-2F-2Cbz, [4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz, [4]C-1F-3Cbz et [4]C-Bu-Cbz.

Le carbazole étant plus électrodonneur que le fluorène, nous pourrions nous attendre à ce que la LUMO de [4]C-Bu-Cbz soit plus haute que celles des autres nano-anneaux. Cependant, nous n'observons pas cet effet, puisque la LUMO de [4]C-Bu-Cbz est plus basse que celle des cinq autres nano-anneaux (-2,40 vs -2,25 à -2,34 eV). Nous avons donc analysé ensuite les paramètres structuraux (Figure 161). Quand la torsion augmente, la LUMO augmente. Les angles de torsion sont très proches

pour chaque composé (environ 19 °) excepté **[4]C-diBu-F** qui possède une torsion moindre (16,9 °). D'après les paramètres électroniques et structuraux, la LUMO de **[4]C-diBu-F** devrait être plus basse que celle de **[4]C-Bu-Cbz**. Mais ce n'est pas le cas, car la LUMO de **[4]C-Bu-Cbz** est plus basse de 0,06 eV. Il est donc difficile de comprendre la position relative des niveaux LUMO. Pour les quatre nano-anneaux avec des unités carbazoles et fluorènes, les LUMO sont très proches (différence de 0,08 eV) en accord avec des angles de torsions proches.

Nous avons ensuite regardé la localisation de la LUMO sur les nano-anneaux (Figure 160D). Pour **[4]C-diBu-F** et **[4]C-Bu-Cbz**, qui sont constitués de quatre fois la même unité, la LUMO est délocalisée sur tout le cycle alors que pour **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz** la LUMO est délocalisée sur tout le cycle, mais avec des plus grandes contributions sur les fluorènes. Plus la LUMO est délocalisée, plus la LUMO est basse. En effet, c'est ce que nous observons, car les LUMO de **[4]C-diBu-F** et **[4]C-Bu-Cbz** sont plus basses que celles de **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz**.

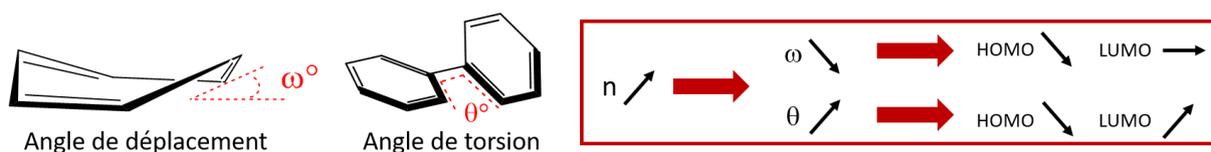


Figure 161 Résumé de l'influence des paramètres structuraux sur le niveau énergétique des orbitales frontières des CPPs.<sup>3</sup>

### 3.5.2.2 Étude en oxydation

En anodique, les CVs enregistrés présentent des processus d'oxydation différents entre les nano-anneaux avec trois ou quatre vagues d'oxydation (Figure 160C). En regardant seulement la première vague (Figure 160B), nous pouvons remarquer que pour cinq des nano-anneaux (**[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**), la vague est réversible, ce qui veut dire que le processus de polymérisation en position 3 et 6 des fluorènes ou carbazoles n'intervient pas dès la première vague d'oxydation. Pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, le processus de polymérisation intervient dès la première oxydation. Les HOMO calculées sont respectivement de -5,10, -5,15, -5,24, -5,18, -5,19 et -5,18 eV pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**.

Le carbazole étant plus électrodonneur que le fluorène, la HOMO de **[4]C-diBu-F** (-5,10 eV) devrait être plus basse que celle de **[4]C-Bu-Cbz** (-5,18 eV), ce qui n'est pas le cas, là encore. Nous avons donc analysé les paramètres géométriques afin de voir s'ils étaient responsables de cette évolution. Si l'on excepte **[4]C-Bu-Cbz**, nous pouvons remarquer que lorsque  $\omega$  diminue (7,9, 7,6 et 7,3 ° respectivement pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz**), le niveau de la HOMO

diminue (-5,12, -5,16 et -5,20 respectivement pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz**). Cela est en accord avec l'évolution de la HOMO en fonction de  $\omega$  (Figure 161).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux angles de torsions  $\theta$ . **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** possèdent des angles très proches à environ 19,0°. Ces trois nano-anneaux ont aussi un niveau HOMO très proche à environ -5,18 eV. **[4]C-diBu-F** possède un angle de torsion plus petit et une HOMO plus haute. L'évolution des angles des niveaux HOMO est donc en accord avec l'évolution des angles de torsion  $\theta$  des nano-anneaux.

Pour conclure, il est difficile de rationaliser les niveaux HOMO et LUMO par les paramètres électroniques. Les paramètres structuraux mesurés à partir des structures cristallographiques permettent de mieux comprendre la différence du niveau HOMO entre les nano-anneaux, malgré deux structures cristallographiques manquantes. Pour la LUMO, l'écart entre les nano-anneaux est très difficile à rationaliser par les paramètres géométriques et il faut regarder la localisation de la densité électronique pour mieux comprendre les différences d'énergie.

### 3.5.3 Propriétés photophysiques

Tableau 39 Données photophysiques des six nano-anneaux en solution et à l'état solide.

	<b>[4]C-diBu-F</b>	<b>[4]C-3F-1Cbz</b>	<b>[4]C-2F-2Cbz</b>	<b>[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz</b>	<b>[4]C-1F-3Cbz</b>	<b>[4]C-Bu-Cbz</b>
<i>Cyclohexane</i>						
$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	349	305, 342	293, 336	295, 340	294, 341	292, 337
$\lambda_{\text{em sol}}$ (nm) <sup>a</sup>	515	500	485	522	498	480
RQ <sub>f</sub> <sup>b</sup>	0,21	0,21	0,20	0,18	0,21	0,21
$\tau_s$ (à $\lambda_{\text{em sol}}$ ) (ns)	8,4 (515)	7,3 (500)	6,4 (485)	8,8 (522)	6,8 (498)	6,2 (493)
$k_r$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,025	0,029	0,031	0,020	0,031	0,032
$k_{\text{nr}}$ (ns <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,094	0,108	0,125	0,093	0,116	0,129
<i>À l'état solide</i>						
$\lambda_{\text{abs film}}$ (nm) <sup>d</sup>	362	307, 352	309, 350	298, 352	293, 345	293 345
$\lambda_{\text{em film}}$ (nm) <sup>d</sup>	530	514	486	514	515	518
RQ <sub>film</sub> <sup>e</sup>	0,13	0,13	0,12	0,14	0,13	0,13

a.  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm ; b. déterminé avec le sulfate de quinine dans 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme référence ; c.  $k_r = \text{RQ}_f/\tau_s$  et  $k_{\text{nr}} = (1/\tau_s) * (1 - \text{RQ}_f)$ ; d. Film préparé à partir d'une solution de 1mg/mL dans du THF ; e. mesuré dans une sphère d'intégration (**[4]C-Bu-Cbz** utilisé comme référence).

## 3.5.3.1 Spectroscopie d'absorption

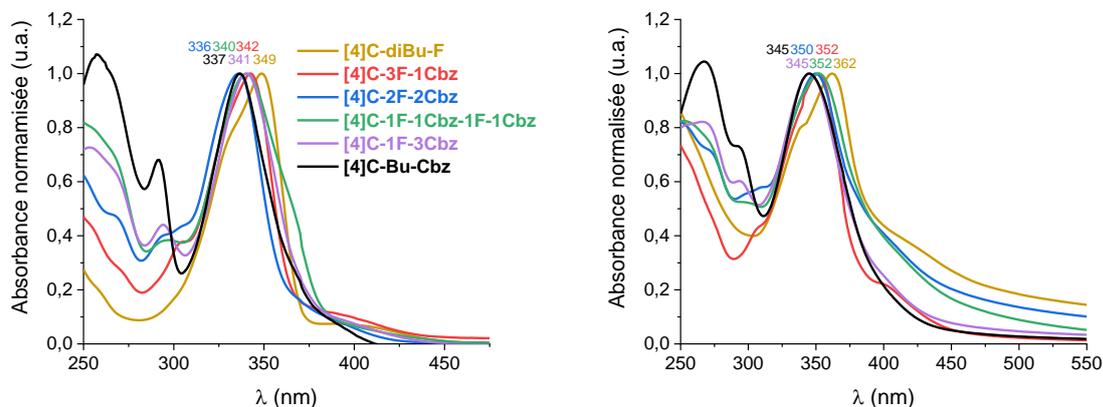


Figure 162 Spectres d'absorption dans le cyclohexane (gauche) et à l'état solide (droite) de **[4]C-diBu-F** (or), **[4]C-3F-1Cbz** (rouge), **[4]C-2F-2Cbz** (bleu), **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** (vert), **[4]C-1F-3Cbz** (violet) et **[4]C-Bu-Cbz** (noir).

Les spectres d'absorption en solution de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** ont été réalisés dans le cyclohexane. Les spectres en film mince ont été réalisés par spin-coating à partir d'une solution de 1 mg/mL dans le THF (Figure 162). Nous allons comparer dans cette étude l'impact du nombre de fluorène et carbazole dans les différents nano-anneaux ainsi que leur position relative sur les spectres d'absorption. Pour cela, nous analyserons de plus près la queue de bande, la bande d'absorption principale entre 335 et 350 nm et la seconde bande autour de 300 nm. Puis nous comparerons l'effet des interactions intermoléculaires sur les spectres en phase solide.

(iv) Analyse de la queue de bande vers 400 nm

Comme vu dans le chapitre précédent, tous les nano-anneaux présentent une queue de bande de 375 à 425 nm correspondant à une transition HOMO-LUMO interdite par la symétrie, à la lumière des calculs TD-DFT. Elle est modélisée pour les six nano-anneaux entre 430 et 509 nm ( $f = 0,00$ , Figure 163, transitions rouges), mais visible grâce à l'agitation thermique.<sup>3</sup> Une différence est visible entre **[4]C-diBu-F** et **[4]C-Bu-Cbz** : la queue de bande est plus décalée vers les hautes longueurs d'onde pour le nano-anneau de fluorène, tandis que pour **[4]C-Bu-Cbz** la faible bande est partiellement masquée par la bande d'absorption principale. Pour les nano-anneaux hybrides, la position de la queue de bande est un intermédiaire par rapport aux nano-anneaux composés de quatre mêmes unités. En effet, plus il y a d'unités fluorènes dans le cycle, plus la transition correspondante est modélisée à plus haute longueur d'onde.

(v) Analyse de la Bande d'absorption principale entre 335 nm et 350 nm

Tous les nano-anneaux possèdent une bande principale bien définie à 349, 342, 336, 340, 341 et 337 nm respectivement pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**. Les calculs TD-DFT, représentés sur la Figure 163 (transitions bleues), montrent que la bande principale est due aux transitions (de H-6, H-5, H-2 et H-1 à la LUMO puis de la HOMO à L+1 et L+2) pour **[4]C-Bu-Cbz** où seul le corps cyclocarbazole est impliqué. Pour **[4]C-diBu-F** cette bande correspond à des transitions modélisées à 371 et 382 nm de H-2 et H-1 à la LUMO et de la HOMO à L+1 et L+2 localisée sur tout le cycle.

Pour les nano-anneaux hybrides, la bande principale est due à des transitions différentes en fonction du nombre de carbazoles ou fluorènes dans le cycle. En effet, pour **[4]C-3F-1Cbz** ce sont des transitions de H-2 et H-1 à la LUMO qui sont impliquées. Pour **[4]C-2F-2Cbz** et **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, qui possèdent le même nombre de carbazoles et fluorènes, ce sont des transitions de H-3 et H-4 à la LUMO qui sont impliquées dans la bande principale. Pour **[4]C-1F-3Cbz**, ce sont des transitions de H-4 et H-5 vers la LUMO. Toutes ces transitions sont modélisées entre 345 et 378 nm.

**[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** est le seul nano-anneau possédant un épaulement à 370 nm qui peut être attribué d'après la TD-DFT à une bande modélisée à 376 nm de la H-1 à la LUMO localisée sur deux fluorènes et un carbazole.

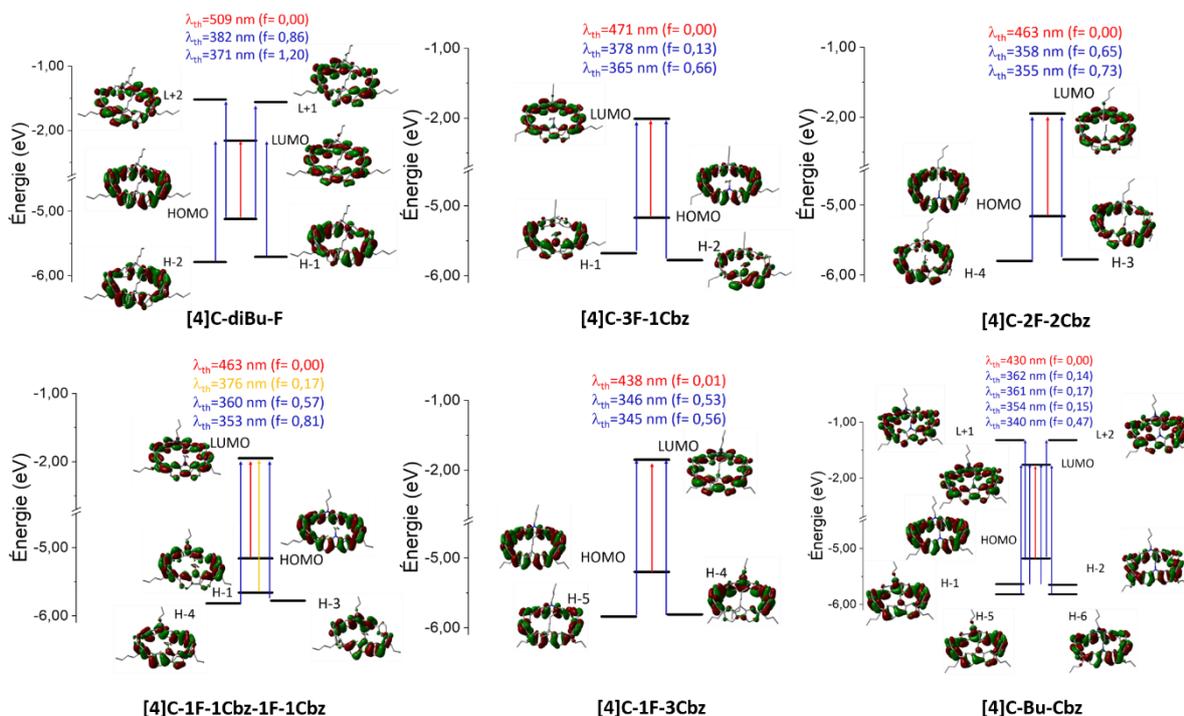


Figure 163 Représentation des niveaux d'énergie et des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** obtenus par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p), isovaleure = 0,02).

## (vi) Analyse de la seconde bande vers 300 nm

Une seconde bande autour de 300 nm apparaît pour les composés ayant au moins une unité carbazole. En effet, elle n'est pas présente dans **[4]C-diBu-F** et peut donc être attribuée à une bande spécifique du carbazole. Plus il y a de carbazoles dans le nano-anneau, plus la bande se décale vers les hautes énergies et plus l'intensité augmente (Figure 164). Cette bande caractéristique permet d'identifier chaque nano-anneau par spectroscopie d'absorption UV-visible.

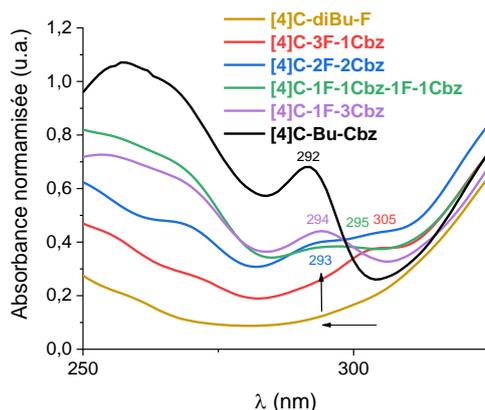


Figure 164 Zoom sur les spectres d'absorption des nano-anneaux de 250 à 325 nm.

## (vii) Analyse des spectres à l'état solide

Les spectres d'absorption à l'état solide de **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** sont représentés sur la Figure 162, droite. L'allure est la même que pour les spectres en solution. Les maxima d'absorption de la bande à plus basse énergie sont respectivement de 362, 352, 350, 352, 345 et 345 nm. Pour tous les nano-anneaux, nous observons un déplacement bathochrome entre 4 et 14 nm. Contrairement aux molécules du chapitre précédent, l'élargissement du spectre à mi-hauteur est très faible par rapport aux spectres en solution (+ 28 nm pour **[4]C-diBu-F**, + 14 nm pour **[4]C-3F-1Cbz**, + 22 nm pour **[4]C-2F-2Cbz**, + 25 nm pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, + 25 nm pour **[4]C-1F-3Cbz** et + 23 nm pour **[4]C-Bu-Cbz**). Cela signifie que les interactions intermoléculaires sont plus faibles dans ces nano-anneaux. En effet, à partir des structures cristallographiques, aucune distance intermoléculaire C-C courte (inférieure ou égale à la somme des rayons de Van der Waals) n'existe pour les quatre structures RX. Ceci peut s'expliquer par la nature du substituant qui est le même pour les six nano-anneaux avec une chaîne butyle. Pour la bande autour de 300 nm, nous observons toujours l'augmentation de l'intensité et le décalage vers les hautes énergies lorsque le nombre de carbazoles augmente dans le nano-anneau.

## 3.5.3.2 Spectroscopie d'émission

Nous avons ensuite étudié les propriétés d'émission dans le cyclohexane et à l'état solide des six nano-anneaux qui sont représentées sur la Figure 165 et les valeurs sont résumées dans le Tableau 39. Dans cette partie nous allons discuter des maxima d'émission en solution puis nous discuterons de l'étude en fonction de la polarité du solvant des nano-anneaux. En outre, nous commenterons l'allure des spectres et des maxima d'émission sur film et enfin, nous comparerons les rendements quantiques de fluorescence de chaque molécule.

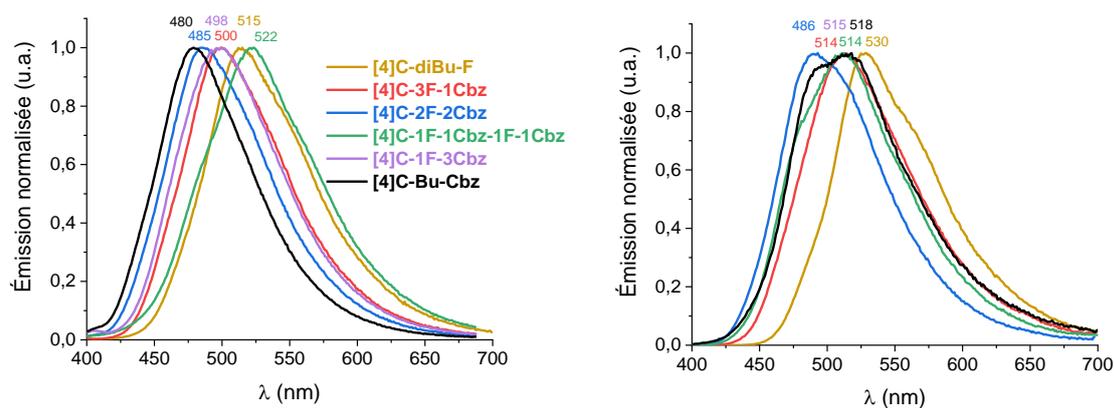


Figure 165 Spectres d'émission des nano-anneaux dans le cyclohexane (gauche) et à l'état solide (droite) ( $\lambda_{exc} = 350$  nm).

## (i) Spectroscopie d'émission en solution

En solution, une seule bande est présente pour les six nano-anneaux et les maxima d'émission sont respectivement de 515, 500, 485, 522, 498 et 480 nm pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz**. Nous observons la même tendance qu'en absorption où **[4]C-Bu-Cbz** et **[4]C-2F-2Cbz** possèdent des maxima d'émission proche (480-485 nm). Les composés possédant trois fois une même unité (**[4]C-3F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz**) sont ensuite décalés vers les plus grandes longueurs d'onde avec une fluorescence très proche et des maxima d'émission de 498 et 500 nm respectivement. **[4]C-diBu-F** possède une émission à plus haute longueur d'onde (515 nm). Il est important de mentionner que **[4]C-diBu-F** possède des propriétés structurales bien différentes des autres nano-anneaux à l'origine d'un gap plus étroit et pouvant être corrélées à une émission décalée vers le rouge à 515 nm. Son dérivé avec des chaînes éthyloxy (**[4]C-diEt-F**) possède des paramètres structuraux plus proches des autres nano-anneaux dus à moins d'encombrement stérique dans la cavité et son émission est plus proche des autres nano-anneaux à 490 nm.<sup>14</sup> La seule exception qui ne suit pas la tendance observée en absorption est pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** qui possède un maximum d'émission à 522 nm qui est l'émission la plus décalée vers le rouge par rapport aux cinq autres nano-anneaux. En comparant les composés avec deux

fragments fluorènes et carbazoles, **[4]C-2F-2Cbz** et **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, une différence de 37 nm entre les deux nano-anneaux est observée (485 nm pour **[4]C-2F-2Cbz** et 522 nm pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**). Cette différence peut être due à un possible transfert de charges intramoléculaire plus accentué quand les unités différentes sont face à face plutôt que côte à côte qui induit un déplacement bathochrome (Figure 166). Nous allons étudier en détail le transfert de charge intramoléculaire dans la prochaine partie.

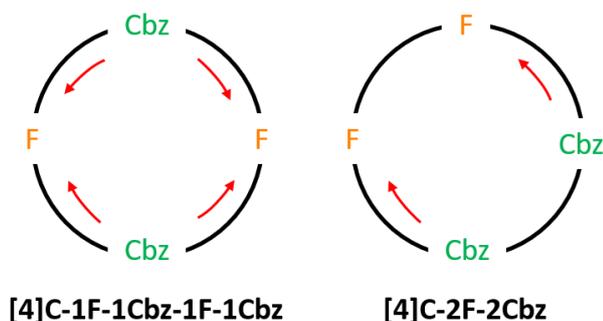


Figure 166 Schéma représentant la distribution de l'ICT dans **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** et **[4]C-2F-2Cbz**.

(ii) Étude du transfert de charges intramoléculaire (ICT)

Le carbazole étant un fort donneur et le fluorène étant un faible accepteur d'électrons, nous avons voulu vérifier si certains composés ont un ICT. Pour cela, nous avons réalisé des spectres d'émission des six nano-anneaux dans quatre solvants différents : le cyclohexane, le tétrahydrofurane, le chloroforme et l'acétonitrile (Figure 167).

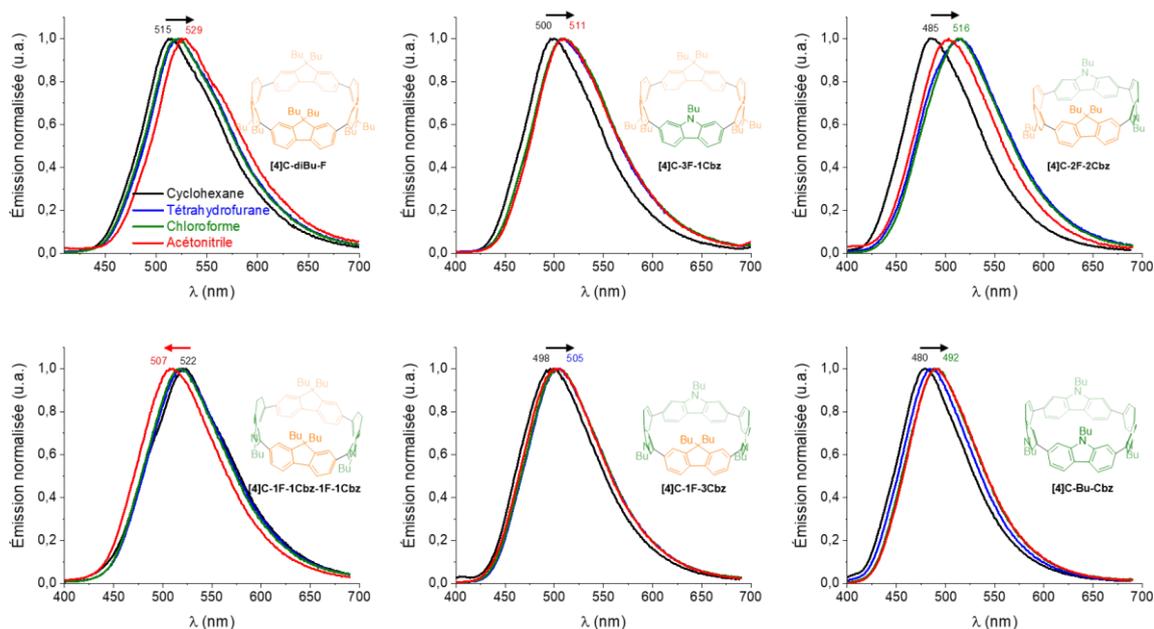


Figure 167 Spectres d'émission dans différents solvants des six nano-anneaux ( $\lambda_{exc} = 350$  nm).

**[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz**, **[4]C-2F-2Cbz**, **[4]C-1F-3Cbz** et **[4]C-Bu-Cbz** présentent un déplacement bathochrome de respectivement 14, 11, 31, 7 et 12 nm. Nous observons bien un faible ICT dans tous ces nano-anneaux même pour **[4]C-diBu-F** et **[4]C-Bu-Cbz** qui possèdent quatre fois la même unité. À noter que pour **[4]C-2F-2Cbz**, l'émission est plus décalée vers le rouge pour les spectres dans le chloroforme et le tétrahydrofurane et non l'acétonitrile qui est pourtant plus polaire. Nous pouvons assimiler ce phénomène à des interactions avec le solvant (ici chloroforme et tétrahydrofurane) qui vient se mettre dans la cavité du nano-anneau. Pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, un comportement différent et très inhabituel est mis en évidence. En effet, nous observons un déplacement hypsochrome entre le cyclohexane et l'acétonitrile de 15 nm. Généralement, les interactions dipôle-dipôle entre un composé à transfert de charge et un solvant polaire se traduisent par une stabilisation de l'état excité et une émission par conséquent vers les grandes longueurs d'onde. Ici, le déplacement est vers les basses longueurs d'onde et nous pouvons assimiler cela à une stabilisation de l'état fondamental ou une déstabilisation de l'état excité qui entraîne une énergie plus haute et ce décalage vers les basses longueurs d'ondes.<sup>21-23</sup> Nous n'expliquons pas ce phénomène pour le moment.

(iii) Mesures des rendements quantiques et temps de vie de fluorescence

Les rendements quantiques ( $RQ_f$ ) sont respectivement mesurés entre 0,18 et 0,21 pour les six nano-anneaux (Tableau 39). Les temps de vie de fluorescence ont été mesurés dans le cyclohexane à  $\lambda_{em\ max}$  et sont entre 6,2 et 8,8 ns. Il n'y a donc aucune différence sur les rendements quantiques entre les nano-anneaux. Pour les temps de vie de fluorescence, ceux de **[4]C-diBu-F** et **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** sont légèrement plus élevés que les quatre autres du fait des constantes radiatives légèrement plus faibles que les autres nano-anneaux (Tableau 39).

(iv) Spectres d'émission à l'état solide

Premièrement, pour **[4]C-Bu-Cbz**, le spectre d'émission est décalé de 38 nm vers le rouge (480 vs 518 nm) lorsque nous passons de la solution à l'état solide avec un épaulement présent à 495 nm. Cet épaulement correspond à la transition  $S_1'$  vers l'état fondamental et la bande à 518 nm peut être caractéristique d'une nouvelle transition énergétique à l'état solide dû probablement aux interactions intermoléculaires.

Deuxièmement, nous observons aussi un décalage bathochrome de 15, 14 et 17 nm respectivement pour **[4]C-diBu-F**, **[4]C-3F-1Cbz** et **[4]C-1F-3Cbz** dû aux interactions intermoléculaires. Par rapport à **[4]C-Bu-Cbz**, nous observons seulement une bande qui correspond à la transition  $S_1'$  vers l'état fondamental. Seul un léger épaulement apparaît pour **[4]C-diBu-F** vers 570 nm.

Troisièmement, pour les nano-anneaux à deux unités fluorènes et carbazoles, **[4]C-2F-2Cbz** et **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, un très faible décalage bathochrome de 1 nm est observé pour **[4]C-2F-2Cbz** synonyme de très peu d'interactions intermoléculaires à l'état excité. Pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**, nous observons un décalage hypsochrome de 8 nm entre le spectre dans le cyclohexane et à l'état solide. Il y a donc aussi très peu d'interactions intermoléculaires à l'état excité et ce déplacement hypsochrome est en accord avec la variation observée en fonction de la polarité du solvant.

Pour conclure, nous avons vu les différences entre les six nano-anneaux dans le cyclohexane et à l'état solide. En spectroscopie d'absorption, quand le nombre de carbazoles augmente, une bande autour de 300 nm apparaît et son intensité augmente avec le nombre de carbazoles dans le nano-anneau. Nous observons aussi ce phénomène à l'état solide. En spectroscopie d'émission, nous avons vu les différences entre les composés cycliques. Beaucoup de différences sont à noter entre les nano-anneaux dues à des paramètres structuraux différents. **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** présente avec un déplacement hypsochrome quand la polarité du solvant augmente. Ce décalage n'est pas commun et est dû à une stabilisation de l'état fondamental et non à une stabilisation de l'état excité. Enfin, aucune distance intermoléculaire C-C courte n'existe dans les nano-anneaux, ce qui explique la faible différence entre les spectres en solution et à l'état solide due à peu d'interactions intermoléculaires. Cette caractéristique est un des avantages des nano-anneaux.

### 3.6 Conclusion

Pour résumer, nous avons observé lors de la synthèse entre un fragment carbazole diplatine et un fluorène diboronique ester, la formation de six nano-anneaux différents montrant un mélange de produits au cours de la réaction. Ce phénomène, totalement contre-intuitif, est probablement dû à un échange de ligands (ici carbazole ou fluorène) entre deux complexes tétraplatine pour en donner deux autres. Nous avons émis l'hypothèse que lors de la réaction un premier complexe tétraplatine se forme : **4Pt-1F-1C-1F-1C**, en suivant la logique de la synthèse lancée au départ. Cependant, d'après une étude théorique, ce complexe n'est pas le plus stable thermodynamiquement, il est donc possible d'observer le mélange de produits. Nous avons donc ensuite étudié les réactions possibles entre la HOMO et la LUMO de ce complexe par des calculs d'énergie et en regardant les interactions orbitales. Deux autres complexes peuvent se former au rang 1 : **4Pt-1F-3C** et **4Pt-3F-1C**. Nous avons donc regardé ensuite les calculs au rang 2 avec les interactions entre la HOMO et la LUMO des trois complexes formés au rang 1. Nous avons vu que, dès le rang 2, les six complexes pouvaient se former et donc par conséquent les six nano-anneaux.

Les propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques ont ensuite été étudiées. Nous avons pu remarquer que les paramètres structuraux étaient relativement proches entre tous les nano-anneaux exceptés **[4]C-diBu-F** à cause de l'encombrement stérique au sein de la cavité du nano-anneau. Cette différence influe directement sur les propriétés électrochimiques : ce nano-anneau possède un gap plus étroit que les autres. Les paramètres électroniques n'ont que très peu d'effet sur les niveaux HOMO et LUMO et seuls les paramètres structuraux et la délocalisation de la densité électronique ont permis de mieux comprendre leur évolution.

Les propriétés photophysiques ont ensuite été étudiées et ont montré que les paramètres structuraux pouvaient influencer sur les spectres d'émission des nano-anneaux. Nous avons voulu montrer un potentiel ICT dans ces nano-anneaux qui possèdent deux fragments différents : carbazole (électrodonneur) et fluorène. Un léger effet solvatochrome a été observé pour chaque nano-anneau avec un déplacement bathochrome du solvant le moins polaire au plus polaire. Ce faible effet solvatochrome montre que le fluorène n'est pas un assez bon accepteur pour observer un fort ICT comme nous avons pu observer avec la fluorénone. Cependant, pour **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** un solvatochromisme négatif est présent avec un décalage hypsochrome du cyclohexane à l'acétonitrile signifiant une stabilisation de l'état fondamental ou une déstabilisation de l'état excité quand la polarité du solvant augmente. Si nous avons pu globalement rationaliser les propriétés photophysiques des nano-anneaux, il faut noter l'étrangeté de **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz** qui est le seul à posséder un épaulement en absorption, un spectre d'émission décalé vers le rouge, un effet solvatochromique négatif et un déplacement hypsochrome de la solution à l'état solide. Personne n'a vraiment regardé ce type de propriétés sur des nano-anneaux, il serait donc intéressant d'étudier plus en détail ce composé pour comprendre ses propriétés inattendues.

De plus, dans la continuité de la thèse, Il serait pertinent de mesurer les propriétés de transports de charges de ces nano-anneaux qui devraient présenter très peu de défauts à l'état solide en lien avec les faibles interactions intermoléculaires observées.

## 4 Références

1. T. M. Fukunaga, C. Sawabe, T. Matsuno, J. Takeya, T. Okamoto, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (35), 19097.
2. Gianni Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromol.* **2002**, *35* (6), 2122.
3. Y. Segawa, A. Fukazawa, S. Matsuura, H. Omachi, S. Yamaguchi, S. Irle, K. Itami, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5979.
4. E. R. Darzi, R. Jasti, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6401.
5. L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernandez-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, S. Tretiak, *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6539.
6. E. Lippert, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1955**, *10* (7), 541.
7. H. Deng, Z. Guo, Y. Wang, K. Li, Q. Zhou, C. Ge, Z. Xu, S. Sato, X. Ma, Z. Sun, *Chem. Sci.* **2022**, *13* (47), 14080.
8. L. Malavolta, E. F. Poletti, E. H. Silva, S. Schreier, C. R. Nakaie, *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9* (7), 1321.
9. E. Bozkurt, H. İ. GÜL, M. Tuğrak, *Turk. J. Chem.* **2017**, *41*, 282.
10. C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
11. N. Altinolcek, A. Battal, C. N. Vardalli, M. Tavasli, H. A. Yu, W. J. Peveler, P. J. Skabara, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1239*, 130494.
12. K. Li, Z. Xu, H. Deng, Z. Zhou, Y. Dang, Z. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (14), 7649.
13. J. Stampfl, S. Tasch, G. Leising, U. Scherf, *Synth. Met.* **1995**, *71* (1), 2125.
14. F. Lucas, L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (32), 7740.
15. L. Sicard, F. Lucas, O. Jeannin, P. A. Bouit, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (27), 11066.
16. F. Lucas, N. McIntosh, E. Jacques, C. Lebreton, B. Heinrich, B. Donnio, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, J. Cornil, C. Poriel, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (23), 8804.
17. C. Brouillac, F. Lucas, D. Tondelier, J. Rault-Berthelot, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, C. Poriel, *Adv. Optical Mater.* **2022**, 2202191.
18. L. Sicard, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Quinton, C. Poriel, *ChemPlusChem* **2018**, *83* (9), 874.

19. Y. Suzaki, T. Yagyū, Y. Yamamura, A. Mori, K. Osakada, *Organometallics* **2002**, 21 (24), 5254.
20. Y. Yoshigoe, Y. Suzaki, K. Osakada, *Chem. Lett.* **2014**, 43 (8), 1337.
21. A. V. Kulinich, E. K. Mikitenko, A. A. Ishchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (5), 3444.
22. P. Jacques, B. Graff, V. Diemer, E. Ay, H. Chaumeil, C. Carré, J.-P. Malval, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 531, 242.
23. A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, *Opt. Spectrosc.* **2008**, 104 (1), 57.





# Conclusions et perspectives

Lors de mes travaux de thèse, j'ai pu développer deux thématiques. La première concerne l'étude, depuis la conception jusqu'au dispositif, de matrices hôtes, possédant un design *D-spiro-A* pour des PhOLEDs monocouches (SL-PhOLEDs). La deuxième a porté sur le développement de nouvelles générations de SCOs courbes, que nous avons également incorporés dans des dispositifs d'électronique organique.

## Conclusions sur les SL-PhOLEDs

Après avoir décrit brièvement le fonctionnement des SL-PhOLEDs et rapporté les meilleures performances de la littérature, nous avons présenté, dans le chapitre 1, l'étude de six nouvelles matrices hôtes *D-spiro-A* réparties en deux familles distinctes. La première correspond aux matrices hôtes comportant le fragment oxyde de diphenylphosphine ( $\text{POPh}_2$ ) utilisé comme accepteur d'électron et fixé en position 2 ou 7 d'un fluorène. Pour le fragment donneur, deux unités ont été utilisées : l'indoloacridine (IA) et la quinolinoacridine (QA). Ainsi, quatre nouvelles matrices ont donc été synthétisées : **SQA-2,7-F( $\text{POPh}_2$ )<sub>2</sub>**, **SIA-2,7-F( $\text{POPh}_2$ )<sub>2</sub>**, **SQA-2-F $\text{POPh}_2$**  et **SIA-2-F $\text{POPh}_2$**  (Figure 168, haut). De cette manière, l'influence de la nature du donneur et du nombre de substituants sur le fluorène sur les propriétés et les performances des SL-PhOLEDs a pu être mise en évidence. Parmi ces matrices, nous avons démontré que les performances étaient bien meilleures pour les matrices possédant le donneur QA par rapport à celles possédant IA grâce à des mobilités de charges plus équilibrées induisant une meilleure recombinaison des charges au centre de l'EML. **SQA-2-F $\text{POPh}_2$**  s'est ensuite montrée beaucoup plus performante que **SQA-2,7-F( $\text{POPh}_2$ )<sub>2</sub>** et a mené à un record de performance avec le dopant Flr6 avec une EQE de 10,2 % ainsi qu'une performance très proche du record en vert (22,7 %) avec une EQE de 19,3 %. Cette matrice a ensuite été incorporée dans un dispositif blanc pour l'éclairage. Cependant, nous n'avons pas obtenu des coordonnées chromatiques CIE dans la zone blanche, mais dans une zone dite de « lumière chaude » qui peut aussi servir pour l'éclairage. Les performances sont très élevées avec une EQE de 24,4 %.

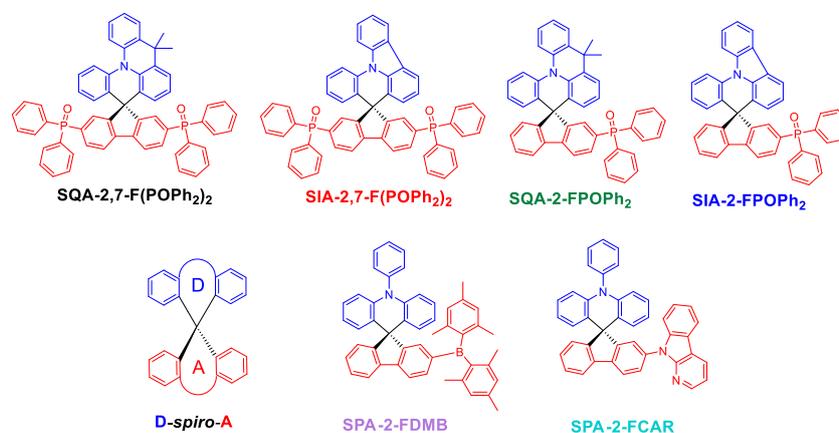


Figure 168 Matrices hôtes synthétisées dans le chapitre 1.

Lors de la deuxième étude, deux nouveaux accepteurs ont été testés : le diméthylborane et la  $\alpha$ -carboline. Le fragment phénylacridine (PA) en tant que donneur a été choisi pour ses excellentes performances observées dans des travaux antérieurs. Ainsi, deux nouvelles matrices ont été synthétisées : **SPA-2-FDMB** et **SPA-2-FCAR** (Figure 168, bas) qui ont été comparées à **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**. L'influence de l'accepteur sur les propriétés et les performances a donc pu être mise en évidence. Malheureusement, les performances de **SPA-2-FCAR** se sont révélées très faibles en SL-PhOLED RVB. Pour **SPA-2-FDMB**, les performances n'étaient pas non plus à la hauteur des précédentes, en rouge et vert, cependant, avec le dopant jaune, un record a été obtenu avec une EQE de 8,1 %. La combinaison d'un bon alignement des orbitales frontières et d'une bonne interaction avec le dopant conduisant à un transport de charge plus équilibré semble être les raisons principales. Ainsi, lors de ce premier chapitre, nous avons pu montrer l'efficacité du design *D-spiro-A* en SL-PhOLED, ce qui nous a permis d'obtenir des records de performance avec les dopants Flr6 (bleu), PO-01 (jaune) et en « lumière chaude » pour l'éclairage. **SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** a aussi montré sa très bonne efficacité avec le dopant Ir(ppy)<sub>2</sub>acac (vert) et une performance proche du record.

## Perspectives des SL-PhOLEDs

Dans ce domaine des matrices pour SL-PhOLEDs, les performances sont maintenant élevées et sont déjà proches des meilleures performances rapportées pour les ML-PhOLEDs qui se situent aux alentours des 30 %. Cependant, des perspectives sont encore envisageables pour augmenter l'efficacité et la stabilité des SL-PhOLEDs.

La première perspective concerne l'émission de lumière blanche. Si, lors de ma thèse, une optimisation importante du dispositif a été réalisée pour augmenter les performances avec des dopants rouge, vert et bleus, une optimisation importante est encore nécessaire pour arriver à concevoir des SL-PhOLEDs avec une émission de lumière blanche.

La deuxième perspective concerne l'étude du transport de charge dans l'EML. Nous avons démontré récemment l'impact du dopant sur le transport de charges dans l'EML même à faible ratio (8 % de dopant).<sup>1</sup> Afin de mieux comprendre toutes les performances obtenues, il serait intéressant d'étudier directement l'EML et non seulement la matrice hôte pour voir l'impact du dopant sur la morphologie (par études AFM) et sur le transport de charges en mesurant les mobilités de trous et d'électrons.

La troisième perspective concerne l'élaboration de nouvelles matrices hôtes pour encore augmenter les performances, notamment en bleu. Pour cela, il est important d'avoir une  $E_T$  élevée, un

bon alignement des niveaux HOMO et LUMO par rapport au niveau de Fermi des électrodes et un transport de charges équilibré. Nous avons vu que les matrices *D-spiro-A* avec un seul oxyde de phosphine conduisaient à de très bonnes performances (**SQA-2-FPOPh<sub>2</sub>** et **SPA-2-FPOPh<sub>2</sub>**). L'idée serait de garder les mêmes donneurs et accepteurs, mais de changer la position du POPh<sub>2</sub> sur le fluorène. En effet, trois autres positions sont possibles : 1, 3 ou 4 (Figure 169). Ainsi, six matrices hôtes pourraient être synthétisées. Avec les positions 1 et 3, une rupture de conjugaison serait présente ce qui augmenterait l' $E_T$  que nous avons mesurée à 2,82 eV avec le POPh<sub>2</sub> en position 2 du fluorène. En position 4, l' $E_T$  devrait aussi être légèrement plus élevée qu'en position 2, comme nous l'avons déjà démontré lors de précédents travaux.<sup>2</sup> Une  $E_T$  plus élevée peut favoriser le transfert d'excitons de la matrice au dopant, notamment avec les dopants bleus. Il faudra cependant s'assurer que le niveau de la LUMO ne soit pas trop haut pour favoriser une bonne injection des charges.

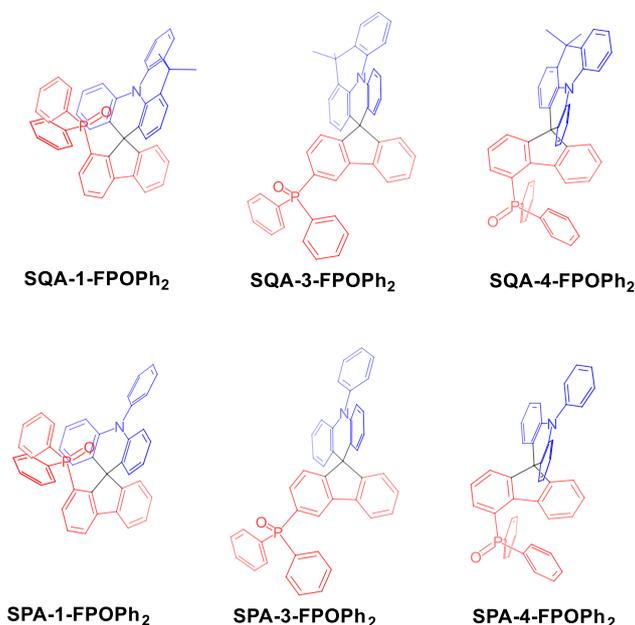


Figure 169 Structures moléculaires des matrices en perspective.

## Conclusions sur les nano-anneaux à base de carbazoles *N*-substitués

La deuxième grande partie de ma thèse a concerné cette nouvelle génération de SCOs, appelé nano-anneaux. Le chapitre 2 représente la partie bibliographique de cette thèse et détaille tous les nano-anneaux qui ont été incorporés dans des dispositifs électroniques à ce jour. La seconde partie de ce chapitre traite des différents types de nano-anneaux possédant une structure D/A. Nous avons essayé de comprendre la meilleure stratégie pour obtenir un fort ICT dans un nano-anneau.

Ensuite, deux chapitres détaillant la synthèse de nouveaux nano-anneaux pour l'électronique ont été présentés. Le chapitre 3 présente, dans un premier temps, l'impact de la géométrie de

2,7-tétracarbazoles (linéaire vs cyclique) sur les propriétés et les performances en OFET et PhOLED. Deux substituants ont été étudiés : une chaîne butyle et une pyridine permettant d'obtenir quatre tétracarbazoles : **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]L-Bu-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]L-Py-Cbz** (Figure 170). Les composés ont été obtenus avec de hauts rendements de synthèse, ce qui est un point essentiel pour des applications en électronique. Nous avons ensuite, vu à travers une étude structure-propriétés que les nano-anneaux, de par leur géométrie, ont des propriétés structurales uniques. En effet, la courbure des tétracarbazoles influe fortement sur les propriétés électroniques conduisant à des gaps plus étroits que leurs homologues linéaires. Les composés ont ensuite été incorporés dans des OFETs et ont montré moins de défauts dans le matériau pour les nano-anneaux que les dérivés linéaires, ce qui est un des avantages des nano-anneaux. Les tétracarbazoles avec la chaîne butyle ont ensuite été incorporés dans une ML-PhOLED avec un dopant rouge (Ir(MDQ)<sub>2</sub>acac). Les performances de **[4]C-Bu-Cbz** se sont montrées bien plus élevées que **[4]L-Bu-Cbz** avec une EQE de 17,0 % (vs 11,1 %) montrant encore une fois l'avantage des nano-anneaux.

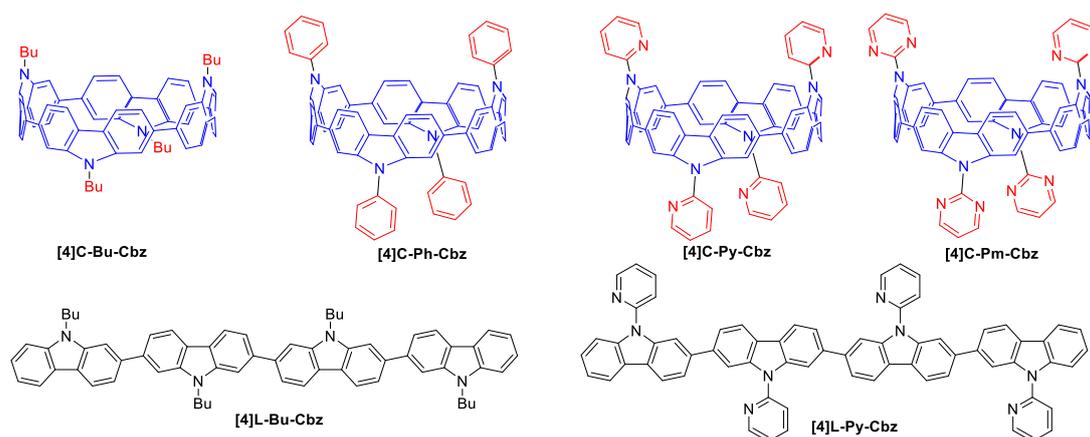


Figure 170 Structures moléculaires des tétracarbazoles vus dans le chapitre 3.

Dans un second temps, nous avons comparé l'impact de la nature du substituant sur les propriétés et les performances des dispositifs électroniques. Quatre substituants ont été comparés : une chaîne butyle, un fragment phényle et deux groupements hétérocycliques électroattracteurs : la pyridine et la pyrimidine. Ainsi, quatre nano-anneaux ont été comparés : **[4]C-Bu-Cbz**, **[4]C-Ph-Cbz**, **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** (Figure 170). L'étude des paramètres géométriques a permis de mieux comprendre l'évolution des orbitales frontières et les propriétés photophysiques. Le transfert de charge intramoléculaire (ICT) a ensuite été étudié. Un faible effet solvatochrome a été observé pour les deux nano-anneaux D/A montrant l'inexistence de l'ICT. Lors de l'incorporation dans des OFETs, les mobilités de charges sont plus faibles pour **[4]C-Py-Cbz** et **[4]C-Pm-Cbz** que celles observées pour **[4]C-Bu-Cbz**. Cependant, toujours très peu de défauts sont observés dans les matériaux. **[4]C-Py-Cbz** a

ensuite été incorporé dans une ML-PhOLED, mais les performances n'ont pas été améliorées par rapport à **[4]C-Bu-Cbz** avec une EQE de 8,2 %.

## Perspectives sur les nano-anneaux à base de carbazoles *N*-substitués

Dans ce chapitre, nous avons vu que les substituants électroattracteurs devaient être assez forts pour localiser la LUMO seulement sur l'accepteur afin de séparer les orbitales frontières. Même si nous avons réussi via l'obtention d'un pyridinium, à délocaliser la LUMO, les formes chargées ne sont pas les molécules idéales pour des applications en électronique. Il serait donc intéressant d'utiliser un accepteur plus fort comme la diphényltriazine en périphérie d'un nano-anneau à base de carbazoles (Figure 171). Ce fragment est, de plus, bien connu dans le domaine des OLEDs. La séparation des orbitales frontières pourrait aussi permettre d'augmenter l' $E_T$  pour pouvoir utiliser ce nano-anneau en tant que matrice hôte pour PhOLED.

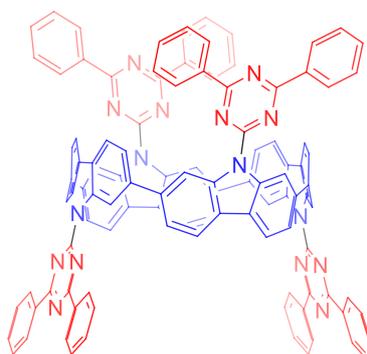


Figure 171 Structure moléculaire du nano-anneau avec quatre unités carbazoles substituées par des diphényltriazines.

## Conclusions sur les nano-anneaux hybrides

Dans le chapitre 4, nous avons ensuite étudié un nouveau type de nano-anneau D/A, appelé nano-anneau hybride avec un fragment donneur et un fragment accepteur alternés au sein du même cycle. Comme donneur nous avons gardé le fragment carbazole et comme accepteur nous avons choisi la fluorénone. Lors de la synthèse de ce composé, nous n'avons pas pu isoler le produit attendu, mais seulement un nano-anneau possédant trois carbazoles et une fluorénone : **[4]C-3Cbz-1FO**. Les propriétés de ce composé ont ensuite été comparées à **[4]C-Bu-Cbz** mettant en évidence l'impact de la fluorénone sur les propriétés électroniques et photophysiques. Un effet solvatochrome a été observé pour **[4]C-3Cbz-1FO** qui a ensuite été caractérisé par le modèle de Lippert-Mataga et le modèle  $E_T(30)$  montrant un ICT fort dans le nano-anneau.

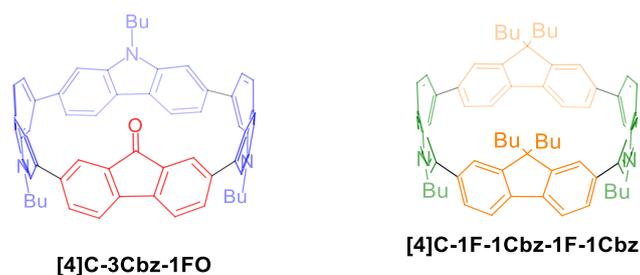


Figure 172 Structure moléculaire de **[4]C-3Cbz-1FO** et **[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz**.

Nous avons ensuite essayé de comprendre la réaction inattendue observée avec **[4]C-3Cbz-1FO** en synthétisant un nouveau nano-anneau hybride avec les fragments carbazoles et fluorènes. Lors de cette réaction, nous avons pu isoler les six nano-anneaux possibles montrant le fort mélange de produits lors de cette réaction. Pour comprendre pourquoi nous avons eu ce résultat, nous avons étudié les réactions thermodynamiquement possibles entre les complexes de tétraplatine correspondant de chaque nano-anneau, en partant de l'hypothèse que le nano-anneau alterné était le produit cinétique. Nous avons pu démontrer, par les calculs théoriques, que la formation des six nano-anneaux était possible dès le rang 2 thermodynamiquement et par interactions entre les orbitales. L'analyse des propriétés structurales a permis de mieux comprendre l'évolution des HOMO et LUMO et des propriétés photophysiques.

## Perspectives sur les nano-anneaux hybrides

Le développement de cette nouvelle voie de synthèse nous permet d'envisager plusieurs perspectives. Premièrement, par cette voie de synthèse, de nouveaux accepteurs peuvent être utilisés comme le fluorène dimalonitrile par exemple (Figure 173). En effet, la synthèse pourrait se faire directement à partir de **[4]C-3Cbz-1FO** par une condensation de Knoevenagel. La force électroattractrice plus importante induirait une meilleure localisation de la HOMO et de la LUMO sur les fragments donneurs et accepteurs respectivement qui permettrait d'augmenter l'ICT. D'autres accepteurs comme le benzothiadiazole ou le diketopyrrolopyrrole (DPP) peuvent aussi être envisagés grâce à leurs facultés à attirer les électrons (Figure 173).

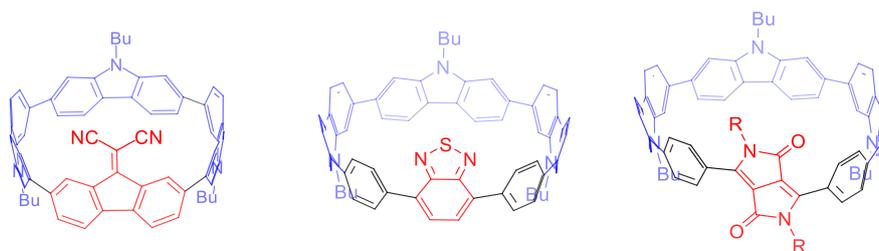


Figure 173 Exemples de nano-anneaux D/A par la synthèse « hybride » avec comme donneurs le carbazole et comme accepteur le fluorène dicyanovénylène (gauche), le benzothiadiazole (milieu) et le diketopyrrolopyrrole (droite).

Deuxièmement, un autre type de nano-anneau D/A, via une autre voie de synthèse peut être envisagé. L'objectif est d'incorporer un seul donneur et un seul accepteur au sein du cycle séparé par des phényles. La voie de synthèse privilégiée serait celle en « U » développée par l'équipe de Jasti.<sup>3</sup> Cette synthèse consiste à former un synthon en « U » puis à réaliser un couplage de Suzuki-Miyaura, pour former le nano-anneau (Figure 174). Ce type de synthèse est déjà omniprésente dans la littérature et notre équipe la développe également depuis 1 an.<sup>4-10</sup> Il serait alors possible d'incorporer plusieurs donneurs dans le synthon en « U » tel que SPA ou SQA par exemple et comme accepteur la fluorénone ou le fluorène dimalonitrile pourrait être considérés. La tétrazine peut être aussi envisagée, car elle a l'avantage d'être courbée dans sa forme non oxydée, ce qui peut faciliter la synthèse lors du couplage de Suzuki-Miyaura.<sup>11</sup> Une multitude de donneurs et d'accepteurs différents peut être ensuite envisagée. L'avantage des composés SQA et SPA en tant que donneur est la présence du carbone *spiro* qui induit une rupture de conjugaison et permet ainsi une meilleure localisation de la HOMO. De plus, si une meilleure séparation des orbitales frontières est obtenue, une  $E_T$  plus haute pourrait ainsi être envisagée. Cela permettrait d'utiliser ces nano-anneaux en tant que matrice hôte ou en tant qu'émetteur TADF.

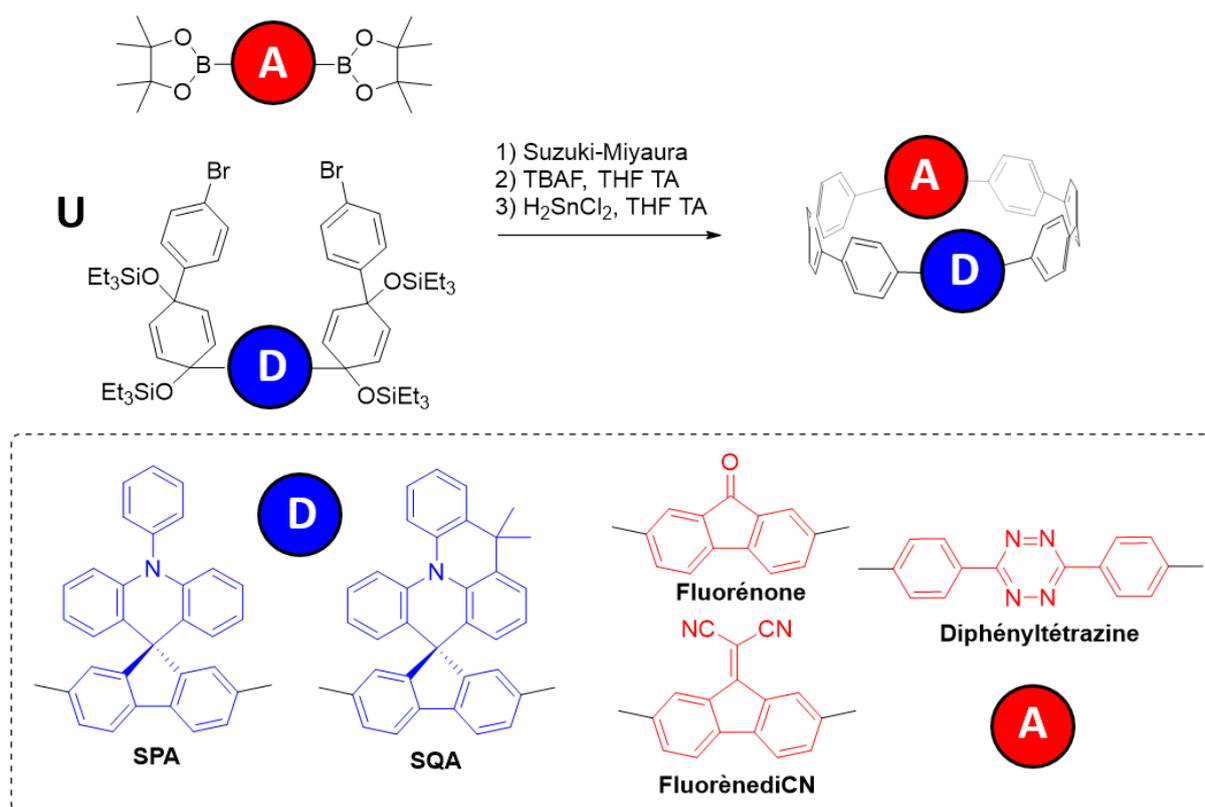


Figure 174 Haut, synthèse de nano-anneaux D/A séparé par des phényles. Bas, exemples de fragments donneurs et accepteurs.

## Références

1. F. Lucas, C. Brouillac, S. Fall, N. Zimmerman, D. Tondelier, B. Geffroy, N. Leclerc, T. Heiser, C. Lebreton, E. Jacques, C. Quinton, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8345.
2. C. Poriel, L. Sicard, J. Rault-Berthelot, *Chem. Commun.* **2019**, *55* (95), 14238.
3. R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646.
4. P. J. Evans, E. R. Darzi, R. Jasti, *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 404.
5. B. M. White, Y. Zhao, T. E. Kawashima, B. P. Branchaud, M. D. Pluth, R. Jasti, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (9), 1173.
6. J. M. Van Raden, B. M. White, L. N. Zakharov, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (22), 7341.
7. J. M. Van Raden, S. Louie, L. N. Zakharov, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 2936.
8. Y. Yang, O. Blacque, S. Sato, M. Juricek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (24), 13529.
9. J. M. Van Raden, E. R. Darzi, L. N. Zakharov, R. Jasti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (24), 5721.
10. V. K. Patel, E. Kayahara, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (15), 5742.
11. C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, L. Vignau, P. Audebert, *New. J. Chem.* **2015**, *39* (12), 9700.



# General supporting experimental informations

## Table of contents

1	General information.....	263
1.1	Synthesis.....	263
1.2	Spectroscopic studies.....	263
1.3	Electrochemical studies.....	265
1.4	Theoretical modelling.....	266
1.5	Thermal analysis.....	266
1.6	Organic Field-Effect Transistors (OFETs) fabrication.....	267
1.7	Space-Charged Limited Current (SCLC) Devices.....	267
1.8	PhOLEDs Devices fabrication and characterization.....	268
1.9	Atomic Force Microscopy (AFM) Measurement.....	268
1.10	X-ray.....	268
2	Synthetic procedures.....	270
2.1	Molecules from Chapitre 1.....	270
2.2	Molecules from Chapitre 3.....	283
2.3	Molecules from Chapitre 4.....	299
2.4	Hybrides nano-hoops Fluorene/Carbazole.....	304
3	X-Ray.....	307
	Chapitre 3.....	307
	Chapitre 4.....	310
4	References.....	314

# 1 General information

## 1.1 Synthesis

All manipulations of oxygen and moisture-sensitive materials were conducted with a standard Schlenk technique. All glassware was kept in an oven at 80 °C. Argon atmosphere was generated by three repetitive cycles of vacuum/Argon using a schlenk ramp. Commercially available reagents and solvents were used without further purification other than those detailed below. THF and toluene were obtained through a PURE SOLV™ solvent purification system. Light petroleum refers to the fraction with bp 40-60 °C. Analytical thin layer chromatography was carried out using aluminium backed plates coated with Merck Kieselgel 60 GF254 and visualized under UV light (at 254 and 360 nm). Flash chromatography was carried out using Teledyne Isco CombiFlash® Rf 400 (UV detection 200-360 nm) or Teledyne Isco CombiFlash Nextgen 300+ (UV detection 200-360 nm), over standard silica cartridges (Redisep® Isco or Puriflash® columns Interchim). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz instruments (<sup>1</sup>H frequency, corresponding <sup>13</sup>C frequency: 75 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. The residual signals for the NMR solvents used are 5.32 ppm (proton) and 54.00 ppm (carbon) for CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7.26 ppm (proton) and 77.16 ppm (carbon) for CDCl<sub>3</sub>.<sup>1</sup> The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet, q for quadruplet, dd for doublet-doublet, td for triplet-doublet and m for multiplet. High resolution mass spectra were recorded at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO-Rennes) on a Thermo Fisher Q-Exactive instrument or a Bruker MaXis 4G or a Bruker Ultraflex III.

## 1.2 Spectroscopic studies

Cyclohexane (spectroscopic grade, Acros), ethyl acetate (spectroscopic grade, Acros), tetrahydrofuran (spectroscopic grade, Acros), dichloromethane (spectroscopic grade, Acros), ethanol (spectroscopic grade, Acros), acetonitrile (spectroscopic grade, Acros), methanol (spectroscopic grade, Acros), chloroform (spectroscopic grade, Acros), 2-MeTHF (spectroscopic grade, sigma aldrich), 1 N solution of sulfuric acid in water (Standard solution, Alfa Aesar), and quinine sulfate dihydrate (99+%, ACROS organics) were used without further purification.

UV - visible spectra were recorded using an UV - Visible spectrophotometer JASCO - V630BIO.

Emission spectra were recorded with a HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with a Xenon lamp. Singlet energy levels were calculated from the onset of the fluorescence spectrum at RT. Conversion in electron-volt was obtained with the following formula:

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda}$$

with  $h = 6.62607 \times 10^{-34}$  J.s,  $c = 2.99792 \times 10^{17}$  nm.s<sup>-1</sup> and  $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19}$  J. This equation can be simplified as:

$$E(eV) = \frac{1239.84}{\lambda}$$

with  $\lambda$  formulated in nm

Quantum yields in solution ( $RQ_f$ ) were calculated relative to quinine sulfate ( $RQ_f(\text{ref}) = 0.546$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N).  $RQ_f$  was determined according to the following equation,

$$RQ_f = RQ_f(\text{ref}) \times \frac{\text{Grad}_s}{\text{Grad}_r} \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_r}\right)^2$$

where subscripts s and r refer respectively to the sample and reference, Grad is the gradient from the plot of integrated fluorescence intensity vs absorbance,  $\eta$  is the refracting index of the solvent ( $\eta_s = 1.427$  for cyclohexane and  $\eta_s = 1.421$  for dichloromethane). Five solutions of different concentration ( $A < 0.1$ ) of the sample and five solutions of the reference (quinine sulfate) were prepared. The integrated area of the fluorescence peak was plotted against the absorbance at the excitation wavelength for both the sample and reference. The gradients of these plots were then injected in the equation to calculate the reported quantum yield value for the sample.

Lippert-Mataga-Ooshika formalism<sup>2-4</sup> was used to estimate the excited state dipole moment.

$$\Delta\nu = \frac{2(\Delta\mu)^2}{r^3hc} \Delta f + C \quad \text{with} \quad \Delta f = \left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{n^2+1}\right)$$

With  $\Delta\nu$  being the Stokes shift ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\Delta\mu$  the dipole moment difference between  $S_0$  and  $S_1$  states (D),  $r$  the radius of the solvation sphere (cm) obtained from geometry optimisation at the ground state (DFT B3LYP 6-31g(d)),  $h$  the Planck constant ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $c$  the celerity ( $2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Delta f$  the orientation polarisability of the solvent calculated from its dielectric constant  $\varepsilon$  ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ ) and its refractive index  $n$ , and  $C$  a constant.

Experimentally,  $\Delta\nu$  were calculated from the maximal wavelength in absorption and emission spectra measured in different solvents (cyclohexane, dichloromethane, tetrahydrofuran, ethanol, chloroform, methanol and acetonitrile).  $\Delta f$  were calculated from  $\varepsilon$  and  $n$  for these solvents. Then,  $\Delta f$  as a function of  $\Delta\nu$  was plotted and the slope is calculated using a linear regression. Finally,  $\Delta\mu$  is calculated as follow:

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{r^3 hc \cdot slope}{2}}$$

Excited state dipole moment  $\mu^*$  is then calculated from the ground state dipole moment  $\mu$  estimated by DFT calculations and  $\Delta\mu$ . ( $\mu^* = \Delta\mu - \mu$ )

Absolute quantum yields of the films were recorded using a deported HORIBA Scientific Quanta-Phi integrating sphere linked to the Fluoromax-4.

Fluorescent decay measurements were carried out on the HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with its TCSPC pulsed source interface. Fluorescent decay measurements were carried out on the HORIBA Scientific Fluoromax-4 at 77 K.

Spin-coated films were prepared from a 1 mg/mL in THF solution using a Labspins Tournette from Süss Microtec.

### 1.3 Electrochemical studies

Electrochemical experiments were performed under argon atmosphere using a Pt disk electrode (diameter 1 mm). The counter electrode was a vitreous carbon rod. The reference electrode was either a silver wire in a 0.1 M AgNO<sub>3</sub> solution in CH<sub>3</sub>CN for the studies in oxidation or a silver wire coated by a thin film of AgI (silver(I)iodide) in a 0.1 M Bu<sub>4</sub>NI solution in DMF for the studies in reduction. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) couple served as internal standard. The three electrodes cell was connected either to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the EChem Software or to a potentiostat/galvanostat (Autolab/PSTAT101) monitored with the Nova 2.1 Software. Activated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at - 0.405 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> system. Following the work of Jenekhe,<sup>5</sup> we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionization potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data. The LUMO level was calculated from: LUMO (eV) = -[E<sub>onset</sub><sup>red</sup> (vs SCE) + 4.4]. Similarly the HOMO level was calculated from: HOMO (eV) = -[E<sub>onset</sub><sup>ox</sup> (vs SCE) + 4.4], based on a SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from:  $\Delta E^{el} = |\text{HOMO-LUMO}|$  (in eV).

## 1.4 Theoretical modelling

Full geometry optimization of the ground state and vibrational frequency calculation were performed with Density Functional Theory (DFT)<sup>6-7</sup> using the hybrid Becke-3 parameter exchange functional<sup>8-10</sup> and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional<sup>11</sup> (B3LYP) implemented in the Gaussian 16 program suite,<sup>12</sup> using the 6-31G(d) basis set and the default convergence criterion implemented in the program. Geometry optimization was performed starting from the X-ray diffraction crystal structure geometry or optimization in Chem 3D software. All stationary points were characterized as minima by analytical frequency calculations.

Optical transition diagrams were obtained through TD-DFT calculations performed using the B3LYP functionals and the 6-311+G(d,p) basis set from the geometry of  $S_0$ .

$T_1$  to  $S_0$  energy transition was calculated from the difference between the total energy of the molecule in its respective excited triplet state (found through TD-DFT, B3LYP 6-311+G(d,p)) and its ground state (found through TD-DFT, B3LYP 6-311+G(d,p)) in their optimized geometry.

Spin density (SD) representation was obtained through TD-DFT calculations performed using the extended 6-311+G(d,p) basis set and a triplet spin on the previously optimized geometry of  $T_1$ .

Calculations were carried out on the OCCIGEN calculator of the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES (Montpellier) under project N° 2021-A0100805032). This work was also granted access to the HPC resources of CEA-TGCC under the allocation 2022- AD010814136 awarded by GENCI.

Figures were generated with GaussView 6.0 and GaussSum 3.0.

## 1.5 Thermal analysis

Melting points were measured using Electrochemical Melting Point apparatus for intermediates compounds. For target compounds they were extracted from the second heating curve of DSC measurements.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was carried out by using a Mettler-Toledo TGA-DSC-1 apparatus. TGA curves were measured at 10 ° C/min from 30 ° C to 1000 ° C under a nitrogen flux. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out by using a NETZSCH DSC 200 F3 instrument equipped with an intracooler DSC traces were measured at 10 ° C/min, 2 heating/cooling cycles were successively carried out under a nitrogen flux.

## 1.6 Organic Field-Effect Transistors (OFETs) fabrication

The fabrication process is described as follows: 150 nm thick aluminium layer was evaporated and patterned by conventional photolithography on a 5×5 cm<sup>2</sup> rigid glass substrate. Then, SU-8 2000.5 Photoresist from Microchem13 was then spin-coated in order to obtain a 200 nm thick layer. 40 nm thick gold layer was then thermally evaporated and patterned by photolithography. Finally, the OSCs were deposited by evaporation under vacuum as a 40 nm thick layer.

## 1.7 Space-Charged Limited Current (SCLC) Devices.

### 1.7.1 Fabrication of Hole-Only Space-Charge Limited Current (SCLC) Devices.

ITO-coated glass was used as a substrate. A sequential cleaning of the substrates in soap water, distilled water, acetone, and isopropanol (15 min for each step) using ultrasonic bath was performed. A thin, highly conductive PEDOT:PSS layer was spin-coated onto pre-cleaned ITO and used as a bottom electrode. Then, samples were thermally annealed at 120 °C for 15 min. The active layer was co-evaporated under high vacuum ( $<10^{-6}$  Torr) at a rate of 0.2–0.3 nm/s. SCLC devices were completed by sequential thermal evaporation of MoO<sub>3</sub> (7 nm) and Ag (250 nm) layers.

### 1.7.2 Fabrication of Electron-Only Space-Charge Limited Current (SCLC) Devices

Identical ITO substrates and cleaning conditions were applied as for hole-only samples (see above). A thin ZnO layer (20–25 nm) was spin-coated onto pre-cleaned ITO and thermally annealed at 110 °C for 10 min and used as a bottom contact. The active layer was deposited as previously for hole-only SCLC devices, and devices were completed by a sequential evaporation of Ca (20 nm) and Al (300 nm) as a top contact.

SCLC diode current–voltage characteristics were measured, inside the glovebox, using a Keithley semiconductor characterization system 4200. The active-layer thicknesses were measured after SCLC characterization using a profilometer

## 1.8 PhOLEDs devices fabrication and characterization

The structure of the blue and green SL devices is the following: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Emissive layer host:guest p % (100 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm). The structure of the white SL-PhOLED devices is the following: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Emissive layer 1 host:Flrpic p % (50 nm)/Emissive layer 1 host:PO-01 p % (50 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm). In these devices, ITO/PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) is used as the anode and a thin film of lithium fluoride covered with aluminum is the cathode. p is the doping rate of the iridium emitters in the EML. The devices have been fabricated onto patterned ITO coated glass substrates from XinYan Tech (thickness: 100 nm and sheet resistance: less than 20  $\Omega/\text{m}$ ). The organic materials are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum ( $< 10^{-6}$  Torr) at a rate of 0.2 – 0.3 nm/s. The entire device is fabricated in the same run without breaking the vacuum. In this study, the thicknesses of the different organic layers were kept constant for all the devices. The active area of the devices defined by the overlap of the ITO anode and the metallic cathode was 0.3  $\text{cm}^2$ . The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10B) combined with a multimeter and a 1  $\text{cm}^2$  area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer. All the measurements were performed at room temperature and at ambient atmosphere with no further encapsulation of devices.

## 1.9 Atomic Force Microscopy (AFM) Measurement

AFM images were recorded on the Bruker Multimode 8 using PeakForce Tapping with a resolution of  $512 \times 512$  pixels on a  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  surface. The scan rate has been set at 1 Hz. Each scan line in the image was scanned from left to right (trace) and from right to left (retrace). The observed topographic features were verified for their consistency between trace and retrace images. Amplitude setpoint was set to 2.81 mV, and the drive amplitude was set to 10.38 mV. Roughness has been extracted from these images using Nano Scope Analysis 1.8 after a clean image treatment.

## 1.10 X-ray

Crystals were picked up with a cryoloop and then frozen at 150 K under a stream of dry  $\text{N}_2$ . Data were collected on a D8 VENTURE Bruker AXS diffractometer with  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Structures were solved by direct methods (SIR92)<sup>1</sup> and refined (SHELXL-2014/7)<sup>2</sup> by full-matrix least-squares methods as implemented in the WinGX software package.<sup>3</sup> An empirical absorption

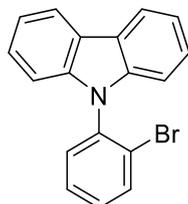
(multi-scan) correction was applied. Hydrogen atoms were introduced at calculated positions (riding model) included in structure factor calculation but not refined.

Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication Data. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)].

## 2 Synthetic procedures

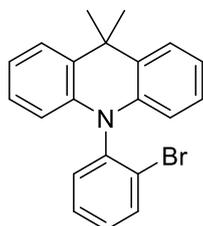
### 2.1 Molecules from Chapitre 1

#### 2.1.1 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (IA-Br)



Carbazole (3.00 g, 17.9 mmol), potassium phosphate tribasic (19.04 g, 89.71 mmol, 5.00 eq), copper (I) oxide (1.28 g, 8.97 mmol, 0.50 eq), 1-bromo-2-iodobenzene (2.76 mL, 21.53 mmol, 1.20 eq) and TMEDA (*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) (1.08 mL, 7.18 mmol, 0.40 eq) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (45 mL) under argon. The mixture was heated at 180 °C for 2 days. Then, the solvent was removed under reduced pressure and 100 mL of dichloromethane was added. The solution was poured in a solution of saturated NH<sub>4</sub>Cl (100 mL). The crude was then extracted with dichloromethane (3 times). After, the organic layer was washed with water and brine and dried over sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm) gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 0 to 10 % in 120 min at 40 mL/min, to give colorless powder (3.60 g, 11.17 mmol, **62 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.22 – 8.14 (m, 2H), 7.90 (dd, 1H), 7.65 – 7.43 (m, 3H), 7.42 – 7.35 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 2H), 7.05 (ddt, J = 10.8, 8.1, 0.9 Hz, 2H).

#### 2.1.2 10-(2-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (QA-Br)



9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridine (5.00 g, 23.9 mmol, 1.00 eq), potassium phosphate tribasic (25.36 g, 119.4 mmol, 5.00 eq), copper (I) oxide (1.71 g, 11.9 mmol, 0.50 eq), 1-bromo-2-iodobenzene (3.68 mL, 28.7 mmol, 1.20 eq) and TMEDA (1.43 mL, 9.56 mmol, 0.40 eq) were dissolved in 1,2-dichlorobenzene (50 mL) under argon. The mixture was heated at 180°C for 2 days. Then, the

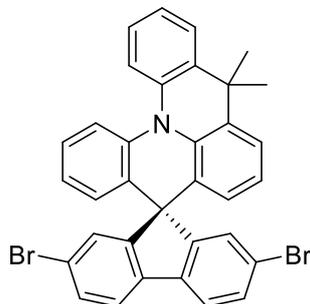
solvent was removed under reduced pressure and dichloromethane was added. The mixture was filtered over a pad of Celite® and then the solvent was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm) gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 0 to 10 % in 120 min at 40 mL/min], to give a colorless powder (8.02 g, **92 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.88 (dd,  $J$  = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 7.57 (td,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.40 (ddd,  $J$  = 7.1, 3.9, 2.3 Hz, 2H), 7.04 – 6.90 (m, 4H), 6.17 – 6.06 (m, 2H), 1.68 (d, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  139.57, 139.19, 134.95, 133.51, 130.03, 129.93, 129.88, 126.48, 126.21, 125.73, 120.81, 113.25, 35.86, 32.94, 31.09. ASAP (m/z) calculated for C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sup>79</sup>Br [M+H]<sup>+</sup>: 364.069 found: 364.069.

### 2.1.3 General procedure for the *spiro* synthesis

1<sup>st</sup> step: The halogen derivative (1.0 eq) was dissolved in dry THF under argon and the mixture was cooled to -78°C. *n*-BuLi solution (2.5 M in hexanes) (1.2 eq) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred for 30 min. 2-bromo-9H-fluoren-9-one (1.0 eq) was dissolved under argon in dry THF and this solution was added dropwise to the reaction mixture and stirred for one additional hour. Then, the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature under stirring overnight. Ethanol was added to the reaction mixture to quench potential remaining *n*-BuLi and the solvent was then removed under reduced pressure.

2<sup>nd</sup> step: Without further purification, the crude was dissolved in acetic acid and hydrochloric acid (37 %) was added under stirring. The reaction mixture was refluxed (115 °C) overnight under stirring. After cooling to room temperature, water was added to the reaction mixture. A green precipitate appeared and was filtered off and solubilized in DCM. The solution was then washed with a solution of 1 M of NaHCO<sub>3</sub> (2 times) and water (1 time) and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was purified with flash chromatography on silica gel.

2.1.4 2,7-dibromo-9',9'-dimethyl-9'H-spiro[fluorene-9,5'-quinolino[3,2,1-de]acridine]  
(SQA-2,7-FBr<sub>2</sub>)



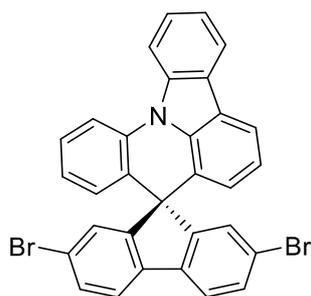
The title compound was synthesized using the general procedure for the spiro synthesis.

1<sup>st</sup> step: 10-(2-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (500 mg, 1.37 mmol, 1.0 eq) in THF (15 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 0.66 mL, 1.65 mmol, 1.2 eq) and 2,7-dibromo-9H-fluorene-9-one (464 mg, 1.37mmol, 1.0 eq) in THF (40 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (15 mL) and hydrochloric acid 37 % (3 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 10 % to 20 % in 60 min at 30 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (487 mg, **59 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.78 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 1H), 7.73 – 7.54 (m, 6H), 7.39 – 7.31 (m, 3H), 7.24 (ddd, *J* = 8.0, 7.2, 1.4 Hz, 2H), 7.19 (dd, *J* = 1.8, 0.5 Hz, 1H), 6.91 – 6.83 (m, 2H), 6.62 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.43 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.34 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 155.70, 151.95, 140.67, 138.90, 138.51, 137.06, 136.34, 134.98, 134.80, 131.73, 130.78, 130.23, 127.88, 127.75, 127.10, 126.57, 126.48, 124.50, 123.63, 123.49, 123.15, 123.01, 122.73, 122.22, 122.05, 121.75, 118.62, 116.78, 57.62, 36.91, 31.33, 22.70. HRMS (ASAP): Found [M+H]<sup>+</sup>, 604.027, C<sub>64</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub> required 604.027.

2.1.5 2,7-dibromospiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] (SIA-2,7-FBr<sub>2</sub>)



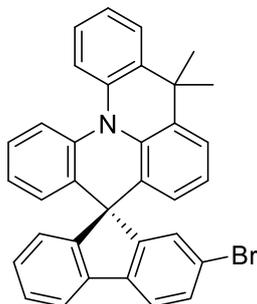
The title compound was synthesized using the general procedure for the spiro synthesis.

1<sup>st</sup> step: : 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (1.50 g, 4.66 mmol, 1.0 eq) in THF (30 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 2.23 mL, 5.59 mmol, 1.2 eq) and 2,7-dibromofluorenone (1.73 g, 5.12 mmol, 1.1 eq) in THF (60 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (50 mL) and hydrochloric acid 37 % (5 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum 10 % at 40 mL/min], a white powder was obtained (2.44 g, **93 %**); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.34–8.26 (m, 2H), 8.22 (ddd, *J* = 7.7, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.95 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H), 7.73 (dd, *J* = 8.2, 0.5 Hz, 2H), 7.67 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.4 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 7.43 (m, *J* = 8.4, 7.4, 6.0, 1.2 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J* = 1.9, 0.5 Hz, 2H), 7.13 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.91 (ddd, *J* = 7.8, 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.59 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.50 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  157.20, 138.57, 137.60, 137.00, 136.41, 131.34, 129.24, 128.80, 128.49, 127.43, 126.88, 126.18, 123.42, 123.08, 122.94, 122.65, 122.21, 121.73, 121.24, 121.19, 118.56, 114.77, 113.78, 56.84. MALDI-TOF (*m/z*) calculated for C<sub>31</sub>H<sub>17</sub>NBr<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 560.972, found: 560.971.

2.1.6 2-bromo-9',9'-dimethyl-9'H-spiro[fluorene-9,5'-quinolino[3,2,1-de]acridine]  
(SQA-2-FBr)



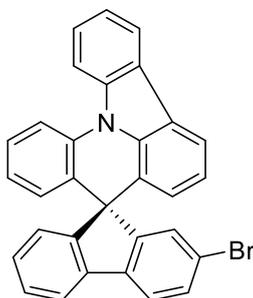
The title compound was synthesized using the general procedure for the spiro synthesis.

1<sup>st</sup> step: 10-(2-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (2 g, 5.49 mmol, 1.0 eq) in THF (70 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 2.64 mL, 6.59 mmol, 1.2 eq) and 2-bromo-9H-fluorene-9-one (1.42 g, 5.49 mmol, 1.0 eq) in THF (70 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (70 mL) and hydrochloric acid 37 % (7 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ detection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 10 % to 20 % in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (2.33 g, **81 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.92 – 7.78 (m, 1H), 7.71-7.68 (m, 2H), 7.66 – 7.28 (m, 7H), 7.27 – 7.18 (m, 3H), 7.07 – 6.93 (m, 1H), 6.89 – 6.80 (m, 2H), 6.61 (ddd, J = 7.7, 6.1, 1.5 Hz, 1H), 6.41 (ddd, J = 7.8, 2.4, 1.3 Hz, 1H), 1.97 (d, J = 4.2 Hz, 3H), 1.35 (d, J = 2.3 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 155.86, 154.21, 152.59, 149.61, 141.72, 141.58, 139.08, 138.99, 138.67, 138.50, 137.06, 136.99, 136.47, 136.32, 136.12, 135.85, 134.66, 134.53, 131.64, 131.47, 131.40, 130.54, 130.14, 128.69, 128.65, 128.56, 128.47, 127.66, 127.51, 127.42, 127.13, 127.02, 126.61, 126.53, 126.50, 124.46, 124.40, 123.60, 123.56, 123.52, 123.40, 123.08, 122.99, 122.92, 122.86, 122.50, 122.41, 121.77, 121.57, 121.53, 120.35, 120.26, 118.59, 118.48, 116.87, 116.80, 57.62, 57.60, 36.87, 31.41, 31.31, 22.72. ASAP (m/z) calculated for C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sup>79</sup>Br [M+H]<sup>+</sup>: 526.116 found: 526.117.

2.1.7 2-bromospiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridine] (SIA-2-FBr)



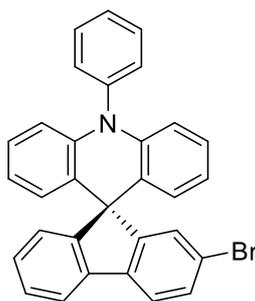
*The title compound was synthesized using the general procedure for the spiro synthesis*

1<sup>st</sup> step: 9-(2-bromophenyl)-9H-carbazole (1.5 g, 4.66 mmol, 1.0 eq) in THF (30 mL), n-Buli (2.50 M in hexanes, 2.23 mL, 5.59 mmol, 1.2 eq) and 2-bromo-9H-fluorene-9-one (1.21g 4.66 mmol, 1.0 eq) in THF (40 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (50 mL) and hydrochloric acid 37 % (5 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λ detection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 10% to 20% in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (1.44 g, **64 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.35 – 8.18 (m, 3H), 7.89 (ddt, J = 19.8, 7.7, 1.0 Hz, 2H), 7.75 (dt, J = 8.1, 0.6 Hz, 1H), 7.66 (ddd, J = 8.5, 7.3, 1.3 Hz, 1H), 7.53 (ddd, J = 8.2, 1.8, 0.7 Hz, 1H), 7.46 – 7.36 (m, 3H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 7.10 (td, J = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 6.88 (ddd, J = 8.2, 7.2, 1.1 Hz, 1H), 6.59 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.49 (dt, J = 7.6, 0.9 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 157.36, 155.28, 138.61, 138.57, 137.06, 136.60, 131.12, 129.15, 128.79, 128.66, 128.37, 128.22, 128.11, 126.78, 126.22, 125.54, 123.59, 123.32, 123.00, 122.78, 122.57, 121.66, 121.16, 120.22, 118.30, 114.63, 113.75, 56.87. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 484.070.; C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>N<sup>79</sup>Br required 484.069.

### 2.1.8 2-Bromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (SPA-2-FBr)



The title compound was synthesized using the general procedure for the spiro synthesis.

1<sup>st</sup> step: 2-Bromotriphenylamine (2.00 g, 9.26 mmol, 1.2 eq) in dry THF (88 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 3.71 mL, 9.26 mmol, 1.2 eq), 2-bromo-9H-fluorene-9-one (3.00 g, 7.72 mmol, 1.0 eq) in dry THF (40 mL).

2<sup>nd</sup> step: acetic acid (100 mL) and hydrochloric acid 37 % (10 mL).

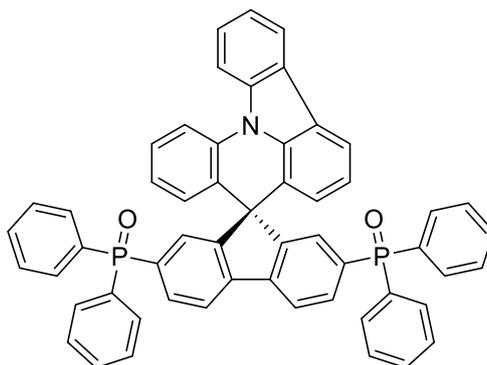
After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 10 % to 20 % in 60 min at 40 mL/min], a white solid was obtained (3.57 g, **95 %**); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.86 – 7.81 (m, 1H), 7.79 – 7.70 (m, 3H), 7.65 – 7.49 (m, 5H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 6.95 (td, J = 8.5, 7.1, 1.6 Hz, 2H), 6.59 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.43 – 6.35 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 158.99, 156.91, 141.71, 141.30, 138.80, 138.56, 131.56, 131.49, 131.31, 129.27, 129.23, 129.00, 128.30, 127.96, 127.91, 126.07, 124.23, 122.16, 121.96, 120.94, 120.57, 115.38, 57.34. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M<sup>+</sup>] 485.078; C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sub>79</sub>Br required 485.07736.

### 2.1.9 General procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups

1<sup>st</sup> step: The brominated *spiro* platform derivative (1.0 eq) was dissolved in dry THF (10 mL/mmol of *spiro*) under argon. The reaction mixture was then cooled to -78°C and *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.5 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 2 hours at -78°C. Chlorodiphenylphosphine (1.5 eq) was then added and the resulting mixture was stirred for 2 additional hours at -78°C. The reaction mixture was finally allowed to warm up to room temperature overnight under stirring. The reaction mixture was quenched with few drops of absolute ethanol and concentrated under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water, brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. Solvent was removed under reduced pressure and dried under vacuum at 60°C for 5 hours.

2<sup>nd</sup> step: Without any further purification, the crude was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 wt.% in water) ratio: 10/1 was added to the mixture which was stirred overnight at room temperature. The organic layer was washed several times with water and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude was purified with flash chromatography on silica gel.

2.1.10 Spiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridine]-2,7-diylbis(diphenylphosphine oxide)  
(SIA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)



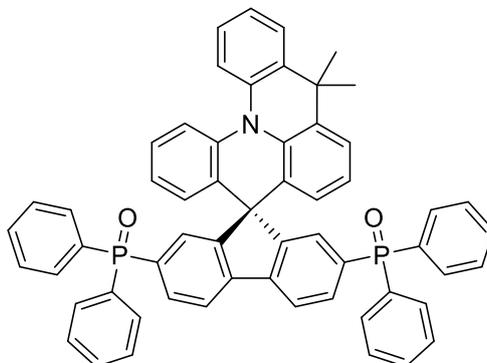
The title compound was synthesized using the general procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups.

1<sup>st</sup> step: **SIA-2-FBr<sub>2</sub>** (800 mg, 1.42 mmol, 1.0 eq) in THF (15 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 1.36 mL, 3.41 mmol, 2.4 eq) and chlorodiphenylphosphine (0.64 mL, 3.55 mmol, 2.5 eq).

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.5 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (97:3) at 20 mL/min], a white solid was obtained (0.755 g, 0.94 mmol, **66 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.22 – 8.11 (m, 3H), 7.98 (dd, J = 7.9, 2.4 Hz, 2H), 7.90 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.73 – 7.59 (m, 3H), 7.51 – 7.35 (m, 16H), 7.35 – 7.23 (m, 8H), 7.09 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.91 – 6.83 (m, 1H), 6.59 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 6.48 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 155.16, 141.88, 138.40, 136.98, 136.73, 134.74, 133.39, 133.18, 132.13, 131.99, 131.80, 131.77, 131.67, 131.64, 129.36, 129.22, 128.37, 128.27, 128.21, 126.68, 123.27, 122.86, 122.54, 122.18, 121.22, 121.15, 121.08, 120.90, 118.53, 114.67, 113.90, 57.33. MALDI-TOF (m/z) calculated for C<sub>55</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 806.237, found: 806.235.

2.1.11 (9',9'-dimethyl-9'H-spiro[fluorene-9,5'-quinolino[3,2,1-de]acridine]-2,7-diyl)bis(diphenylphosphine oxide) (**SQA-2,7-F(POPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**)



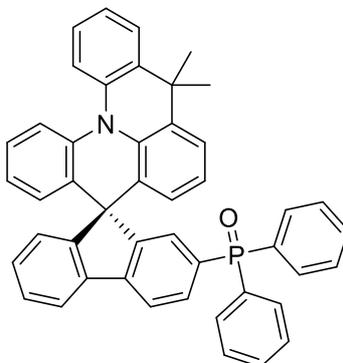
The title compound was synthesized using the general procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups.

1<sup>st</sup> step: **SQA-2-FBr<sub>2</sub>** (1.00 g, 1.65 mmol, 1.0 eq) in THF (80 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 1.59 mL, 3.96 mmol, 2.4 eq) and chlorodiphenylphosphine (0.74 mL, 4.13 mmol, 2.5 eq).

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (97:3) at 40 mL/min], a greenish powder was obtained (0.939 g, **67** %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.07 (dd, J = 7.9, 2.5 Hz, 1H), 7.90 (m, 2H), 7.84 – 7.74 (m, 2H), 7.69 (m, 4H), 7.59 – 7.41 (m, 9H), 7.31 (m, 7H), 7.23 – 7.15 (m, 1H), 7.12 – 6.94 (m, 6H), 6.90 – 6.67 (m, 3H), 6.60 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.33 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.23 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 138.34, 136.70, 134.46, 132.62, 132.01, 131.97, 131.88, 131.83, 131.40, 131.27, 130.92, 130.83, 128.58, 128.42, 128.24, 128.20, 128.04, 127.72, 127.57, 126.58, 126.16, 124.43, 123.33, 122.99, 122.83, 122.67, 118.50, 116.47, 36.70, 31.76, 22.85, 0.74. MALDI-TOF (m/z) calculated for C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 848.284, found: 848.284.

2.1.12 9',9'-dimethyl-9'H-spiro[fluorene-9,5'-quinolino[3,2,1-de]acridin]-2-yl)diphenylphosphine oxide] (SQA-2-FPOP<sub>h2</sub>)



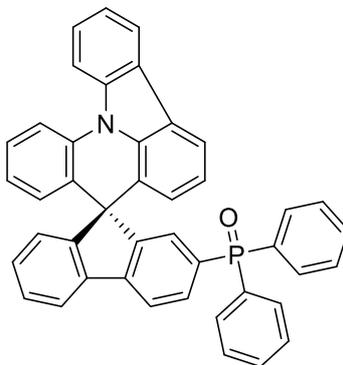
*The title compound was synthesized using the general procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups*

1<sup>st</sup> step: **SQA-2-FBr** (0.50 g 0.95 mmol, 1.0 eq) in THF (50 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 0.57 mL, 1.42 mmol, 1.5 eq) and chlorodiphenylphosphine (0.26 mL, 1.42 mmol, 1.5 eq)

2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.5 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>OH from 100 % to 97 % in 60 min at 35 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (0.47 g, **77 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.03 – 7.96 (m, 1H), 7.91 – 7.82 (m, 1H), 7.81 – 7.72 (m, 2H), 7.72 – 7.65 (m, 2H), 7.64 – 7.42 (m, 7H), 7.37 – 6.71 (m, 13H), 6.61 (ddd, *J* = 17.6, 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.37 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 1.94 (s, 3H), 1.30 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 154.91, 150.61, 150.38, 146.34, 141.52, 140.80, 138.99, 138.64, 138.51, 138.48, 136.99, 136.70, 136.37, 136.15, 135.68, 134.60, 134.24, 133.21, 132.46, 132.32, 132.02, 131.98, 131.89, 131.83, 131.79, 131.60, 131.46, 131.40, 131.27, 131.20, 130.76, 130.62, 129.51, 129.33, 128.53, 128.37, 128.34, 128.18, 128.15, 127.99, 127.74, 127.44, 127.33, 127.24, 126.92, 126.77, 126.55, 126.52, 126.26, 124.43, 124.38, 123.72, 123.39, 123.37, 123.24, 123.21, 122.99, 122.93, 122.83, 122.79, 122.46, 122.42, 121.07, 120.98, 120.23, 120.18, 120.05, 118.60, 118.35, 116.86, 116.52, 57.72, 57.62, 36.84, 36.72, 31.73, 31.47, 22.88, 22.76. MALDI (*m/z*) calculated for C<sub>46</sub>H<sub>35</sub>NO<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup>: 648.245 found: 648.246.

2.1.13 diphenyl(spiro[fluorene-9,8'-indolo[3,2,1-de]acridin]-2-yl)phosphine oxide  
(SIA-2-FPOPh<sub>2</sub>)



*The title compound was synthesized using the general procedure for the incorporation the diphenyl phosphine oxide groups*

1<sup>st</sup> step: **SIA-2-FBr** (1.20 g, 2.48 mmol, 1.0 eq) in THF (120 mL), *n*-Buli (2.50 M in hexanes, 1.49 mL, 3.72 mmol, 1.5 eq) and chlorodiphenylphosphine (0.67 mL, 3.72 mmol, 1.5 eq)

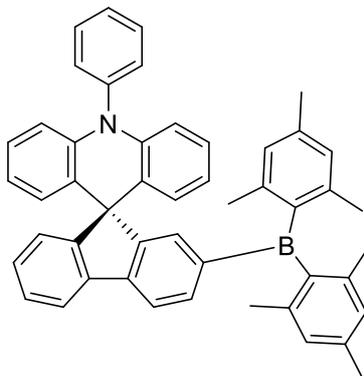
2<sup>nd</sup> step: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH from 100 % to 97 % in 60 min at 40 mL/min], giving the title compound as a colorless powder (1.06 g, **70 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.26 – 8.17 (m, 3H), 7.97 – 7.89 (m, 3H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.52 – 7.26 (m, 14H), 7.23 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.15 (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.09 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.87 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.60 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.49 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 155.78, 155.11, 154.95, 143.49, 143.46, 138.48, 138.09, 137.06, 136.76, 133.64, 133.52, 133.31, 132.26, 132.15, 132.00, 131.94, 131.86, 131.82, 131.80, 131.69, 131.67, 131.64, 129.52, 129.32, 129.18, 128.67, 128.43, 128.33, 128.17, 128.15, 126.68, 126.25, 125.51, 123.70, 123.25, 122.74, 122.57, 122.51, 121.13, 121.00, 120.21, 120.04, 118.28, 114.59, 113.79, 57.08. MALDI (*m/z*) calculated for C<sub>43</sub>H<sub>28</sub>NOP [M]<sup>+</sup>: 605.190 found: 605.189.

Spirofluorene-*N*-PhenylAcridine with one or two bromines on position 2 or 2 and 7 was dissolved in THF under argon atmosphere. Then, the mixture was cooled down to -78°C and *n*-Butyllithium was added dropwise at -78°C. The reaction was stirred for 2h at -78°C and fluorodimesitylborane was added at once under strong flux of argon. The ice bath was directly removed and the reaction was under stirring at room temperature overnight. After, ethanol was added to quench the excess of

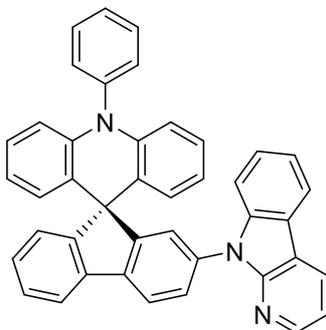
*n*-butyllithium and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, washed 3 times with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude was purified with flash chromatography on silica gel.

#### 2.1.14 2'-(dimesitylboraneyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (SPA-2-FDMB)



**SPA-2-FBr** (2,00 g, 4.11 mmol, 1.0 eq) was dissolved in THF (150 mL) under argon atmosphere. Then, the mixture was cooled down to -78°C and *n*-Butyllithium (2.50 M in hexanes, 4.28 mL, 10.7 mmol, 2.6 eq) was added dropwise at -78°C. The reaction was stirred for 2 h at -78 °C and fluorodimesitylborane (2.87 g, 10.69 mmol, 2.6 eq) was added at once under strong flux of argon. The ice bath was directly removed and the reaction was under stirring at room temperature overnight. After, ethanol was added to quench the excess of *n*-butyllithium and the solvent was removed under reduced pressure. The crude was dissolved in DCM, washed 3 times with water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the crude product was purified with flash chromatography on silica gel. After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 0 % to 20 % in 60 min at 60 mL/min], the mixture was then purified by recycling size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>) giving the title compound as a yellowish powder (1.48 g, **55 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.89 – 7.84 (m, 1H), 7.79 – 7.69 (m, 2H), 7.64 – 7.33 (m, 7H), 7.10 – 7.03 (m, 2H), 6.93 (ddd, *J* = 8.5, 7.1, 1.6 Hz, 2H), 6.74 (s, 4H), 6.57 (ddd, *J* = 8.3, 7.1, 1.2 Hz, 2H), 6.46 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 6.29 (dd, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 2H), 2.28 (s, 6H), 1.85 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 155.85, 155.53, 142.08, 141.65, 140.84, 140.68, 139.92, 138.49, 136.68, 134.19, 130.98, 130.95, 129.17, 128.22, 128.10, 127.97, 127.19, 126.52, 126.00, 125.08, 120.78, 120.33, 119.54, 114.62, 57.03, 23.16, 20.97. MALDI (*m/z*) calculated for C<sub>49</sub>H<sub>42</sub>NB [M]<sup>+</sup>: 655.340 found: 655.340.

2.1.15 10-phenyl-2'-(9H-pyrido[2,3-b]indol-9-yl)-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]  
(SPA-2-FCAR)



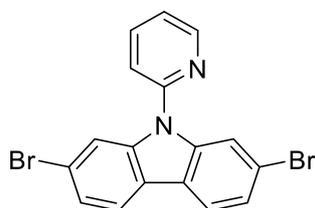
**SPA-FBr** (500 mg, 1.03 mmol, 1.0 eq),  $\alpha$ -carboline (259 mg, 1.54 mmol, 1.5 eq), Copper iodide (39 mg, 0.21 mmol, 0.2 eq), potassium carbonate (426 mg, 3.08 mmol, 3.0 eq) and phenantroline (37 mg, 0.21 mmol, 0.2 eq) were put in a Schlenk flask. Before the addition of DMF (5 mL), 3 cycles of vacuum/argon have been realized. The reaction mixture was then stirred for 3 days at reflux (155 °C) under argon atmosphere. DMF was, then, evaporated under reduced pressure et the crude mixture was dissolved in dichloromethane and filtered with pad of Celite<sup>®</sup>. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the residue was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite<sup>®</sup>;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 30 % to 50 % in 60 min at 30 mL/min giving the title compound as a white powder (346 mg, **59 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.47 – 8.40 (m, 2H), 8.16 (dt, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 8.09 (dd, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.97 (dt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 2H), 7.71 – 7.62 (m, 2H), 7.61 – 7.48 (m, 3H), 7.45 – 7.24 (m, 7H), 6.99 (ddd, *J* = 8.6, 7.1, 1.8 Hz, 2H), 6.69 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 6.62 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 2H), 6.40 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  157.21, 146.23, 141.50, 140.82, 138.81, 138.06, 136.21, 131.04, 130.94, 128.47, 128.41, 128.16, 127.93, 127.40, 127.16, 126.85, 125.68, 124.57, 123.84, 120.88, 120.72, 120.58, 120.29, 116.31, 116.12, 114.80, 110.33, 57.15. MALDI (*m/z*) calculated for C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup>: 573.220 found: 573.220.

## 2.2 Molecules from Chapitre 3

### 2.2.1 General procedure for Ullmann coupling reaction.

2,7-Dibromo-9H-carbazole (1.0 eq), aromatic iodide (1.2 eq), Cu<sub>2</sub>O (0.2 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3.0 eq) and TMEDA (0.2 eq) were dissolved in *o*-dichlorobenzene (3 mL/mmol). The resulting mixture was refluxed (185 °C) under argon atmosphere for 36 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered with a pad of Celite®. Solvent was then evaporated under reduced pressure and the product was purified with flash chromatography on silica gel.

### 2.2.2 2,7-dibromo-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (4)

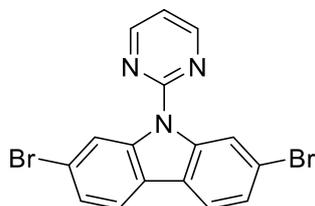


*The title compound was synthesized using the general procedure for Ullmann coupling reaction.*

2,7-dibromo-9H-carbazole (3.00 g, 9.23 mmol, 1.0 eq), 2-iodopyridine (1.18 mL, 11.1 mmol, 1.2 eq), Cu<sub>2</sub>O (0.26 g, 1.85 mmol, 0.2 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5.88 g, 27.7 mmol, 3.0 eq) and TMEDA (0.28 mL, 1.85 mmol, 0.2 eq) in *o*-dichlorobenzene (30 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 10 % to 50 % in 60 min at 40 mL/min], a colorless powder was obtained (3.62 g, **98 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.74 (ddd, *J* = 4.9, 2.0, 0.9 Hz, 1H), 8.03 – 7.94 (m, 5H), 7.61 (dt, *J* = 8.0, 0.9 Hz, 1H), 7.48 – 7.36 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 150.63, 149.92, 140.51, 138.97, 124.38, 122.50, 122.15, 121.34, 120.01, 119.05, 114.45. HRMS (ASAP, 150 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 400.928, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> required 400.928.

### 2.2.3 2,7-dibromo-9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole (**10b**)

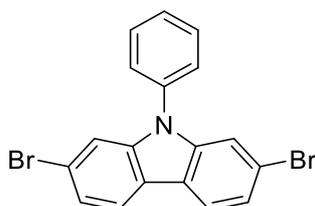


The title compound was synthesized using the general procedure for Ullmann coupling reaction.

2,7-dibromo-9H-carbazole (5.00 g, 15.38 mmol, 1.0 eq), 2-iodopyrimidine (3.80 g, 18.5 mmol, 1.2 eq), Cu<sub>2</sub>O (0.44 g, 3.08 mmol, 0.2 eq), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (9.80 g, 46.15 mmol, 3 eq) and TMEDA (0.46 mL, 3.08 mmol, 0.2 eq) in *o*-dichlorobenzene (50 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 10 % to 50 % in 60 min at 40 mL/min], a colorless powder was obtained (3.62 g, **98 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 9.11 (dd, *J* = 1.8, 0.5 Hz, 2H), 8.88 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.50 (ddd, *J* = 8.3, 1.7, 0.6 Hz, 2H), 7.22 (td, *J* = 4.8, 0.6 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 158.55, 158.09, 139.89, 125.67, 123.95, 120.55, 120.41, 119.64, 116.86. HRMS (ASAP, 150 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 401.923, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> required 401.924.

### 2.2.4 2,7-dibromo-9-phenyl-9H-carbazole (**10a**)

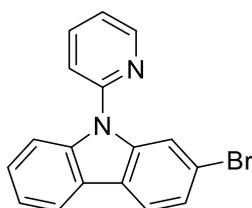


2,7-dibromo-9H-carbazole (5.00 g, 15.4 mmol, 1.0 eq), iodobenzene (2.07 mL, 18.46 mmol, 1.2 eq), CuI (0.59 g, 3.08 mmol, 0.2 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.38 g, 46.2 mmol, 3 eq) and phenantroline (0.55 g, 3.08 mmol, 0.2 eq) were dissolved in DMF (3 mL/mmol). The resulting mixture was refluxed (155 °C) under argon atmosphere for 36h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The crude was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered with a pad of Celite®. Solvent was then evaporated under reduced

pressure and the product was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (120 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); petroleum ether in 60 min at 80 mL/min], giving the title compound as a white powder (4.08 g, **66%**).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.94 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.56 – 7.46 (m, 5H), 7.40 (dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, 2H).

Consistent with previously data.<sup>13</sup>

#### 2.2.5 2-bromo-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (Py-Cbz-Br)

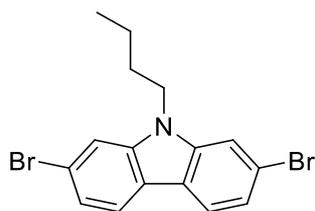


*The title compound was synthesized using the general procedure for Ullmann coupling reaction.*

2-bromo-9H-carbazole (2.00 g, 8.13 mmol, 1 eq), 2-iodopyridine (1.04 mL, 9.75 mmol, 1.2 eq),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0.23 g, 1.63 mmol, 0.2 eq),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (5.17 g, 24.38 mmol, 3 eq) and TMEDA (0.24 mL, 1.63 mmol, 0.2 eq) in *o*-dichlorobenzene (20 mL).

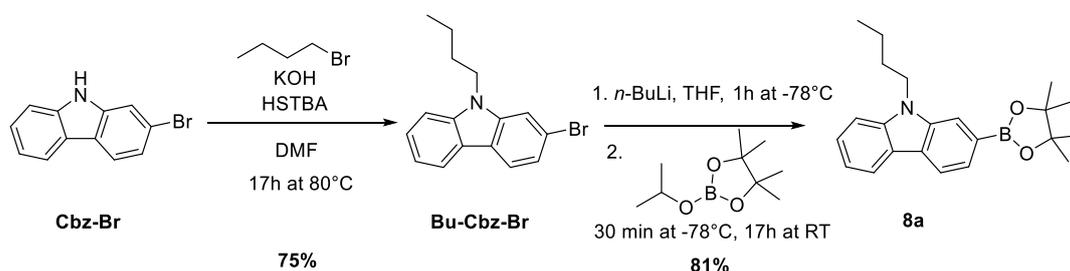
After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  from 30 % to 60 % in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (2.61 g, **99 %**).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.73 (m, 1H), 8.11 (m, 1H), 8.05 (dd,  $J$  = 1.7, 0.5 Hz, 1H), 8.02 – 7.93 (m, 2H), 7.79 (dt,  $J$  = 8.3, 0.9 Hz, 1H), 7.63 (dt,  $J$  = 8.1, 0.9 Hz, 1H), 7.52 – 7.42 (m, 2H), 7.35 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  151.15, 149.75, 140.38, 139.68, 138.74, 126.57, 123.90, 123.51, 123.10, 121.73, 121.26, 120.17, 119.55, 119.01, 114.47, 111.21. HRMS (ASAP, 100 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 323.018  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$  required 323.018.

## 2.2.6 2,7-dibromo-N-butyl-carbazole (**1**)



2,7-Dibromo-9H-carbazole (2.50 g, 7.69 mmol, 1.0 eq), KOH (1.29 g, 23.1 mmol, 3.0 eq), and tetrabutylammonium hydrogen sulfate (0.261 g, 0.769 mmol, 0.1 eq), were charged in a round bottom flask. Then 1-bromobutane (1.79 mL, 19.2 mmol, 2.5 eq) and dry DMF (30 mL) were added. The resulting mixture was stirred at 80 °C overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was then washed with water, brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude was purified with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/petroleum ether (5/95) at 40 mL/min], the title compound was obtained as a white solid (2.85 g, **97 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.34 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.84 (tt, J = 9.5, 6.8 Hz, 2H), 1.48 – 1.33 (m, 2H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.5, 122.7, 121.6, 121.4, 119.8, 112.1, 43.3, 31.1, 20.7, 14.0 ppm. HRMS (ASAP, 130 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 379.9648, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NBr<sub>2</sub> required 379.9644.

## 2.2.7 9-butyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**8a**)



2-Bromo-9H-carbazole (**Cbz-Br**) (5.00 g, 20.3 mmol, 1.0 eq), KOH (3.42 g, 61.0 mmol, 3.0 eq), tetrabutylammonium hydrogen sulfate (690 mg, 2.03 mmol, 0.1 eq) were dissolved in dry DMF (80 mL). Then, 1-bromobutane (5.46 mL, 50.8 mmol, 2.5 eq) was added. The resulting mixture was stirred at 80 °C overnight. After cooling to room temperature, a saturated solution of ammonium chloride was added. The organic layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and was then washed with water, brine, dried over

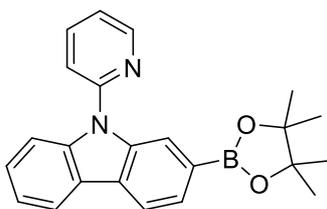
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude mixture was purified with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum (5:95) at 40 mL/min], **Bu-Cbz-Br** was obtained as a brown oil (4.59 g, 15.2 mmol)

Without further purification, **Bu-Cbz-Br** (4.59 g, 15.2 mmol) was dissolved in THF (180 mL) under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to -78 °C and *n*-BuLi (in hexanes 2.5 M, 7.29 mL, 18 mmol, 1.2 eq) was added dropwise to the solution at -78 °C. The solution was stirred at this temperature for 1 h and 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.18 mL, 20.5 mmol, 1.35 eq) was added to the mixture and stirred at -78°C for 30 min. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature overnight under stirring. The reaction mixture was quenched with absolute ethanol and concentrated under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water (3 times), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 10 to 40 % in 60 min at 40 mL/min], to give the title compound as a white powder (4.27 g, **60 %**) over two steps. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.17 – 8.05 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.64 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H), 7.54 – 7.41 (m, 2H), 7.23 (m, 1H), 4.37 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.95 – 1.81 (m, 2H), 1.40 (m, 14H), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 141.00, 139.94, 126.16, 125.14, 124.76, 122.46, 120.58, 119.41, 118.66, 115.05, 108.93, 83.74, 42.80, 31.19, 24.73, 20.50, 13.64. HRMS (ESI): Found [M+Na]<sup>+</sup>, 372.2107, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>BNa required 372.2105.

#### 2.2.8 General procedure for the borylation reaction.

(Di)-brominated *N*-substituted carbazole (1.0 eq) was dissolved in dry THF, *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 1.2 eq for a monosubstitution or 2.4 eq for a disubstitution) was added dropwise at -78 °C under argon atmosphere. The solution was stirred for 1 h min at -78 °C before the addition of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.35 eq or 2.70 eq). The solution was stirred for an additional time of 15 min at -78°C and the mixture was allowed to warm to room temperature under stirring overnight. The excess of *n*-BuLi was quenched with ethanol and the solvent was removed under reduced pressure. The crude mixture was then dissolved in dichloromethane, washed with water 3 times, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

### 2.2.9 9-(pyridin-2-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**8b**)



The title compound was synthesized using the general procedure for the borylation reaction.

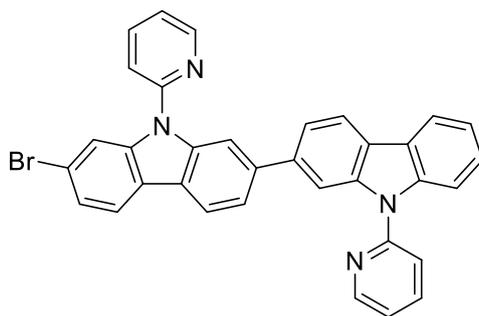
2-bromo-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (2.00 g, 6.19 mmol, 1 eq) in THF (80 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 2.97 mL, 7.43 mmol, 1.2 eq), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.70 mL, 8.35 mmol, 1.35 eq).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient Petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 20 % to 60 % in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (1.35 g, **59** %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.75 (m, 1H), 8.21 (s, 1H), 8.18 – 8.10 (m, 2H), 8.00 – 7.92 (m, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.66 (dt, *J* = 8.1, 1.0 Hz, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.36 – 7.28 (m, 2H), 1.37 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  151.78, 149.77, 140.21, 139.19, 138.59, 127.11, 126.82, 126.79, 124.01, 121.31, 120.84, 120.57, 119.52, 117.07, 111.24, 83.79, 24.91.

### 2.2.10 General procedure for the mono Suzuki-Miyaura coupling reaction.

Dibrominated *N*-substituted carbazole (1.0 eq), mono boronic ester *N*-substituted carbazole (1.0 eq), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.05 eq) and potassium carbonate (3.0 eq) were dissolved in a solution of degassed THF and degassed H<sub>2</sub>O (ratio 5/1) (10 mL/mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was under stirring for 17 h at 60 °C. After, the reaction mixture was poured into water and extracted with dichloromethane (3 times). The organic layer was then washed with water (2 times), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. Solvent was then removed under reduced pressure and the crude was purified by flash chromatography on silica gel.

2.2.11 7-bromo-9,9'-di(pyridin-2-yl)-9H,9'H-2,2'-bicarbazole (**9b**)

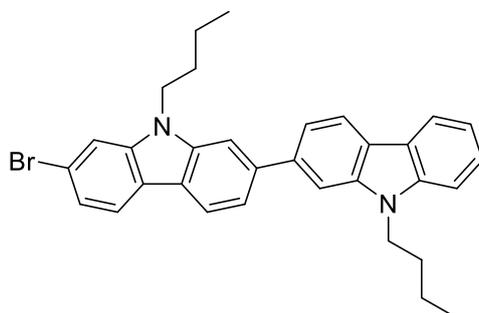


The title compound was synthesized using the general procedure for the mono Suzuki-Miyaura coupling reaction.

2,7-dibromo-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (465 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq), 9-(pyridin-2-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (428 mg, 1.16 mmol, 1.0 eq), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (67 mg, 0.06 mmol, 0.05 eq) and  $K_2CO_3$  (479 mg, 3.47 mmol, 3.0 eq) in 10 mL of degassed THF and 2 mL of degassed  $H_2O$ .

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/ $CH_2Cl_2$  from 20 % to 80 % in 60 min at 30 mL/min], a yellowish powder was obtained (348 mg, **53 %**).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.74 (m, 2H), 8.22 – 8.11 (m, 4H), 8.08 – 7.92 (m, 5H), 7.85 (dt,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, 1H), 7.72 – 7.62 (m, 4H), 7.50 – 7.42 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 3H).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  151.65, 151.14, 149.83, 149.68, 140.93, 140.76, 140.29, 140.18, 139.99, 138.83, 138.61, 126.20, 124.06, 123.89, 123.38, 122.92, 122.62, 121.83, 121.45, 121.32, 121.29, 121.01, 120.81, 120.39, 120.32, 120.16, 119.57, 119.20, 119.18, 114.48, 111.24, 110.11, 110.02. HRMS (ASAP, 230 °C): Found  $[M+H]^+$  565.102,  $C_{34}H_{22}N_4Br$  required 565.102.

### 2.2.12 7-bromo-9,9'-dibutyl-9H,9'H-2,2'-bicarbazole (**9a**)



*The title compound was synthesized using the general procedure for the mono Suzuki-Miyaura coupling reaction.*

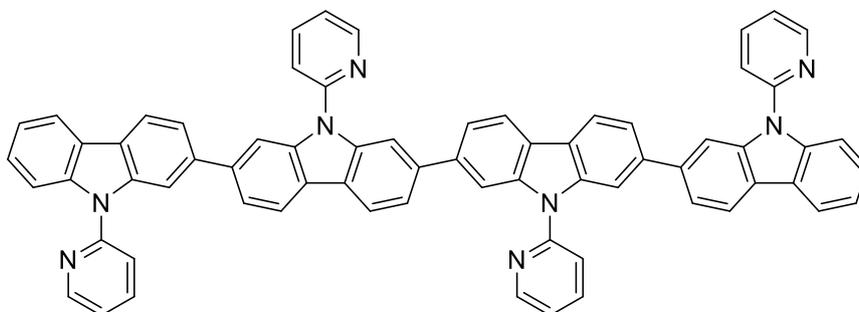
2,7-dibromo-9-butyl-9H-carbazole (2.00 g, 5.25 mmol, 1.0 eq), 9-butyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (1.83 g, 5.25 mmol, 1.0 eq), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (303 mg, 0.26 mmol, 0.05 eq) and  $K_2CO_3$  (2.18 g, 15.7 mmol, 3.0 eq) in 40 mL of degassed THF and 8 mL of degassed  $H_2O$ .

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient Petroleum ether/ $CH_2Cl_2$  from 5 % to 30 % in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (1.32 g, **48 %**).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.21 – 8.11 (m, 3H), 8.00 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.75 (m, 2H), 7.67 – 7.57 (m, 3H), 7.52 – 7.45 (m, 2H), 7.36 (dd,  $J = 8.3, 1.7$  Hz, 1H), 7.25 (ddd,  $J = 7.9, 5.2, 2.9$  Hz, 1H), 4.39 (m, 4H), 1.92 (m, 4H), 1.51 – 1.37 (m, 4H), 0.99 (m, 6H).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  141.86, 141.32, 141.08, 140.67, 139.81, 125.64, 125.57, 122.53, 121.99, 121.93, 121.65, 121.42, 121.33, 120.48, 120.46, 120.24, 119.51, 119.07, 118.89, 118.82, 111.91, 108.84, 107.91, 107.69, 43.04, 42.84, 31.11, 20.54, 13.63. HRMS (ASAP, 225 °C): Found  $[M]^+$  522.167,  $C_{32}H_{31}N_2Br$  required 522.166.

### 2.2.13 General procedure for the Yamamoto coupling reaction.

Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel (2.0 eq) was weighed in a glove box. Then, N-substituted 7-bromobicarbazole (1.0 eq) and bipyridine (2.0 eq) were charged in a round bottom flask under argon flux. Dry THF was added. The resulting mixture was stirred at 70 °C overnight. After cooling to RT, the solution was poured into water and extracted with  $CH_2Cl_2$  (3 times). The organic layer was then washed with water (3 times) dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified with flash chromatography on silica gel.

2.2.14 9,9',9'',9'''-tetra(pyridin-2-yl)-9H,9'H,9''H,9'''H-2,2':7',2'':7'',2'''-quatercarbazole  
([4]L-Py-Cbz)

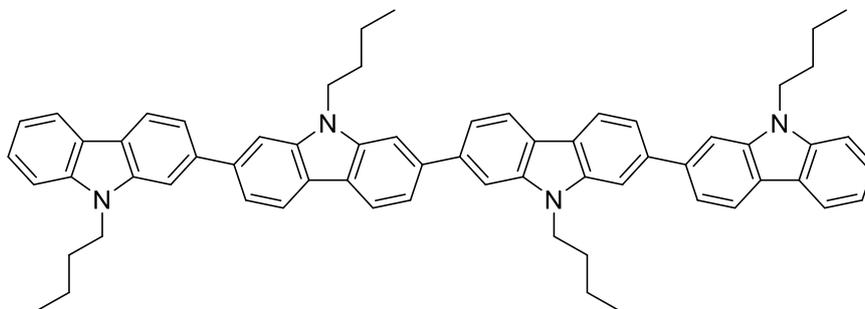


*The title compound was synthesized using the general procedure for the Yamamoto coupling reaction.*

7-bromo-9,9'-di(pyridin-2-yl)-9H,9'H-2,2'-bicarbazole (400 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq), bis(1,5-cyclooctadiene)nickel (389 mg, 1.41 mmol, 2.0 eq) and bipyridine (221 mg, 1.41 mmol, 2.0 eq) in dry THF (12 mL).

A purification with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 15 to 50 % in 60 min at 35 mL/min], to give the title compound as a yellow powder (150 mg, **88 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.76 (m, 4H), 8.26 – 8.13 (m, 14H), 7.98 (m, 4H), 7.86 (dt,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, 2H), 7.79 – 7.65 (m, 10H), 7.46 (ddd,  $J = 8.4, 7.2, 1.3$  Hz, 2H), 7.36 (m, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  151.67, 149.78, 149.69, 140.78, 140.27, 140.23, 140.18, 138.70, 138.61, 126.15, 123.93, 123.29, 123.10, 121.55, 121.44, 121.01, 120.84, 120.35, 120.13, 119.39, 119.21, 111.26, 110.07. HRMS (MALDI, DCTB): Found [M]<sup>+</sup> 970.352, C<sub>68</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub> required 970.353.

2.2.15 9,9',9'',9'''-tetrabutyl-9H,9'H,9''H,9'''H-2,2':7',2'':7'',2'''-quatercarbazole  
([4]L-Bu-Cbz)

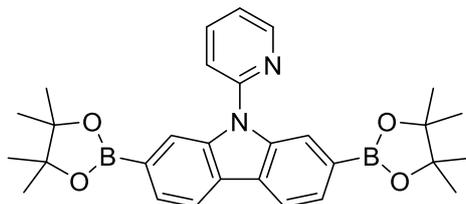


*The title compound was synthesized using the general procedure for the Yamamoto coupling reaction.*

7-bromo-9,9'-dibutyl-9H,9'H-2,2'-bicarbazole (350 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq), bis(1,5-cyclooctadiene)nickel (368 mg, 1.34 mmol, 2.0 eq) and bipyridine (209 mg, 1.34 mmol, 2.0 eq) in dry THF (10 mL).

After purification with flash chromatography on silica gel [column condition: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/light petroleum from 15 to 50 % in 60 min at 35 mL/min], the title compound was obtained as a yellowish powder (260 mg, **87 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.28 – 8.19 (m, 6H), 8.15 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.85 – 7.77 (m, 6H), 7.67 (m, 6H), 7.54 – 7.44 (m, 4H), 7.26 (m, 2H), 4.53 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 4.44 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.98 (m, 8H), 1.58 – 1.42 (m, 8H), 1.02 (dt, J = 8.6, 7.4 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  141.73, 141.13, 141.09, 140.16, 140.11, 140.07, 125.59, 122.59, 121.91, 121.79, 121.76, 120.51, 120.45, 120.23, 119.11, 118.87, 108.83, 107.76, 107.70, 42.86, 31.14, 20.57, 13.68. HRMS (MALDI): Found [M]<sup>+</sup>, 886.500, C<sub>64</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub> required 886.497.

2.2.16 9-(pyridin-2-yl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole  
(5)

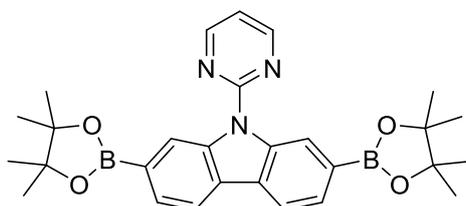


The title compound was synthesized using the general procedure for the borylation reaction.

2,7-dibromo-9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (3.00 g, 7.46 mmol, 1.0 eq) in THF (100 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 7.16 mL, 17.9 mmol, 2.4 eq), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.11 mL, 20.1 mmol, 2.7 eq).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 50 % to 80 % in 60 min at 60 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (2.60 g, **70 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.79 (ddd, *J* = 4.9, 2.0, 0.8 Hz, 1H), 8.18 – 8.13 (m, 4H), 8.02 (ddd, *J* = 8.1, 7.5, 2.0 Hz, 1H), 7.75 – 7.65 (m, 3H), 7.39 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.0 Hz, 1H), 1.36 (s, 24H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  151.54, 149.87, 139.75, 138.72, 126.78, 126.18, 121.62, 119.79, 119.72, 117.27, 83.83, 24.67. HRMS (ASAP, 220 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 497.278, C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub> required 497.277.

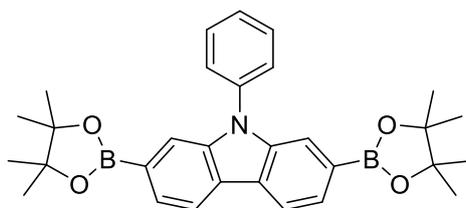
2.2.17 9-(pyrimidin-2-yl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**11b**)



2,7-dibromo-9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole (1.00 g, 2.48 mmol, 1 eq), 4,4,4',4',5,5,5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (1.39 g, 5.46 mmol, 2.2 eq), KOAc (1.46 g, 14.89 mmol, 6.0 eq) and Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (181 mg, 0.25 mmol, 0.10 eq) were dissolved in 1,4-dioxane (20 mL). The reaction mixture was then stirred for 24h at 80°C under an argon atmosphere. Solvent was then removed under reduced

pressure. The crude mixture was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , washed with a saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution (1 time) and water (2 times), dried over sodium sulfate and filtered. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient Petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  from 30 % to 60 % in 60 min at 40 mL/min], giving the title compound as a colorless powder (0.84 g, **68 %**).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.12 (t,  $J = 0.9$  Hz, 2H), 8.96 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 8.12 (dd,  $J = 7.8, 0.8$  Hz, 2H), 7.78 (dd,  $J = 7.7, 0.9$  Hz, 2H), 7.21 (t,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 1.40 (s, 24H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  158.96, 158.22, 139.20, 128.29, 127.74, 121.99, 119.19, 116.41, 83.87, 24.71. HRMS (ASAP, 210 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 498.274,  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_4\text{B}_2$  required 498.273.

#### 2.2.18 9-phenyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**11a**)

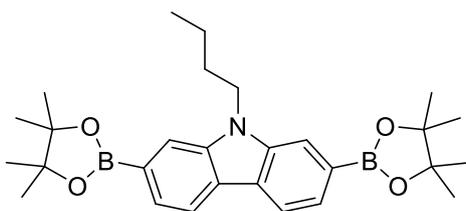


*The title compound was synthesized using the general procedure for the borylation reaction.*

2,7-dibromo-9-phenyl-9H-carbazole (4.00 g, 9.97 mmol, 1 eq) in THF (200 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 10.4 mL, 25.9 mmol, 2.6 eq), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.10 mL, 29.9 mmol, 3.0 eq).

The residue was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  from 20% to 60% in 60 min at 60 mL/min], giving the title compound as a colorless powder (3.08 g, **62%**).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.17 (dd,  $J = 7.8, 0.8$  Hz, 2H), 7.74 (t,  $J = 0.8$  Hz, 2H), 7.72 – 7.65 (m, 4H), 7.60 – 7.53 (m, 3H), 1.34 (s, 24H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  141.13, 137.58, 130.03, 127.78, 127.65, 125.84, 125.34, 119.80, 116.03, 83.79, 24.64. HRMS (ASAP, 190 °C): Found  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 496.283,  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{B}_2$  required 496.283.

### 2.2.19 9-butyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (2)



*The title compound was synthesized using the general procedure for the borylation reaction.*

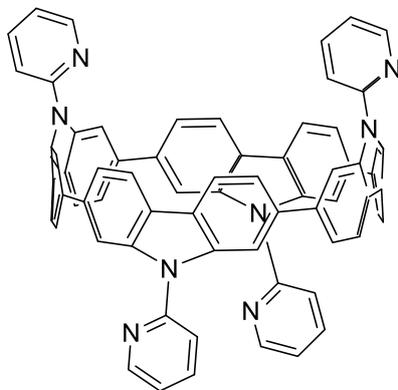
2,7-dibromo-9-butyl-9H-carbazole (3.00 g, 7.87 mmol, 1.0 eq) in THF (100 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 10.4 mL, 26.0 mmol, 3.3 eq), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5.6 mL, 27.6 mmol, 3.5 eq).

After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 15 % to 50 % in 60 min at 40 mL/min], giving the title compound as a colorless powder (2.90 g, **78 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.12 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.68 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 4.39 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.97 – 1.80 (m, 2H), 1.40 (s, 26H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140.6, 125.2, 125.0, 120.2, 115.4, 83.9, 42.9, 31.6, 25.1, 20.7, 14.1 ppm. HRMS (ASAP, 170 °C): Found [M+H]<sup>+</sup>, 476.3143, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>NO<sub>4</sub>B<sub>2</sub> required 476.31379. m.p. : 213°C.

### 2.2.20 General procedure for nano hoops synthesis.

Diboronic pinacol ester derivative (1.0 eq), cesium fluoride or potassium phosphate (6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (1.0 eq) were dissolved in 1,2-dichloroethane (40 mL.mmol<sup>-1</sup> of diboronic derivative) under an argon atmosphere and stirred at 70 °C for 24 h or 72 h. Solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dried under vacuum at 60 °C overnight. Triphenylphosphine (15 eq) was then added to the crude product and *o*-dichlorobenzene (60 mL/mmol of diboronic derivative) was added under an argon atmosphere. The resulting mixture was stirred for one hour at room temperature and then at the reflux (180°C) for 48 h. Then, solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with water 3 times, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. The residue was purified by flash chromatography on silica gel.

### 2.2.21 [4]Cyclo-N-Pyridine-2,7-carbazole ([4]C-Py-Cbz)

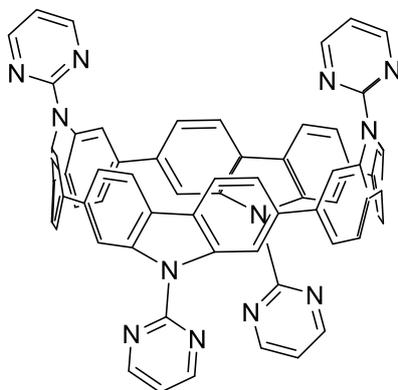


The title compound was synthesized using the general procedure for nano hoops synthesis.

1<sup>st</sup> step: 9-(pyridin-2-yl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (0.250 g, 0.504 mmol, 1.0 eq), potassium carbonate (0.641 g, 3.02 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.188 g, 0.504 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (20 mL) for 72 h.

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.98 g, 7.56 mmol, 15 eq) in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 40 % to 100 % for 60 min at 40 mL/min] giving the title compound as a yellow solid (75 mg, 61 %) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.43 (ddd,  $J$  = 4.9, 2.0, 0.8 Hz, 4H), 7.88 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 8H), 7.76 (ddd,  $J$  = 8.2, 7.4, 2.0 Hz, 4H), 7.52 (dd,  $J$  = 8.3, 1.6 Hz, 8H), 7.47 – 7.41 (m, 12H), 7.11 (ddd,  $J$  = 7.4, 4.9, 1.0 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  152.12, 148.95, 142.63, 141.35, 137.91, 123.75, 121.83, 119.95, 119.87, 118.71, 117.43. HRMS (MALDI): Found [M]<sup>+</sup>, 968.336, C<sub>68</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub> required 968.337.

## 2.2.22 [4]Cyclo-N-pyrimidine-2,7-carbazole ([4]C-Pm-Cbz)

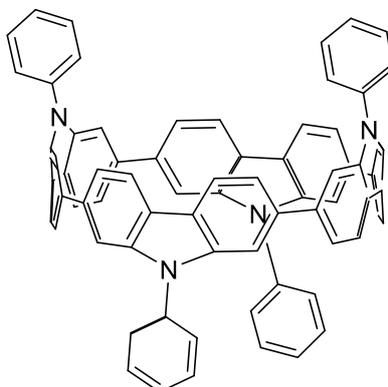


The title compound was synthesized using the general procedure for nano hoops synthesis.

1<sup>st</sup> step: 9-(pyrimidin-2-yl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (0.250 g, 0.503 mmol, 1.0 eq), potassium carbonate (0.640 g, 3.02 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.188 g, 0.503 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (20 mL) for 72 h.

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.98 g, 7.56 mmol, 15 eq) in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 30 % to 90 % for 60 min at 40 mL/min] giving the title compound as a yellow solid (65 mg, **53 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.63 (d,  $J = 4.8$  Hz, 8H), 8.08 (dd,  $J = 1.6, 0.5$  Hz, 8H), 7.87 (dd,  $J = 8.4, 0.6$  Hz, 8), 7.69 (dd,  $J = 8.4, 1.7$  Hz, 8H), 6.94 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  158.11, 157.76, 141.92, 141.53, 125.07, 123.65, 121.22, 120.07, 115.32. HRMS (MALDI): Found [M]<sup>+</sup>, 972.320, C<sub>64</sub>H<sub>36</sub>N<sub>12</sub> required 972.318.

### 2.2.23 [4]Cyclo-*N*-phenyl-2,7-carbazole ([4]C-Ph-Cbz)

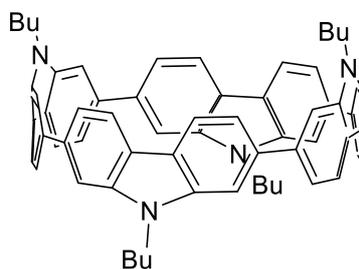


*The title compound was synthesized using the general procedure for nano hoops synthesis.*

1<sup>st</sup> step: 9-phenyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (0.250 g, 0.505 mmol, 1.0 eq), cesium fluoride (0.460 g, 3.03 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.189 g, 0.505 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (20 mL) for 24 h.

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.99 g, 7.57 mmol, 15 eq) in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified first with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 20 % to 70 % for 60 min at 40 mL/min] and then with recycling size exclusion chromatography (CHCl<sub>3</sub>). Then, the product is recrystallized in DCM/MeOH giving the title compound as a yellow powder (6 mg, 5%)  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  7.85 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.48 – 7.43 (m, 3H), 7.37 (dd,  $J$  = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.11 – 7.05 (m, 2H), 6.53 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  144.47, 141.19, 137.39, 129.79, 127.58, 127.45, 122.49, 122.16, 117.26, 116.53. HRMS (MALDI): Found [M]<sup>+</sup>, 964.357, C<sub>72</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub> required 964.356.

## 2.2.24 [4]Cyclo-N-Butyl-2,7-carbazole ([4]C-Bu-Cbz)



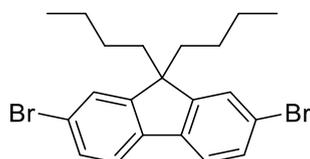
The title compound was synthesized using the general procedure for nano hoops synthesis.

1<sup>st</sup> step: 9-phenyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (0.250 g, 0.505 mmol, 1.0 eq), cesium fluoride (0.460 g, 3.03 mmol, 6.0 eq) and 1,5-cyclooctadieneplatinum (II) dichloride (0.189g, 0.505 mmol, 1.0 eq) in extra dry DCE (20 mL) for 24 h.

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (1.99 g, 7.6 mmol, 15,0 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$  detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 20 % to 50 % for 60 min at 40 mL/min] to give the title compound as a yellow solid (0.070 g, **60 %**); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.94 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 7.49 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 6.49 (s, 8H), 3.55 (t, J = 6.9 Hz, 8H), 1.68 (m, J = 7.1 Hz, 8H), 1.31 (m, J = 7.3 Hz, 8H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 12H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  143.8, 142.0, 122.3, 116.7, 115.7, 41.8, 31.4, 20.3, 13.9 ppm. HRMS (MALDI, DCTB): M<sup>+</sup> found 884.482 for C<sub>64</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub> required 884.481.

## 2.3 Molecules from Chapitre 4

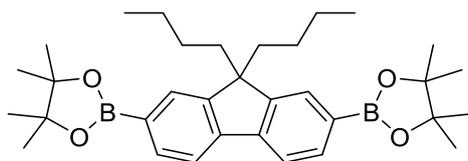
### 2.3.1 2,7-dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene (**16**)



To a suspension of 2,7-dibromofluorene (5.00 g, 15.43 mmol, 1.0 eq.) in DMSO (40 mL) were added triethylbenzylammonium chloride (878 mg, 3.9 mmol, 0.25 eq) and tetrabutylammonium chloride (858 mg, 3.1 mmol, 0.20 eq), then a 25 M aqueous solution of sodium hydroxide (20 mL, 494 mmol, 32 eq), and finally bromobutane (9.32 mL, 86.4 mmol, 5.6 eq). The reaction mixture was stirred at

100 °C for 17 h. Water was added and the solution was extracted with diethyl ether (4 times). The organic layer was washed with water (2 times) dried over sodium sulfate, filtrated and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (24 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); light petroleum at 35 mL/min; collected fraction: 20-25 min] to give the title compound as a colourless solid (5.92 g, **88 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.57 (dd, *J* = 7.8, 0.7 Hz, 2H), 7.52 – 7.41 (m, 4H), 2.00 – 1.90 (m, 4H), 1.08 (dt, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.56 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 152.65, 139.17, 130.07, 126.25, 121.40, 121.16, 55.66, 39.94, 25.87, 22.93, 13.54. HRMS (MALDI, DCTB): [M+H]<sup>+</sup> found 434.031 for C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>Br<sub>2</sub> required 434.032.

2.3.2 2,2'-(9,9-dibutyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)  
(17)

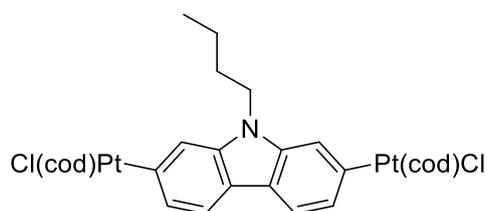


*The title compound was synthesized using the general procedure for the borylation reaction.*

2,7-Dibromo-9,9-dibutyl-9H-fluorene (4.00 g, 9.2 mmol, 1.0 eq) in THF (180 mL), *n*-BuLi (2.50 M in hexanes, 11.0 mL, 27.51 mmol, 3.0 eq), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (8.98 mL, 44.0 mmol, 4.8 eq).

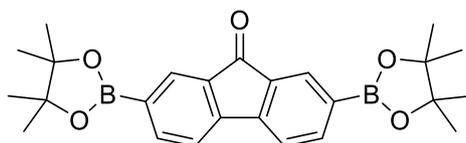
After purification with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 10 % to 30 % in 60 min at 40 mL/min], the title compound was obtained as a colorless powder (3.38 g, **69 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.20 – 1.89 (m, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.05 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.64 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.58 – 0.44 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 150.62, 144.07, 133.81, 129.06, 119.52, 83.88, 55.26, 40.18, 26.02, 25.10, 23.19, 13.96. HRMS (ASAP, 140 °C): [M+H]<sup>+</sup> found 531.382 for C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub> required 531.381.

### 2.3.3 2,7-di(chlorocyclooctadieneplatine)-N-butyl-carbazole (**14**)



In a Schlenk flask, 2,7-dibromo-*N*-butyl-carbazole (3.00 g, 6.3 mmol, 1.0 eq), dichloro(1,5-cyclooctadiene)platinum(II) (5.20 g, 13.9 mmol, 2.2 eq), and CsF (5.75 g, 37.9 mmol, 6.0 eq) are dissolved under an argon atmosphere in DCE (180 mL) and then the mixture is heated to 70 °C under stirring for 24 h. After that, the solvent DCE was removed under reduced pressure. The solid obtained was dissolved in DCM to be extracted and washed with water. The organic phase was dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and then filtered. The molecule was then purified by flash chromatographic column [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 70 % to 100 % in 60 min at 40 mL/min], then reprecipitated (MeOH/DCM). A yellow powder was obtained (4.71 g, **83 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.01 (dd, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 5.92 – 5.78 (m, 1H), 4.72 – 4.64 (m, 1H), 4.20 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 2.78 – 2.47 (m, 3H), 1.91 – 1.75 (m, 1H), 1.49 – 1.33 (m, 1H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 141.17, 140.46, 124.02, 119.79, 119.12, 118.77, 118.44, 115.75, 115.57, 113.33, 89.26, 87.87, 86.49, 42.44, 32.18, 31.18, 29.81, 27.93, 20.57, 13.83, 13.77. HRMS (MALDI, DCTB): [M]<sup>+</sup> found 897.176 for C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>N<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>195</sup>Pt<sub>2</sub> required 897.175.

### 2.3.4 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-9-one (**13**)



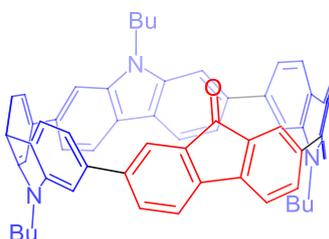
2,7-dibromo-9H-fluoren-9-one (3.00 g, 8.88 mmol, 1.0 eq), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (4.96 g, 19.53 mmol, 2.2 eq), KOAc (5.23 g, 53.25 mmol, 6.0 eq) and Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(649 mg, 0.89 mmol, 0.10 eq) were dissolved in 1,4-dioxane (60 mL). The reaction mixture was then stirred for 24 h at 80 °C under an argon atmosphere. Solvent was then removed under reduced pressure. The crude mixture was dissolved in dichloromethane, washed with a saturated NH<sub>4</sub>Cl solution (1 time) and water (2 times), dried over sodium sulfate and filtered. The residue was purified by flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (80 g); solid deposit on Celite®; λdetection: (254 nm, 280 nm); gradient petroleum ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from 80 % to 100 % in 60 min at 60 mL/min], giving the title compound as a colorless powder (2.05 g, **53 %**). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.03 (t, *J* = 0.9 Hz, 2H), 7.94 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H), 7.60 (dd, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 2H), 1.35 (s, 24H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 193.44, 146.59, 141.26, 133.65, 129.90, 120.09, 84.16, 24.66. HRMS (ASAP, 145 °C): [M+H]<sup>+</sup> found 433.236 for C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>B<sub>2</sub> required 433.235.

### 2.3.5 General procedure for the hybride nano-hoops synthesis

Diboronic pinacol ester derivative (1.0 eq), cesium fluoride (6.0 eq) and 2,7-di(chlorocyclooctadieneplatine)-N-butyl-carbazole (1.0 eq) were dissolved in 1,2-dichloroethane ( $2.65 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) under an argon atmosphere and stirred at 70°C for 24 h. Solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dried under vacuum at 60 °C overnight. Triphenylphosphine (15 eq) was then added to the crude product and *o*-dichlorobenzene ( $1.77 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) was added under an argon atmosphere. The resulting mixture was stirred for one or half an hour at room temperature and then at the reflux (180°C) for 48 h. Then, solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with water 3 times, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and filtered. The residue was purified by flash chromatography on silica gel and recycling size exclusion chromatography.

### 2.3.6 [4]C-3Cbz-1FO

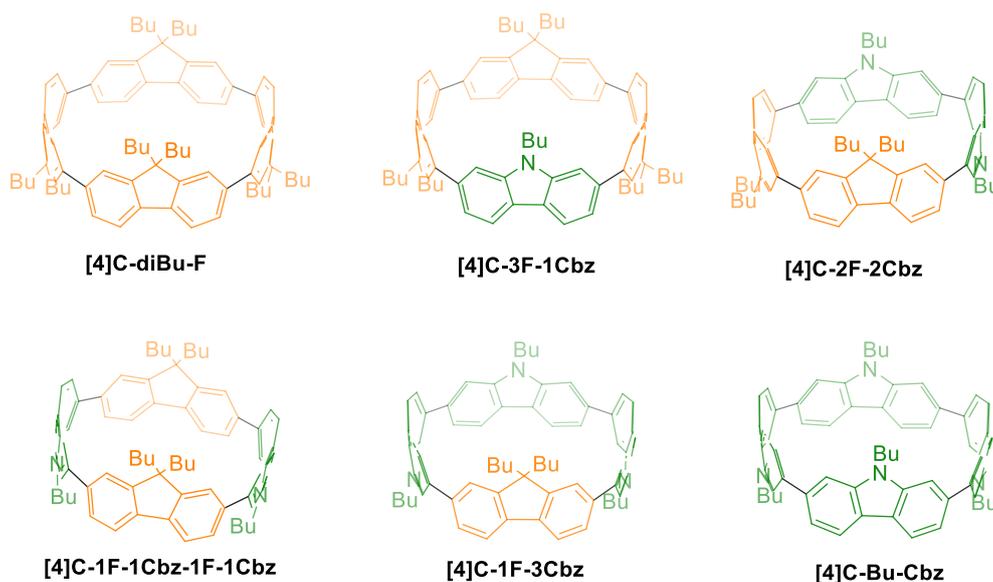


*The title compound was synthesized using the general procedure for the hybride nano-hoops synthesis.*

1<sup>st</sup> step: 2,7-di(chlorocyclooctadieneplatine)-N-butyl-carbazole (500 mg, 0.556 mmol, 1.0 eq), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-9-one (0.240 g, 0.556 mmol, 1.0 eq) and cesium fluoride (0.507 g, 3.34 mmol, 6.0 eq) in extra dry DCE (20 mL).

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (2.19 g, 7.56 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified first with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®;  $\lambda$ detection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 5 % to 50 % for 60 min at 40 mL/min] and then with recycling size exclusion chromatography giving the title compound as an orange/red powder (7,3 mg, **9 %**) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.02 – 7.96 (m, 6H), 7.88 (dd,  $J$  = 8.0, 1.9 Hz, 2H), 7.55 – 7.41 (m, 8H), 6.93 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2H), 6.81 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H), 6.63 (dd,  $J$  = 8.8, 1.5 Hz, 4H), 3.68 (dt,  $J$  = 39.3, 7.0 Hz, 6H), 1.95 (dd,  $J$  = 15.4, 7.7 Hz, 2H), 1.86 – 1.67 (m, 4H), 1.42 – 1.31 (m, 12H), 1.08 – 0.81 (m, 9H).

## 2.4 Hybrides nano-hoops Fluorene/Carbazole



The title compound was synthesized using the general procedure for the hybrid nano-hoops synthesis.

1<sup>st</sup> step: 2,7-di(chlorocyclooctadieneplatine)-N-butyl-carbazole (500 mg, 0.556 mmol, 1.0 eq), 2,2'-(9,9-dibutyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (0.295 g, 0.556 mmol, 1.0 eq) and cesium fluoride (0.507 g, 3.34 mmol, 6.0 eq) in extra dry DCE (20 mL).

2<sup>nd</sup> step: Triphenylphosphine (2.19 g, 7.56 mmol, 15 eq) was then added to the crude product in 1,2-dichlorobenzene (30 mL). The residue was purified first with flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 5 % to 40 % for 60 min at 40 mL/min], second with recycling size exclusion chromatography and finally with a second flash chromatography on silica gel [column conditions: silica cartridge (40 g gold resolution); solid deposit on Celite®; λdetection (254 nm, 280 nm); gradient dichloromethane/light petroleum 5 % to 25 % for 60 min at 40 mL/min], giving the 6 nano-hoops as a yellow powders.

**[4]C-diBu-F** : (3.2mg, **2** %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 7.58 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 8H), 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 6.84 (d, J = 1.6 Hz, 8H), 1.69 (td, J = 9.8, 4.1 Hz, 16H), 1.25 – 1.12 (m, 16H), 0.83- 0.78 (m, 12H), 0.42 – 0.24 (m, 8H), -0.30 – -0.46 (m, 8H), -0.58 (t, J = 7.3 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 154.10, 140.29, 140.24, 129.07, 124.17, 122.64, 56.33, 43.03, 35.54, 28.26, 25.55, 23.79, 23.44, 14.34, 13.35; HRMS (MALDI, DCTB): [M+H]<sup>+</sup> found 1105.759 for C<sub>84</sub>H<sub>97</sub> required 1105.758.

**[4]C-3F-1Cbz** : (14.1 mg, **7** %) <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.88 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.67 – 7.48 (m, 12H), 7.42 (dd, J = 8.4, 1.5 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 6.72 (dd, J = 6.6, 1.6 Hz, 4H), 6.67 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 3.65 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.83 – 1.60 (m, 12H), 1.40 – 1.11 (m, 15H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.80 (m,

9H), -0.02 (m, 6H), -0.53 (dt,  $J = 14.4, 7.0$  Hz, 2H), -0.78 (t,  $J = 7.4$  Hz, 5H), -0.86 – -1.09 (m, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  153.38, 153.31, 152.18, 143.85, 140.98, 140.96, 140.51, 140.02, 139.93, 139.87, 139.53, 129.50, 129.07, 128.91, 123.75, 123.29, 123.24, 122.33, 122.24, 122.00, 121.94, 121.74, 116.71, 114.60, 56.03, 55.42, 42.10, 41.54, 34.80, 31.31, 27.74, 27.19, 24.73, 23.59, 23.19, 22.65, 21.46, 20.16, 13.74, 13.47, 12.22, 12.05. HRMS (MALDI, DCTB):  $[\text{M}^+]$  found 1049.684 for  $\text{C}_{79}\text{H}_{87}\text{N}$  required 1049.683.

**[4]C-2F-2Cbz:** (12.4 mg, 4 %)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.92 (dd,  $J = 8.3, 3.0$  Hz, 4H), 7.67 – 7.51 (m, 8H), 7.46 (m, 4H), 6.67 – 6.64 (m, 2H), 6.59 (dd,  $J = 7.2, 1.5$  Hz, 4H), 6.52 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 3.67 – 3.43 (m, 4H), 1.77 – 1.56 (m, 10H), 1.52 – 1.38 (m, 2H), 1.37 – 1.10 (m, 12H), 0.89 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 0.85 – 0.72 (m, 6H), -0.27 (m, 4H), -0.88 (m, 2H), -1.38 (m,  $J = 7.4$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  152.20, 152.10, 143.86, 143.77, 142.04, 141.89, 141.39, 140.64, 139.91, 139.82, 130.61, 129.04, 123.61, 122.86, 122.41, 122.24, 122.11, 122.05, 121.71, 117.05, 116.56, 115.25, 115.04, 55.69, 41.77, 41.59, 35.77, 31.01, 27.30, 23.76, 23.19, 21.71, 20.07, 13.73, 13.39, 11.32. HRMS (MALDI, DCTB):  $[\text{M}^+]$  found 994.619 for  $\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{N}_2$  required 994.616.

**[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz :** (10.6 mg, 4 %)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.87 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 7.68 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 4H), 7.60 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 7.42 (dd,  $J = 8.3, 1.5$  Hz, 4H), 6.72 (t,  $J = 2.1$  Hz, 8H), 3.79 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 1.67 (ddd,  $J = 18.7, 9.5, 5.8$  Hz, 8H), 1.24 (ddd,  $J = 19.9, 9.3, 5.6$  Hz, 14H), 0.82 (td,  $J = 6.5, 1.6$  Hz, 14H), -0.08 (q,  $J = 7.4$  Hz, 4H), -0.70 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H), -1.10 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  153.48, 143.65, 140.79, 140.60, 139.81, 129.53, 123.19, 122.25, 122.14, 121.96, 116.70, 114.50, 56.07, 41.95, 41.84, 34.77, 31.08, 27.75, 24.77, 23.18, 22.60, 20.20, 13.74, 13.50, 11.92. HRMS (MALDI, DCTB):  $[\text{M}^+]$  found 994.613 for  $\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{N}_2$  required 994.616.

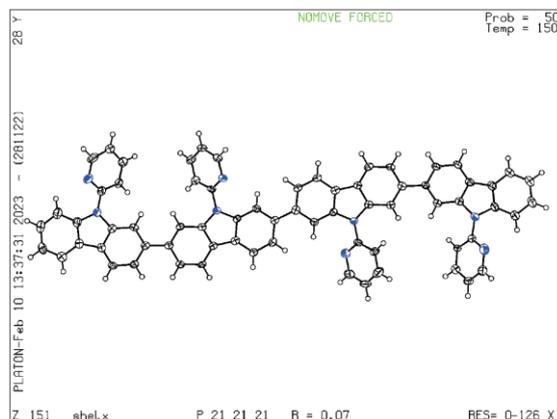
**[4]C-1F-3Cbz:** (8.7 mg, 5 %)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.99 – 7.86 (m, 6H), 7.68 – 7.57 (m, 4H), 7.55 – 7.39 (m, 6H), 6.68 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 6.61 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 6.55 (dd,  $J = 4.1, 1.5$  Hz, 4H), 3.77 – 3.48 (m, 6H), 1.76 – 1.58 (m, 8H), 1.37 – 1.10 (m, 12H), 0.97 – 0.72 (m, 14H), -0.24 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), -1.13 (dd,  $J = 8.6, 5.3$  Hz, 2H), -1.43 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  152.55, 143.87, 143.82, 143.71, 141.92, 141.65, 141.26, 140.82, 139.74, 129.83, 122.96, 122.29, 122.21, 122.17, 122.07, 121.91, 116.98, 116.68, 116.49, 115.58, 115.52, 114.55, 55.88, 41.88, 41.75, 31.27, 30.91, 24.07, 23.17, 22.19, 20.14, 20.02, 13.72, 13.46, 13.36, 11.27. HRMS (MALDI, DCTB):  $[\text{M}^+]$  found 939.552 for  $\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{N}_3$  required 939.549.

**[4]C-Bu-Cbz** : (4.8 mg, 4 %)  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.94 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 7.49 (d,  $J = 8.3$  Hz, 8H), 6.49 (s, 8H), 3.55 (t,  $J = 6.9$  Hz, 8H), 1.68 (m,  $J = 7.1$  Hz, 8H), 1.31 (m,  $J = 7.3$  Hz, 8H), 0.89 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H)  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8, 142.0, 122.3, 116.7, 115.7, 41.8, 31.4, 20.3, 13.9 ppm. HRMS (MALDI, DCTB):  $\text{M}^+$  found 884.482 for  $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4$  required 884.481.

### 3 X-Ray

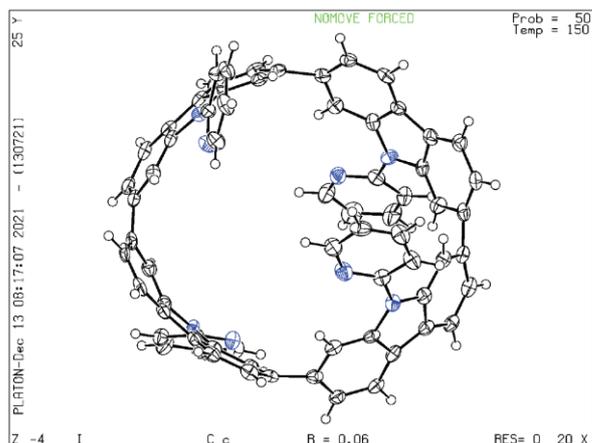
#### Chapitre 3

#### [4]L-Py-Cbz



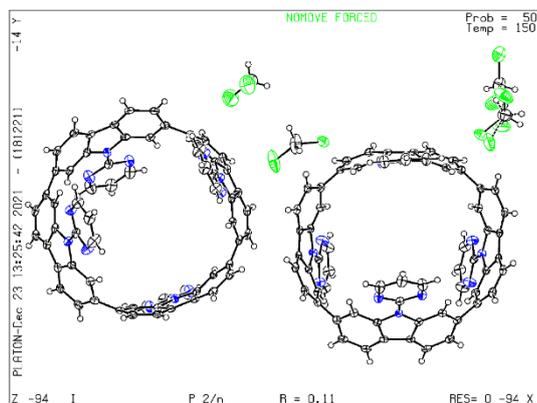
Empirical formula	C <sub>68</sub> H <sub>42</sub> N <sub>8</sub>
Formula weight	971.09
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 7.8187(10) Å α = 90°.
	b = 13.8355(18) Å β = 90°.
	c = 43.715(6) Å γ = 90°.
Volume	4728.9(11) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.364 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.082 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2024
Crystal size	0.180 x 0.120 x 0.040 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.375 to 27.497°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -56 ≤ l ≤ 56
Reflections collected	74326
Independent reflections	10792 [R(int) = 0.0873]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10792 / 0 / 686
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1356
R indices (all data)	R1 = 0.1089, wR2 = 0.1466
Absolute structure parameter	0(4)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.220 and -0.279 e.Å <sup>-3</sup>

[4]C-Py-Cbz



<b>[4]C-Py-Cbz</b>	
Chemical formula	$C_{34}H_{20}N_4$
$M_r$	484.54
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>Cc</i>
Temperature (K)	150
$a, b, c$ (Å)	13.7773 (13), 24.331 (2), 17.5236 (16)
$\beta$ (°)	111.036 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5482.7 (9)
$Z$	8
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Crystal size (mm)	0.09 × 0.04 × 0.02
Absorption correction	Multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}$	0.997, 0.999
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	21229, 11588, 9338
$R_{\text{int}}$	0.047
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.061, 0.152, 1.03
No. of reflections	11588
No. of parameters	688
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.79, -0.23

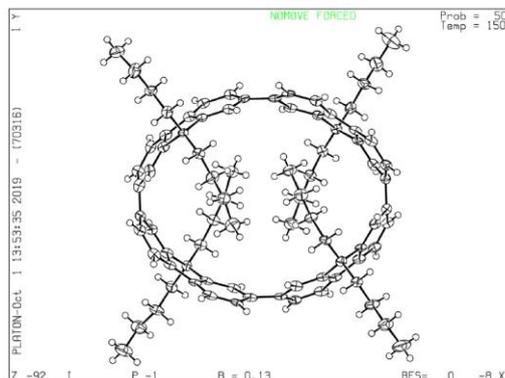
[4]C-Pm-Cbz



Chemical formula	$C_{64}H_{36}N_{12} \cdot 4(CH_2Cl_2)$
$M_r$	1312.75
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2/n$
Temperature (K)	150
$a, b, c$ (Å)	26.088 (6), 9.185 (2), 28.301 (6)
$\beta$ (°)	99.909 (7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6680 (3)
$Z$	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.39
Crystal size (mm)	0.13 × 0.03 × 0.02
Absorption correction	Multi-scan
$T_{min}, T_{max}$	0.986, 0.992
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	278509, 15374, 11177
$R_{int}$	0.156
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.105, 0.280, 1.05
No. of reflections	15374
No. of parameters	812
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	3.02, -1.37

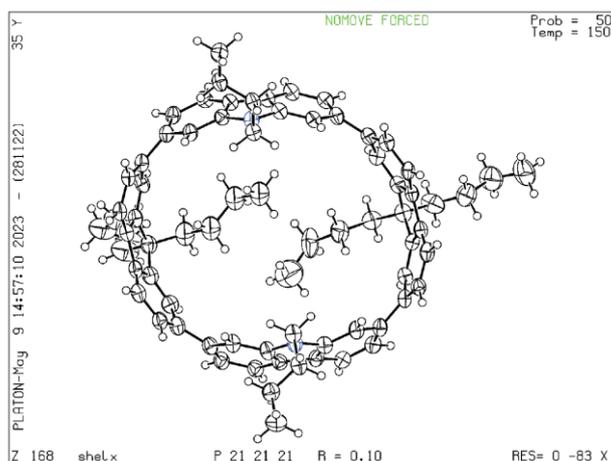
Chapitre 4

[4]C-diBu-F



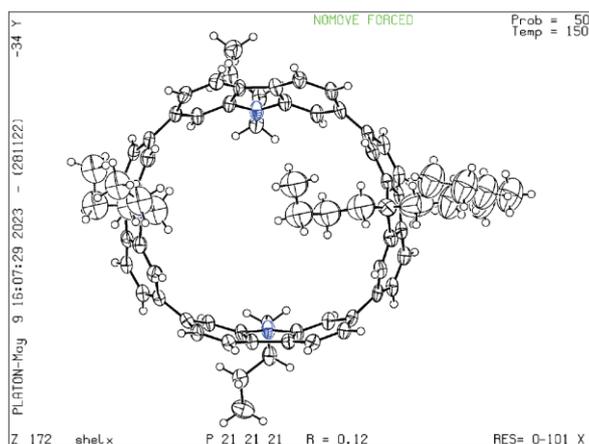
Chemical formula	C <sub>84</sub> H <sub>96</sub>
Formula weight	1105.60
Temperature (K)	152(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 13.291(3) Å, α = 81.542(9)°.
	b = 15.645(4) Å, β = 83.760(7)°.
	c = 15.982(4) Å, γ = 77.948(8)°.
Volume	3204.2(14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.146 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.064 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1200
Crystal size	0.08 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.258 to 23.431°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	45266
Independent reflections	9278 [R(int) = 0.1104]
Completeness to theta = 23.431°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9278 / 0 / 759
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.529
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1342, wR2 = 0.3462
R indices (all data)	R1 = 0.1787, wR2 = 0.3931
Extinction coefficient	0.013(4)
Largest diff. peak and hole	0.928 and -0.501 e.Å <sup>-3</sup>

[4]C-1F-1Cbz-1F-1Cbz



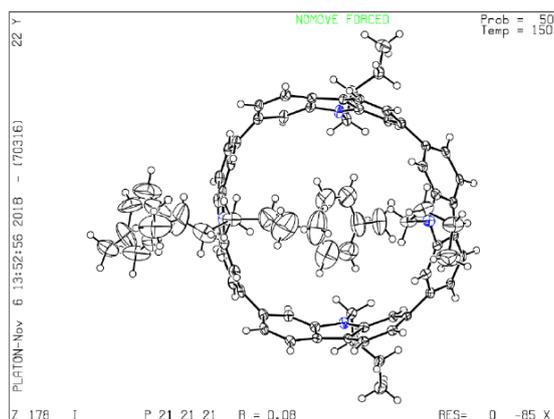
Empirical formula	C <sub>74</sub> H <sub>78</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	995.38
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 17.585(2) Å α = 90° b = 17.7490(17) Å β = 90° c = 18.352(2) Å γ = 90°
Volume	5728.0(11) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.154 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.066 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2144
Crystal size	0.180 x 0.060 x 0.050 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.972 to 27.453°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -23 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	50421
Independent reflections	13018 [R(int) = 0.0950]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13018 / 0 / 650
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0980, wR2 = 0.2549
R indices (all data)	R1 = 0.1423, wR2 = 0.3003
Absolute structure parameter	0.0(10)
Extinction coefficient	0.012(2)
Largest diff. peak and hole	0.949 and -0.500 e.Å <sup>-3</sup>

[4]C-1F-3Cbz



Empirical formula	C <sub>69</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	940.27
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 17.4242(14) Å α = 90°.
	b = 17.7351(15) Å β = 90°.
	c = 18.5476(17) Å γ = 90°.
Volume	5731.6(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.090 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.062 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2016
Crystal size	0.210 x 0.030 x 0.020 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.972 to 29.577°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 20, -24 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	113572
Independent reflections	15363 [R(int) = 0.1109]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sub>2</sub>
Data / restraints / parameters	15363 / 15 / 619
Goodness-of-fit on F <sub>2</sub>	1.319
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1179, wR2 = 0.3177
R indices (all data)	R1 = 0.1581, wR2 = 0.3468
Absolute structure parameter	0.6(10)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.149 and -0.934 e.Å <sup>-3</sup>

[4]C-Bu-Cbz



Empirical formula	C <sub>71</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub>
Formula weight	977.29
Temperature	150(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 1706.12(12) pm $\alpha = 90^\circ$ .
	b = 1791.09(15) pm $\beta = 90^\circ$ .
	c = 1890.41(14) pm $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	5.7767(8) nm <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.124 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.065 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2088
Crystal size	0.13 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.155 to 27.513°.
Index ranges	-22<=h<=21, -23<=k<=23, -24<=l<=23
Reflections collected	59586
Independent reflections	13220 [R(int) = 0.0406]
Completeness to theta =25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13220 / 0 / 753
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.082
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0794, wR2 = 0.2126
R indices (all data)	R1 = 0.0857, wR2 = 0.2206
Absolute structure parameter	0(5)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.140 and -0.417 e.Å <sup>-3</sup>

## 4 References

1. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176.
2. E. Lippert, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1955**, *10* (7), 541.
3. Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn* **1954**, *9* (4), 594.
4. Mataga Noboru , Kaifu Yozo, K. Masao, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1956**, *29* (4), 465.
5. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556.
6. P. H. a. W. Kohn, *Phys. Rev.* *136*, B864.
7. J.-L. Calais, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *47*, 101.
8. A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 1372.
9. A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648.
10. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
11. Y. W. a. R. G. P. Lee C., *phys. rev. B* **1988**, *37*, 785.
12. G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. J. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **2010**, Gaussian 09.
13. W. Jiang, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (13), 4918.









**Titre :** Systèmes  $\pi$ -conjugués Donneur-Accepteur : Composés *spiro* et Nano-anneaux pour des diodes organiques électrophosphorescentes

**Mots clés :** synthèse organique, composé *spiro*, nano-anneaux, semi-conducteurs organique, diode organique électrophosphorescente, système Donneur-Accepteur

**Résumé :** L'électronique organique (EO) s'articule autour de l'utilisation des semi-conducteurs organiques (SCOs). Les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) font partie des technologies électroniques les plus matures et sont déjà présentes dans nos smartphones, ordinateurs et téléviseurs. Durant cette thèse, nous sommes particulièrement intéressés à l'élaboration de matrices hôtes pour la seconde génération d'OLEDs : les diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLEDs). Deux design moléculaires différents ont été conçus avec deux objectifs différents. Le premier objectif consiste à développer de nouvelles matrices hôtes utilisant l'architecture Donneur-*spiro*-Accepteur pour des PhOLEDs monocouches, qui sont des dispositifs simplifiés utilisant seulement les électrodes et la couche émissive. Ces travaux ont conduit à la

fabrication de PhOLEDs monocouches des trois couleurs présentes dans un pixel (rouge, vert et bleu), et des couleurs pour l'éclairage (jaune et blanc). Des records de performances ont été obtenus. Le deuxième objectif consiste à développer de nouveaux SCOs appelés nano-anneaux. Après un chapitre bibliographique analysant les performances des nano-anneaux en EO, nous présenterons une étude de structure/propriétés de nano-anneaux donneur-accepteur. Ces travaux, nous ont permis de mieux comprendre les propriétés singulières de ces composés cycliques à base de carbazoles, qui ont ensuite été incorporés dans des PhOLEDs multicouches pour évaluer leurs performances en tant que matrices hôtes. Ces travaux représentent les premiers exemples du domaine.

**Title :** Donor-Acceptor  $\pi$ -conjugated systems: *spiro* compounds and nanohoops for electrophosphorescent organic diodes

**Keywords :** organic synthesis, *spiro* compound, nanohoops, organic semiconductors, organic electrophosphorescent diodes, Donor-Acceptor system

**Abstract :** Organic electronics (EO) is based on organic semiconductors (OSCs). Organic light-emitting diodes (OLEDs) are among the most mature EO technologies and are already present in our smartphones, computers and televisions. During this thesis, we were particularly interested in the development of host materials for the second generation of OLEDs: organic electrophosphorescent diodes (PhOLEDs). Two different molecular designs have been elaborated with two different objectives. The first objective was to develop new host materials using the Donor-*spiro*-Acceptor architecture for single-layer PhOLEDs, which are simplified devices using only the electrodes and the emissive layer. This work has enabled the fabrication of

single-layer PhOLEDs in the three colours present in a pixel (red, green and blue) and in the colours used for lighting (yellow and white). Device performance records have been obtained. The second objective was to develop new SCOs, with a cylindrical shape, called nanohoops. After a bibliographic chapter analysing the performance of nanohoops in EO, we present a structure/properties study of Donor-Acceptor nanohoops. This work enabled us to gain a better understanding of the unique properties of these carbazole-based nanohoops, which were then incorporated into multilayer PhOLEDs to measure their performances. This work provides the first examples of the field.