



HAL
open science

Modulation des propriétés d'isomères de diSpirofluorène-indénofluorène pour des applications en diodes électroluminescentes organiques bleues

Damien Thirion

► **To cite this version:**

Damien Thirion. Modulation des propriétés d'isomères de diSpirofluorène-indénofluorène pour des applications en diodes électroluminescentes organiques bleues. Chimie. Université de Rennes 1, 2011. Français. NNT : 2011REN1S136 . tel-01217848

HAL Id: tel-01217848

<https://univ-rennes.hal.science/tel-01217848>

Submitted on 20 Oct 2015

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

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



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Science de la Matière

présentée par

Damien Thirion

préparée à l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes
Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
U.F.R. Structure et Propriétés de la Matière

**Modulation des
propriétés d'isomères
de DiSpiroFluorène-
IndénoFluorène pour
des applications en
diodes
électroluminescentes
organiques bleues**

**Thèse soutenue à Rennes
le 08 Décembre 2011**

devant le jury composé de :

Jeanne CRASSOUS

Directeur de Recherche à l'université de Rennes 1 /
président du jury

Franck LE DERF

Professeur à l'université de Rouen / *rapporteur*

Philippe GERBIER

Professeur à l'université de Montpellier 2 /
rapporteur

Renaud DEMADRILLE

Ingénieur-Chercheur CEA à l'université de Grenoble
1 / *examineur*

Laurence VIGNAU

Maître de Conférence à l'université de Bordeaux 1 /
examineur

Joëlle RAULT-BERTHELOT

Directeur de Recherche à l'université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Cyril PORIEL

Chargé de Recherche à l'université de Rennes 1 /
co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été possible grâce à la participation de nombreuses personnes, tant au niveau travail scientifique qu'au niveau personnel. Il m'est parfois difficile aujourd'hui de faire la distinction entre mes collègues et mes amis.

Ainsi je tiens à remercier dans un premier temps Marc Fourmigué pour m'avoir permis de rejoindre l'équipe MaCSE où je me suis senti très à l'aise et où j'ai beaucoup appris.

Je remercie aussi la Région Bretagne pour le financement de ma bourse de thèse (4466/DSF-IF).

Des remerciements très particuliers vont à mes deux encadrants, Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel, qui m'ont suivi, accompagné et formé tout au long de ma thèse. Ils ont partagé avec moi la passion scientifique, m'ont soutenu pendant les phases difficiles et frustrantes de la recherche et m'ont poussé à toujours aller plus loin dans la compréhension des phénomènes scientifiques. Cette thèse est la leur autant que la mienne.

Merci aux membres du jury de cette thèse, Jeanne Crassous, Philippe Gerbier, Franck LeDerf, Laurence Vignau et Renaud Demadrille, pour la discussion scientifique intéressante pendant la soutenance.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont collaboré à ce projet, qui ont ajouté leur compétence à ce travail et m'ont expliqué de nombreuses choses que je n'aurais jamais réussi à maîtriser seul. Je remercie ainsi Frédéric Barrière pour la chimie théorique, Olivier Jeannin pour la cristallographie, Rémi Métivier pour les temps de vie de fluorescence, Laurence Vignau pour les OLEDs, Jean-François Bergamini pour l'AFM, Michel Guerro pour l'infrarouge, Nathalie Audebrand et Florian Moreau pour l'ATG.

Un bon travail ne peut être réalisé sans une bonne ambiance et dans l'équipe MaCSE, elle était parfaite. Et pour maintenir une bonne ambiance il faut faire des gâteaux, organiser des repas de Noël, des séminaires à Pontivy et des concerts de musique (tant que le son n'est pas trop fort) ! Je remercie tous les membres de MaCSE et en particulier merci à Corinne, Jean-François (encore, il est à remercier partout !), Annie, Stéphanie et tous ceux que j'ai oublié qui ont participé.

Je n'oublie pas non plus mes trois passages à Bordeaux à L'ENSCBP. J'ai vraiment été parfaitement accueilli et intégré dans l'équipe très rapidement. Merci à Laurence, Sokha, Mélanie, Guillaume, Lionel (les deux), Sylvain, Gabriel et ceux que j'aurais oublié. Vive le Fufu, la Belgique, les cochons d'inde et le rhum...

Ces quatre années ont aussi été l'occasion de créer des liens d'amitiés. Merci à la bande de potes et les moments de folies partagés autour de nombreux barbecues, soirées O'Connell's, Flammenkueche et le fameux weekend chez Jean-Marc. Difficile d'énumérer autant de belles choses et tous ceux qui ont été là!

Merci à Nicolas (le survivor), Jean-Marc (et son bras bionique), Olivier S. (Braaaaam), Antoine (Murloc power), Matthieu (glucose), Laure (sos racisme), Eric (une bonne bière), Kyoungsoon (pour le merveilleux cadeau), Thuan (exactement), Maxime (ma chose), Yann (et le père Albert), Rodérick (et ses membranes), Alina, Cyril, Dodzi, Irène (enfin de l'organique), Florian (plop), Ali (les trois!), Gilles (j'ai retenu le prénom), Sébastien, Julien, Gabriel... Je ne peux malheureusement pas rentrer dans les détails mais chaque personne de cette liste mérite au moins une page de remerciement à elle seule. Pour faire simple, tous ceux qui s'y retrouvent ont droit à une bonne bière bien fraîche et je leur ferais un discours personnalisé!

Et en dehors du Labo n'oublions pas tous ceux qui m'ont permis de tenir et rester heureux et souriant (cof cof), Valou, Bob, Palouf, Pitounet, Manu, Kééééévin, Pdf, Mickaël, Manuela et tous les ex-insaliens Zazou, BBR, Rémich, Izoo, Tiflo, Célinou, Nainnain, Nicouze, Naudou, Lulu, Jon, Kristen et Anthony. Le ski, l'Espagne, les Alpes, Norwich, Cognac, Juan les Pins....

Und die Berliner vergesse in auch nicht! Jeder Urlaub zu Hause war immer bestens und das schönste zum entspannen. Danke an Till, Thorsten, Philipp, Florian, Roman, Felix, Kristof, Julia, Sebastian, Miri...

사랑해윤지!

Liste des abbréviations

| Abbréviation | Signification |
|--------------|--|
| A | Accepteur |
| AA | Accepteur-Accepteur |
| AcOH | Acide acétique |
| AFM | Microscopie à force atomique |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| BCP | Bathocuproïne |
| CIE | Commission internationale de l'éclairage |
| CV | Voltampérométrie cyclique |
| D | Donneur |
| DA | Donneur-Accepteur |
| DCB | Dichlorobenzène |
| DCM | Dichlorométhane |
| DD | Donneur-Donneur |
| DITP | Diiodoterphényl |
| DMF | Diméthylformamide |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| DPV | Voltamétrie différentielle pulsée |
| DSF-IF | Dispirofluorène-Indénofluorène |
| EC | Electrochimie |
| ECS | Electrode au calomel saturée |
| ECT | Transfert de charge électrogénéré |
| EIL | Couche d'injection d'électrons |
| EL | Electroluminescence |
| EML | Couche émissive |
| ETL | Couche de transport d'électrons |
| HBL | Couche de bloquage de trous |
| HIL | Couche d'injection de trous |
| HOMO | Orbitale la plus haute occupée |
| HTL | Couche de transport de trous |
| IF | Indénofluorène |
| IR | Infrarouge |
| ITO | Oxyde d'étain et d'indium |
| IVL | Intensité Tension Luminance |
| LUMO | Orbitale la plus basse vacante |
| NPB | N,N'-di(naphtyl)-N,N'-diphényl-[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine |
| NTSC | National Television System Committee |
| OLED | Diode électroluminescente organique |
| PCT | Transfert de charge photoinduit |
| PEDOT:PSS | Polyéthylènedioxythiophène :Polystyrène Sulfonate |
| PL | Photoluminescence |
| RMN | Résonance magnétique nucléaire |
| SBF | Spirobifluorène |
| SEAR | Substitution électrophile aromatique |
| SMOLED | Diode électroluminescente à base de petites molécules organiques |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TPBI | 2,2,2-(1,3,5-benzène-triyl)tris-[1-phényl-1H-benzimidazole] |
| UV | Ultraviolet |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 4 |
| Chapitre 1 Revue bibliographique des matériaux ambipolaires pour les diodes électroluminescentes organiques | 12 |
| 1. L'électroluminescence organique | 12 |
| 1.1 Définition de l'électroluminescence | 12 |
| 1.2 Les LEDs inorganiques | 12 |
| 1.3 Les LEDs organiques | 13 |
| 2. Les diodes électroluminescentes à base de molécules ambipolaires | 15 |
| 2.1 Principe de luminescence | 16 |
| 2.2 Définition et principe de fonctionnement d'une OLED | 18 |
| 2.3 L'approche multicouche | 21 |
| 2.4 L'approche monocouche SMOLED | 26 |
| 2.5 Le phénomène de transfert de charge | 28 |
| 2.6 Les systèmes donneur-système π -accepteur (D- π -A) | 32 |
| 3. Présentation des molécules ambipolaires étudiées dans ce travail | 37 |
| Chapitre 2 : Modulation des propriétés de familles d'isomères (1,2-<i>b</i>) et (2,1-<i>a</i>) de DiSpiroFluorène-Indénofluorènes | 43 |
| Analyse rétrosynthétique | 50 |
| 1. Synthèse des dérivés (1,2-<i>b</i>)- et (2,1-<i>a</i>)-DSF(R)₄-IF | 51 |
| 1.1 Synthèse du 2,2''-diiodoterphényl (DITP) | 51 |
| 1.2 Synthèse des 2,7-di-(R)-9-fluorénones 4c-g | 52 |
| 1.3 Synthèse des (1,2- <i>b</i>)- et (2,1- <i>a</i>)-DSF(R) ₄ -IFs | 54 |
| 1.4 Synthèse du modèle 2,7-di(4-nonylphényl)-SBF m1 | 56 |
| 2. Synthèse du (2,1-<i>a</i>)-DSF-IF et du (2,1-<i>a</i>)-IF | 57 |
| 2.1 Synthèse du terphényl diester 8 | 57 |
| 2.2 Synthèse de la (2,1- <i>a</i>)-IF(=O) ₂ | 58 |
| 2.3 Synthèses du (2,1- <i>a</i>)-DSF-IF et du (2,1- <i>a</i>)-IF | 60 |

| | |
|---|------------|
| 2.4 Autre voie de synthèse du (2,1-α)-IF et de la (2,1-α)-IF(=O)₂ | 60 |
| 3. Discussion sur la formation des dérivés (1,2-b)- et (2,1-α)-DSF(R)₄-IF | 62 |
| 3.1 Détermination des ratios de formation d'isomères par spectroscopie RMN ¹ H | 62 |
| 3.2 Conditions de cyclisation | 64 |
| 3.3 Modélisation de la réaction de cyclisation | 68 |
| 4. Etude physico-chimiques des (1,2-b)- et (2,1-α)-DSF(R)₄-IFs et de leurs modèles | 75 |
| 4.1 Revue bibliographique sur les interactions π entre systèmes aromatiques | 75 |
| 4.2 Analyse par spectroscopie RMN | 88 |
| 4.3 Etude cristallographique | 96 |
| 4.4 Electrochimie | 107 |
| 4.5 Propriétés optiques | 119 |
| 5. Conclusion | 130 |
| Chapitre 3 : Vers un émetteur bleu ambipolaire à base de DiSpiroFluorène-Indénofluorène | 135 |
| Approche rétrosynthétique | 137 |
| 1. Synthèse | 139 |
| 1.1 Synthèse de 1b | 139 |
| 1.2 Synthèse de 10 | 139 |
| 1.3 Désymétrisation : Synthèse de 11 et de 14 | 142 |
| 1.4 Synthèse de 12 | 146 |
| 1.5 Synthèse de DA1 et DA2 | 147 |
| 1.6 Synthèse de AA et du modèle A | 149 |
| 1.7 Synthèse de DD et du modèle D | 150 |
| 2. Propriétés physico-chimiques | 152 |
| 2.1 Propriétés électrochimiques | 152 |
| 2.2 Propriétés optiques | 162 |
| 2.3 Etude solvatochromique des composés DA1 et DA2 | 169 |
| 2.4 Stabilité thermique et étude morphologique | 174 |

| | |
|--|------------|
| 3. Conclusion | 181 |
| Chapitre 4 : Utilisation des composés 3π-2spiro comme couches émissives dans les diodes organiques électroluminescentes | 185 |
| 1. Fabrication des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) | 186 |
| 1.1 Préparation du substrat d'ITO | 187 |
| 1.2 Dépôt du PEDOT/PSS | 187 |
| 1.3 Dépôt des molécules par sublimation sous vide | 188 |
| 1.4 Dépôt de la cathode métallique | 188 |
| 2. Choix des électrodes | 189 |
| 3. OLEDs à couches émettrices DSF(TriMeOPh)₄-IF | 191 |
| 3.1 Diodes monocouches | 192 |
| 3.2 Diodes bicouches | 194 |
| 3.3 Caractéristiques optiques des Diodes à base de composé 1c ou 2c | 200 |
| 3.4 Conclusion sur les dispositifs à base des composés 1c et 2c | 202 |
| 4. Diodes à couche émettrices AA et DA2 | 205 |
| 4.1 Diodes à base de 1b | 206 |
| 4.2 Diodes à base du composé AA | 209 |
| 4.3 Diodes à base du composé DA2 | 213 |
| 4.4 Discussion sur les dispositifs à base des composés AA et DA2 | 219 |
| 4.5 Conclusion générale du chapitre | 224 |
| Conclusion générale | 228 |
| Annexes | 233 |

Introduction générale

Introduction générale

Les avancées récentes en électronique organique¹ ont conduit au développement de nouveaux dispositifs tels que les diodes électroluminescentes organiques,²⁻⁵ les cellules solaires,⁶⁻⁷ les transistors à effet de champ⁸⁻⁹ etc.. L'intérêt de l'électronique organique repose sur la possibilité de mettre en forme des dispositifs légers, flexibles, de grandes surfaces et, si possible, de faible coût possédant les mêmes caractéristiques que les dispositifs classiques à base de semi-conducteurs inorganiques.

Quel que soit le type de dispositif visé, le développement de l'électronique organique et celui de l'optoélectronique ont engendré une demande importante en matériaux moléculaires ayant une forte stabilité morphologique et possédant une mobilité élevée des porteurs de charges.¹⁰⁻¹² La modulation des propriétés de transport de charges dans les matériaux organiques est un défi considérable en particulier l'obtention de matériaux ambipolaires, capable de transporter aussi bien les charges négatives (électrons) que les charges positives (trous). D'autre part, concernant les propriétés optiques, pour réaliser des dispositifs d'affichage et particulièrement pour obtenir un éclairage blanc à base de matériaux organiques, l'émission des trois couleurs primaires (bleu, vert, rouge) est nécessaire.¹³ Même s'il existe aujourd'hui de nombreux matériaux émetteurs de couleur bleue,¹⁴⁻¹⁵ verte¹⁶⁻¹⁷ et rouge¹⁸⁻¹⁹ présentant des propriétés compatibles à leurs utilisations dans les diodes électroluminescentes, la conception de matériaux émetteurs de couleur bleue est un défi considérable. En effet, le large gap HOMO-LUMO de ces molécules, la faible sensibilité de l'œil humain à ces longueurs d'onde et l'instabilité de la couleur de la lumière émise sont des facteurs qui rendent complexe le développement de ce type d'émetteurs.

La recherche sur les OLEDs est donc toujours en demande de nouveaux matériaux pour l'émission de couleur bleue et tout particulièrement de matériaux ambipolaires capables de transporter aussi bien des trous que des électrons.^{5,15,20-21} En effet, les diodes à hautes performances actuelles sont conçues par des empilements de plusieurs couches de matériaux organiques permettant une meilleure injection, un meilleur transport et/ou un meilleur confinement des charges dans la couche émissive de lumière. La conception de nouvelles molécules morphologiquement stables pouvant être utilisées dans des dispositifs monocouches, combinant toutes les propriétés de transport de charges et d'émission en un seul et unique matériau, est très complexe. De tels matériaux peuvent pourtant permettre de grandement simplifier les procédés de fabrication, et surtout les coûts de fabrication des OLEDs et sont par conséquent très recherchés à l'heure actuelle.^{5,10}

Dans une revue de 2007, l'équipe de Josef Salbeck a décrit une classe importante de matériaux organiques moléculaires prometteurs en électronique organique, les composés à pont « spiro » dont le 9,9'-spirobifluorène (SBF) de structure 2π -1spiro est le premier exemple (schéma 1).²²

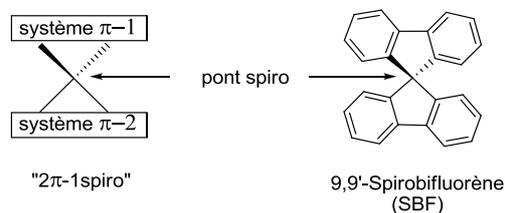


Schéma 1 Concept 2π -1spiro

Dans un composé « spiro », deux chromophores (système π -1 et système π -2) sont reliés par un atome central spiro entraînant l'orthogonalité des deux chromophores. Ce type d'architecture conduit à une grande stabilité morphologique et des températures de transitions vitreuses élevées en évitant la tendance à cristalliser. Ces molécules sont donc très intéressantes pour une utilisation dans des dispositifs organiques. Parmi les molécules à ponts « spiro », plus de 150 molécules dérivées du 9,9'-spirobifluorène ont été préparées et étudiées ces dix dernières années.²²

Un autre composé largement utilisé pour des applications en électronique organique est l'indénofluorène (IF) présentant un corps terphényle ponté plan et rigide. Des équipes comme celles de Klaus Müllen ou de Tobin Marks entre autres ont ainsi conçu et étudié de nombreux dérivés de type IF pour des applications non seulement en OLED,²³⁻²⁵ en OFET,²⁶⁻²⁷ mais aussi pour de l'absorption à deux photons.²⁸

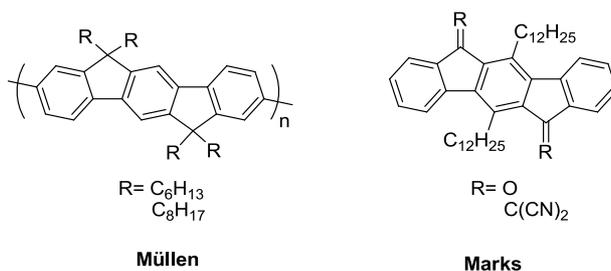


Schéma 2 Molécules étudiées dans les équipes de Müllen²³ et de Marks²⁷

C'est dans ce contexte que l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel a conçu en 2005 une nouvelle famille de chromophores combinant, dans une même molécule à travers deux ponts spiro, les propriétés du spirobifluorène et celles de l'indénofluorène.²⁹⁻³⁰ L'indénofluorène a été largement utilisé ces quinze dernières années pour ses bonnes performances en OLEDs du fait de sa structure plane et rigide.³¹⁻³² L'inconvénient principal connu de quasiment tous les dérivés indénofluorènes (et phénylènes en général) est l'instabilité de la couleur d'émission du fait de la formation de défauts

cétoniques apparaissant par oxydation des ponts méthylènes.³³ Il était donc très important de protéger ces positions pour améliorer la stabilité de la couleur d'émission, ce qui a été réalisé par l'incorporation de motifs fluorènes sur ces positions. De plus, l'arrangement perpendiculaire des motifs aromatiques pontés confère aux molécules une structure tridimensionnelle qui favorise l'état amorphe du matériau et retarde ainsi la recristallisation.²² La combinaison d'un motif indénofluorényle avec deux motifs fluorényles a ainsi donné naissance aux DSF-IFs, une classe de matériaux d'architecture nouvelle, les composés 3 π -2spiro.

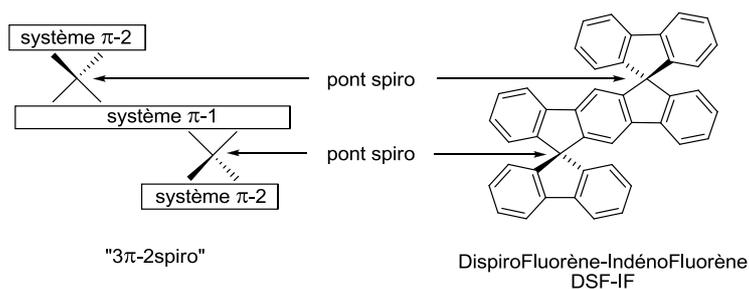


Schéma 3 Concept 3 π -2spiro

L'objectif de ces travaux de thèse a donc été centré sur la synthèse et l'étude des propriétés optiques, électrochimiques, thermiques et morphologiques de nouvelles molécules pour l'électronique organique. Ce travail concerne la synthèse de nouvelles molécules de structure 3 π -2spiro possédant une couleur d'émission de fluorescence bleue stable et l'utilisation de ces matériaux en tant que couche émissive dans des OLEDs. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à des molécules possédant :

- 1) les systèmes π -2 externes diversement substitués par des groupements aryles (schéma 4)
- 2) un corps central indénofluorène différent ((1,2-*b*)-IF ou (2,1-*a*)-IF) entraînant des géométries différentes et donc des propriétés différentes (schéma 4).

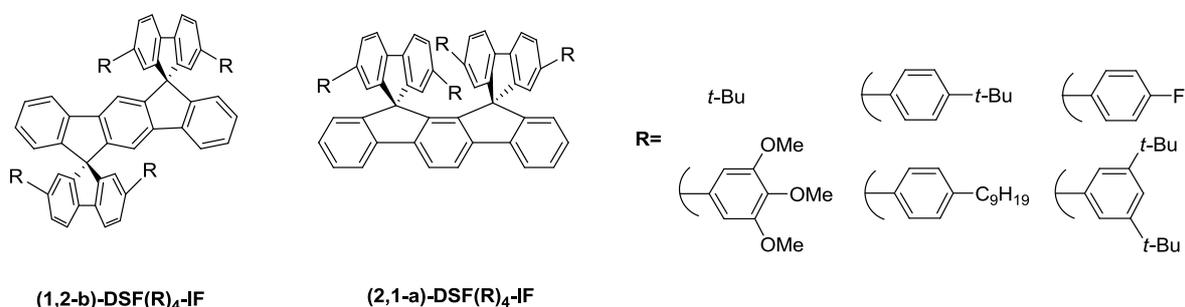


Schéma 4 Nouveaux DSF(R)₄-IF de géométrie (1,2-*b*) ou (2,1-*a*) synthétisés et étudiés dans ce travail

Dans une seconde partie de la thèse, l'objectif a été de synthétiser et d'étudier des composés émetteurs de couleur bleue possédant des propriétés de transport de trous et/ou d'électrons

détail, expérimentalement et par des calculs théoriques de DFT. Dans un second temps, l'ensemble des propriétés de ces molécules sera étudié en détail. Cette seconde partie débutera par une étude bibliographique des interactions intramoléculaires entre systèmes π et comment il est possible d'évaluer ce type d'interactions. Une étude de différents composés modèles synthétisés dans ce travail sera également décrite.

Le troisième chapitre traitera de la synthèse et de l'étude des dérivés 3 π -2spiro fonctionnalisés par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons (schéma 5). Différents modèles seront étudiés comme dans le second chapitre, pour comprendre les relations structure-propriétés. L'ensemble des molécules sera étudié par électrochimie, spectroscopies d'absorption et d'émission en solution et à l'état solide. En particulier l'étude des composés **DA1** et **DA2** dans des solvants de polarité différente sera réalisée afin de déterminer les transferts de charge photoinduits par solvatochromisme. La stabilité thermique et morphologique des composés **AA** et **DA2** sera décrite via les études par ATG et AFM.

Le quatrième chapitre sera consacré aux applications de certains composés 3 π -2spiro préparés lors de cette thèse comme matériaux émetteurs de lumière dans des diodes organiques électroluminescentes. Dans ce chapitre, après une brève introduction sur la technique de fabrication d'une OLED, nous développerons successivement les performances des OLEDs utilisant comme couche émissive de lumière :

- les isomères (1,2-*b*) ou (2,1-*a*) des DSF(3,4,5-Triméthoxyphényl)₄-IF (schéma 4) afin d'étudier l'influence de la géométrie sur les performances des OLEDs.
- les composés **AA** ou **DA2** (schéma 5).

Puis, nous discuterons les divers enseignements tirés des caractéristiques optiques et électriques de ces dispositifs.

Actuellement, ces travaux de thèse ont fait l'objet de sept publications parues :

Thématique isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF(R)₄-IF

- 1) "Encumbered DiSpiro[Fluorene–IndenoFluorene]: Mechanistic Insights"
Poriel, C.; Barrière, F.; Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13304
- 2) "Tuning the Optical Properties of Aryl-Substituted Dispirofluorene-Indenofluorene Isomers through Intramolecular Excimer Formation"
Thirion, D.; Poriel, C.; Barrière, F.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4794
- 3) "(2,1-*a*)-Indenofluorene Derivatives: Syntheses, X-ray Structures, Optical and Electrochemical Properties"
Thirion, D.; Poriel, C.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13646

- 4) "Violet-to-blue tunable emission of aryl-substituted dispirofluorene-indenofluorene isomers by conformationally-controlable intramolecular excimer formation"
Thirion, D.; Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10272

Thématique DSF-IF fonctionnalisés par des groupements donneur et accepteurs d'électrons

- 5) "Synthesis and properties of a blue bipolar indenofluorene emitter based on a D- π -A design"
Thirion, D.; Rault-Berthelot, J; Vignau, L; Poriel, C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4418

Deux autres thématiques non développées dans cette thèse

- 6) "Blue emitting 3 π -2spiro terfluorene-indenofluorene isomers: A structure properties relationship study"
Poriel, C.; Rault-Berthelot, J; Thirion, D.; Barrière, F.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14031
- 7) "A robust pure hydrocarbon derivative based on the (2,1-*b*)-indenofluorenyl core with high triplet energy level "
Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 11703

Et de nombreuses communications orales ou conférences invités, dont je ne rapporte que celles pour lesquelles j'ai été l'orateur:

- 1) "Synthèse et étude de nouvelles familles de dérivés DSF-IFs : Etude mécanistique et modification de la couleur d'émission par formation d'excimères intramoléculaires"
Journées Matériaux et Nanostructures π -Conjuguées
Arcachon, 19-23 Octobre 2009
- 2) "Vers la modulation des propriétés physico-chimiques de nouveaux dérivés DiSpiroFluorène-IndénoFluorène"
Journée des doctorants de l'UMR6226 Sciences chimiques de Rennes
Rennes, 16 Mai 2010
- 3) Poster : "Modulation des propriétés optiques de deux isomères de type DiSpiroFluorène-IndénoFluorène"
Journées de la Société Chimique de France
Trégastel, 11-13 Mai 2009
- 4) "Modulation des propriétés optiques d'isomères de DiSpiroFluorène-IndénoFluorène"
Journées des doctorants de l'école doctorale Science de la matière de Rennes
Rennes, 9 Décembre 2009

Références

- (1) Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 923.
- (2) Grimdsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (3) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley: Weinheim, 2006.
- (4) Tyan, Y.-S. *Journal of Photonics for Energy* **2011**, *1*, 011009.
- (5) Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1137.
- (6) Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Organic Letters* **2011**, *13*, 3098-3101.
- (7) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324.
- (8) Horowitz, G. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365.
- (9) So, S. K.; Choi, W. H.; Cheung, C. H. *Journal of Photonics for Energy* **2011**, *1*, 011011.
- (10) Jiang, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 2007.
- (11) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953.
- (12) Cornil, J.; Brédas, J. L.; Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1791.
- (13) Sasabe, H.; Kido, J. *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 621.
- (14) Fisher, A. L.; Linton, K. E.; Kamtekar, K. T.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1640.
- (15) Zhen, C.-G.; Dai, Y.-F.; Zeng, W.-J.; Ma, Z.; Chen, Z.-K.; Kieffer, J. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 699.
- (16) Mikami, A., US Patent Application, **2011**.
- (17) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5048.
- (18) Tao, Y.; Wang, Q.; Ao, L.; Zhong, C.; Qin, J.; Yang, C.; Ma, D. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1759.
- (19) Chen, C.-T. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4389.
- (20) Thangthong, A. M.; Meunmart, D.; Prachumrak, N.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 7122.
- (21) Tao, S.; Jiang, Y.; Lai, S.-L.; Fung, M.-K.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Zhao, W.; Lee, C.-S. *Organic Electronics* **2011**, *12*, 358.
- (22) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1011.
- (23) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimdsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240.
- (24) Keivanidis, P. E.; Jacob, J.; Oldridge, L.; Sonar, P.; Carbonnier, B.; Balushev, S.; Grimdsdale, A. C.; Müllen, K.; Wegner, G. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650.
- (25) Towns, C.; Rees, I.; Gmbh, C. O. S., Ed. 2004.
- (26) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Organic Letters* **2008**, *10*, 1385.
- (27) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5586.
- (28) Lin, T.-C.; Hsu, C.-S.; Hu, C.-L.; Chen, Y.-F.; Huang, W.-J. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 182.
- (29) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Organic Letters* **2005**, *8*, 257.
- (30) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.
- (31) Grimdsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1676.

(32) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6987.

(33) Grimsdale, A. C.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; MacKenzie, J. D.; Murphy, C.; Setayesh, S.; Silva, C.; Friend, R. H.; Müllen, K. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 729.

**Chapitre 1 Revue bibliographique des matériaux
ambipolaires pour les diodes électroluminescentes
organiques**

Chapitre 1 Revue bibliographique des matériaux ambipolaires pour les diodes électroluminescentes organiques

Les premières recherches sur les semi-conducteurs organiques datent du début des années 1970 avec la découverte de la conductivité du polyacétylène à l'état dopé.¹ Cette découverte engendra un nouveau courant dans la chimie et fut récompensée par le Prix Nobel de chimie décerné à Heeger, Shirakawa et McDiarmid en 2000.¹ L'étude des propriétés semi-conductrices des systèmes π -conjugués a donné lieu à des applications dans des domaines tels que les transistors à effet de champ organiques (OFET),² les cellules photovoltaïques (OPV)³ et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).⁴⁻⁷ Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux OLEDs.

1. L'électroluminescence organique

1.1 Définition de l'électroluminescence

L'électroluminescence est une émission de lumière résultant de l'action d'un champ électrique. Ce phénomène de conversion d'électricité en lumière est non thermique par opposition avec celui de l'incandescence.

Selon la nature de la couche émissive, on peut distinguer deux types d'électroluminescences :

- L'électroluminescence inorganique qui est obtenue à partir de couches actives inorganiques telles que l'arsenic, le gallium ou l'indium.
- L'électroluminescence organique qui est basée sur l'émission de couches actives organiques, c'est-à-dire de composés majoritairement constitués de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

1.2 Les LEDs inorganiques

La première LED inorganique a été fabriquée dans les années 60 par Holonyak et Bevaqua.⁸ Elle était constituée de GaAsP et émettait dans le rouge pour un rendement énergétique de 0,1 Lm.W^{-1} . Dès 1964, des affichages à base de LEDs étaient disponibles. Cependant leur productivité était limitée et leur coût prohibitif.

Dès les années 1970, les LEDs vertes, oranges et jaunes sont apparues sur le marché. Mais c'est seulement à partir du milieu des années 1980, avec l'utilisation du couple GaAs/GaAlAs, que les performances des LEDs ont été suffisamment élevées pour être commercialisées.

Il faudra attendre l'arrivée des diodes à base de GaN pour que la couleur bleue soit disponible en source solide. En 1993, la société Nichia Chemical commercialise la première LED bleue.⁹ En 1995, cette même société met sur le marché la LED bleue à haute luminosité (HB-LED)¹⁰ et en 1999, le premier laser violet.¹¹ Les LEDs sont capables à l'heure actuelle d'atteindre des efficacités lumineuses de 132 lm.W⁻¹.¹²

1.3 Les LEDs organiques

Les LEDs organiques (Organic Light Emitting Diodes ou OLEDs) font partie, avec les transistors à effet de champ et les cellules photovoltaïques, des composants électroniques plastiques. Elles ont déjà conduit à différentes applications dans les systèmes d'affichage pour l'électronique grand public. Ces composants sont basés sur l'électroluminescence de matériaux organiques π -conjugués.

Contexte d'apparition des OLEDs

Alors que le tube cathodique inondait le marché de la visualisation, l'apparition des ordinateurs portables, des téléphones mobiles et de la télévision haute définition a progressivement changé la donne. Les technologies LCD (Liquid Crystal Display) et plasma ont alors répondu aux nouvelles demandes et ont pris une place désormais importante dans l'industrie des écrans. La technologie LCD est constituée d'une source lumineuse modulée par des cristaux liquides. Elle domine actuellement les besoins en écrans plats (ordinateurs et téléviseurs). La technologie plasma, elle, fonctionne en appliquant une décharge électrique à un gaz. Le signal électrique est alors converti en signal lumineux. Cette technologie est plus adaptée aux écrans « grand format » (>30 pouces).¹³

Depuis la fin des années 80, les recherches sur une technologie utilisant des matériaux organiques comme couche émissive se sont considérablement développées. Les propriétés des molécules organiques ont permis d'accéder à de nouvelles possibilités au niveau des dispositifs. Basée sur l'électroluminescence de couches minces, la technologie OLED se démarque de la technologie LCD avec un mode de fonctionnement sans rétroéclairage et une qualité d'image bien supérieure (meilleur angle de vue, image plus vive, meilleure résolution). Par ailleurs, en comparaison avec les écrans plasma, la technologie OLED propose des écrans plus légers et consommant moins d'énergie. Enfin, cette nouvelle voie permet d'envisager la conception, jusque-là impossible, d'affichages sur des grandes surfaces ou sur des supports flexibles. En 2010, Sony a ainsi présenté le premier écran enroulable mais n'a pas annoncé de date de commercialisation.¹⁴



Figure 1 Téléviseur 15'' OLED de LG et écran flexible de Sony

Un autre secteur majeur peut grandement bénéficier de la technologie OLED, celui de l'éclairage. Ce secteur représente un marché mondial d'environ 90 milliards de dollars et 1/6 de la consommation énergétique mondiale.¹⁵ Depuis une trentaine d'années, peu de progrès ont été réalisés dans le domaine de l'éclairage conventionnel (lampes incandescentes, lampes fluorescentes). En plein éveil des consciences en matière d'environnement et d'économie d'énergie, une alternative aux éclairages traditionnels est devenue une priorité.

L'apparition de l'OLED relança l'intérêt pour les sources solides de lumière. A l'instar des LEDs inorganiques, les OLEDs émettent directement de la lumière et ne nécessitent qu'une faible tension de fonctionnement. Mais contrairement aux LEDs inorganiques, elles possèdent le bénéfice unique de pouvoir être déposées sur de grandes surfaces et également sur des substrats fins et flexibles. L'objectif est d'obtenir de la lumière blanche avec des OLEDs possédant une grande efficacité énergétique ainsi qu'une bonne durée de vie afin de concurrencer les lampes à fluorescence dont les meilleures atteignent des efficacités énergétiques de 50 à 100 Lm.W^{-1} .¹⁵ Cet objectif semble en voie d'être atteint puisque le groupe de Reineke a publié en 2009 la conception d'une OLED utilisant un design original de couches émissives avec des concepts améliorés de surcouplage de source lumineuse et pouvant atteindre une efficacité lumineuse de 90 Lm.W^{-1} .¹⁶



Figure 2 Panneaux lumineux à base d'OLED de l'entreprise Lumiotec (Japon)¹⁷

Historique des OLEDs

L'électroluminescence de molécules organiques a été observée pour la première fois en 1963 avec les travaux de Pope sur des cristaux d'anthracène. Des couches épaisses de ces cristaux (entre 10 μm et 10 mm) émettaient de la lumière sous une très forte tension (de l'ordre de la centaine de Volt).¹⁸

Il faudra attendre 1987, 10 ans après la découverte de la conductivité des polymères dopés, pour voir la publication par Tang et Van Slyke de la première diode électroluminescente organique (Eastman Kodak) constituée de la jonction d'une couche transporteuse de trous (arylamine) avec une couche transporteuse d'électrons à base d'une molécule fluorescente verte (tris(8-hydroxyquinoline)aluminium) ou Alq₃ (voir structure des molécules schéma 1, page 21).¹⁹

Ces matériaux émetteurs de lumière font partie de ce qu'on appelle plus communément les « petites molécules » en opposition aux polymères.

C'est en 1990 que Burroughes, Bradley et Friend mettent pour la première fois en évidence l'électroluminescence d'un polymère organique, en l'occurrence le poly(*para*-phénylène vinylène) (PPV). Cette découverte donnera naissance à une catégorie d'OLEDs appelée PLEDs (Polymer Light Emitting Diodes)²⁰ par opposition aux SMOLEDs (Small Molecules Organic Light Emitting Diodes).

En 1997, les premières OLEDs furent commercialisées pour un écran d'autoradio par Pioneer.²¹ L'année suivante, Kodak et Sanyo présentèrent le premier écran 2,4'' à matrice active. A partir des années 2000, les grandes firmes (Samsung, NEC, Sony, UDC, LG) ont commencé à développer et commercialiser des écrans pour des téléphones portables et des appareils photo. Aujourd'hui il existe des panneaux lumineux pouvant atteindre 3.000 Cd.m² avec des durées de vie 50.000h (Lumiotec)¹⁷, des TV OLED de 15'' (LG)²² et même un écran d'affichage large de 100'' (Mitsubishi).²³

2. Les diodes électroluminescentes à base de molécules ambipolaires

Il existe différentes stratégies pour obtenir des diodes performantes et commercialisables à grande échelle. Dans cette partie, nous expliquerons dans un premier temps le principe de la luminescence ainsi que le fonctionnement d'une OLED. Ensuite nous décrirons quelques approches d'optimisation des OLEDs. Enfin, nous nous attarderons plus longuement sur le développement de matériaux ambipolaires pour des diodes monocouches.

2.1 Principe de luminescence

La luminescence est un phénomène observé chez des composés appelés luminophores qui, lorsqu'ils absorbent de l'énergie, passent de l'état fondamental à un état excité et reviennent à l'état initial en émettant de la lumière. L'énergie apportée pour passer à l'état excité peut être générée par différents vecteurs : par des photons (photoluminescence), par voie chimique (chimiluminescence), par des électrons (cathodoluminescence), par voie mécanique (triboluminescence) ou par champ électrique (électroluminescence).²⁴ Ce sont les phénomènes d'électroluminescence et de photoluminescence qui capteront notre attention.

En photoluminescence, deux phénomènes de désactivation radiative de l'état excité sont observés : la fluorescence et la phosphorescence. Pour bien comprendre ces deux phénomènes, il est utile d'étudier le diagramme de Jablonski-Perrin (figure 3).²⁵

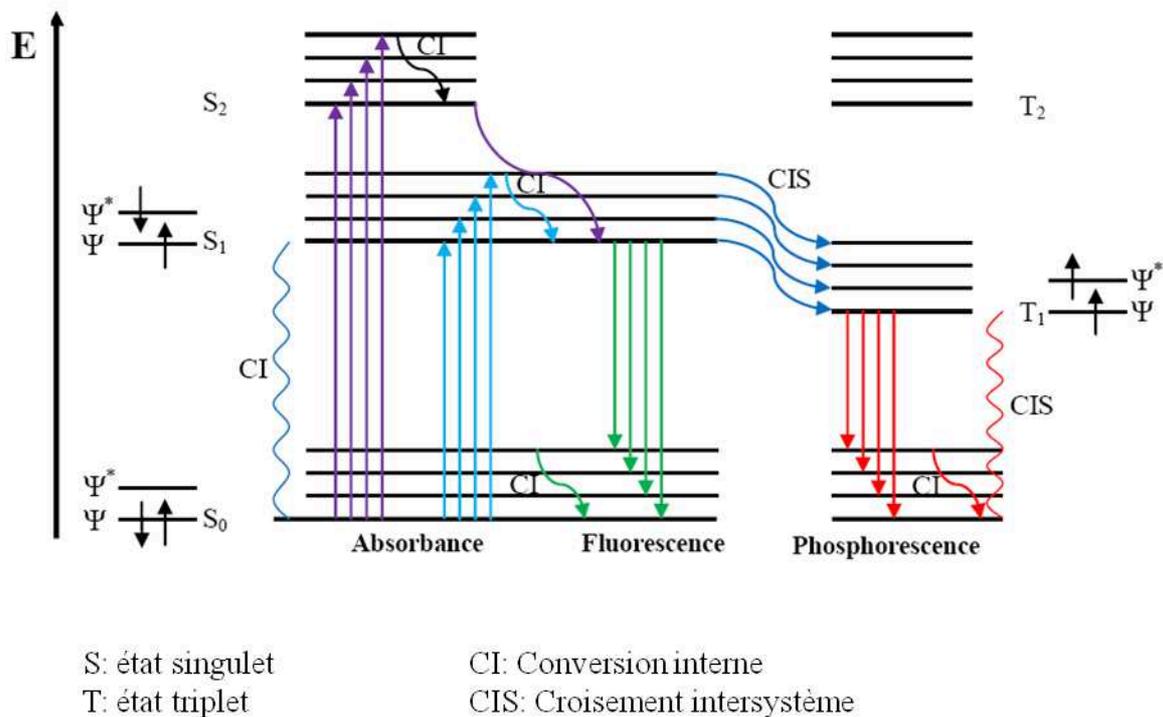


Figure 3 Diagramme de Jablonski-Perrin²⁵

A l'état fondamental, la molécule est le plus souvent diamagnétique : tous les électrons sont appariés (état singulet fondamental $S=0$ donc multiplicité de l'état $M=2S+1=1$). Lorsque l'on soumet cette molécule à un certain rayonnement lumineux d'énergie ($E = h\nu$), un électron va passer de l'état fondamental S_0 vers un niveau supérieur. Si cet état électronique conserve la même multiplicité ($M=1$), il sera appelé état singulet excité. Cet état singulet est en équilibre vibrationnel avec le milieu

extérieur et a une durée de vie de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-7} secondes. A partir de cet état singulet, l'énergie d'excitation peut être perdue selon plusieurs processus : soit par émission d'un photon (fluorescence), soit de manière non radiative. Le spectre d'émission de fluorescence est un histogramme des énergies libérées par la population de fluorophores lors de la transition radiative vers les différents niveaux de résonances de l'état fondamental S_0 . A noter qu'une partie de l'énergie d'excitation est perdue par relaxation vibrationnelle (chaleur). Ainsi la longueur d'onde du maximum d'absorption est inférieure à la longueur d'onde du maximum d'émission. Les spectres d'absorption et d'émission sont alors décalés. La différence entre les deux maxima d'absorption et d'émission est alors appelée le déplacement de Stokes.²⁴

Par croisement intersystème (CIS), on peut observer le passage d'un électron de l'état singulet excité à un état triplet T_1 . Dans ce cas, les deux électrons ne sont pas appariés mais possèdent des spins parallèles (multiplicité $M=2S+1=3$). La durée de vie de l'état triplet métastable est nettement supérieure à celle de l'état singulet ($\tau = 10^{-5}$ s – quelques heures). Dans les composés organiques, cet état triplet excité se désactive généralement par un processus non radiatif. Cependant, pour certains matériaux comme certains complexes métalliques, la désactivation s'opère de manière radiative par phosphorescence. L'énergie de l'état triplet d'une molécule organique peut être exploitée en incorporant dans la couche émissive des complexes métalliques phosphorescents (dopage phosphorescent). Ce phénomène est utilisé dans les diodes électrophosphorescentes (PHosphorescent Organic Light Emitting Diode ou PHOLED). Ces diodes utilisent l'émission de l'état triplet (phosphorescence) et présentent des efficacités bien plus importantes que celles produisant une émission seulement à partir de l'état singulet. Dans ce cas, le dopant phosphorescent va offrir la possibilité de moduler le spectre d'émission et d'augmenter l'efficacité lumineuse par un mécanisme de transfert d'énergie d'une matrice hôte vers un dopant.²⁵

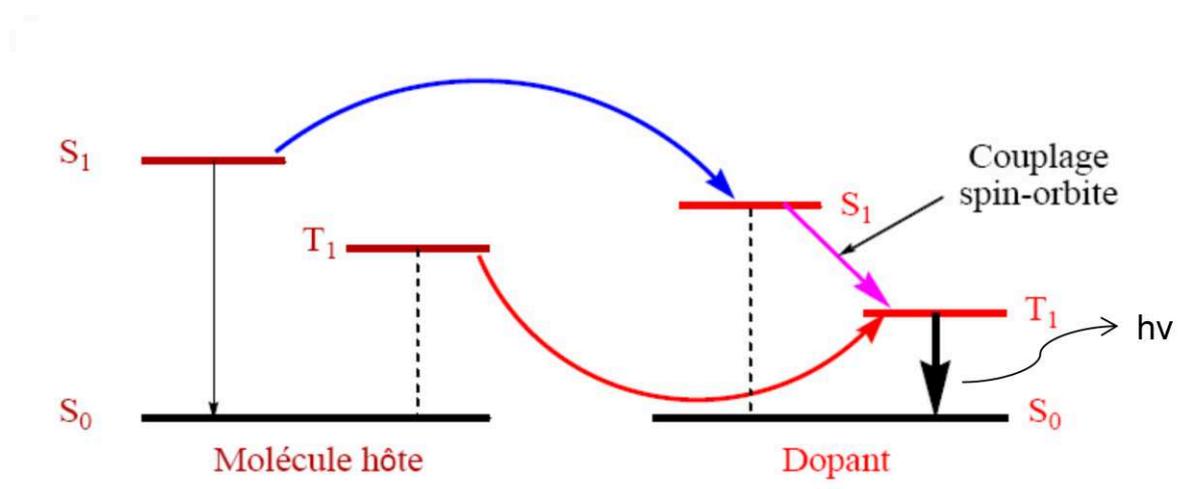


Figure 4 Principe du dopage et de l'émission par phosphorescence

2.2 Définition et principe de fonctionnement d'une OLED

Une OLED est un dispositif électronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est soumis à une tension électrique. Sa structure de base est constituée d'un film de matériau luminescent de quelques dizaines de nanomètres (appelée aussi EML pour EMIttinG Layer) insérée entre deux électrodes de nature chimique différente (figure 5). Sous application d'une différence de potentiel, des charges électriques sont injectées dans la couche émissive. Les électrodes sont définies par leurs travaux de sortie W_a pour l'anode et W_c pour la cathode (figure 6). Le travail de sortie d'une électrode est l'énergie minimale (en eV) nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi par rapport au niveau du vide.

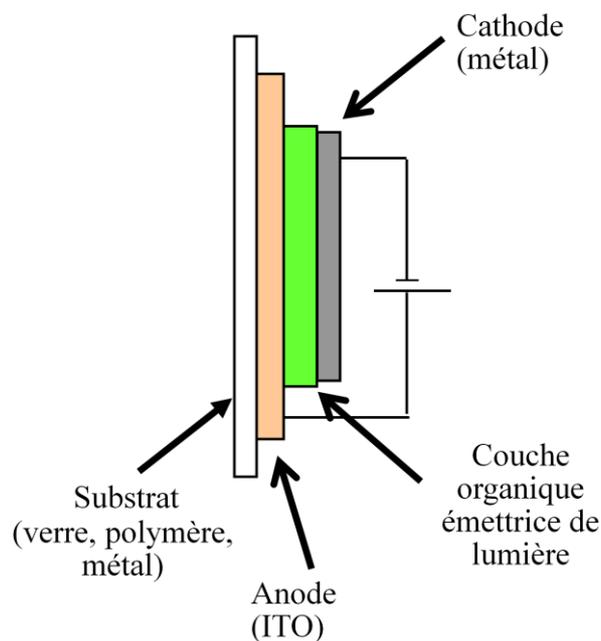


Figure 5 Schéma de principe d'une OLED monocouche simple

A l'anode, des charges positives (ou trous) sont injectées par oxydation dans la plus haute orbitale occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) du matériau émetteur de lumière. A la cathode, ce sont des charges négatives (ou électrons) qui sont injectées par réduction du matériau organique dans la plus basse orbitale vacante (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du matériau émetteur de lumière. Les charges migrent alors au sein du matériau luminescent sous l'influence du champ électrique créé par la différence de potentiel (figure 6).

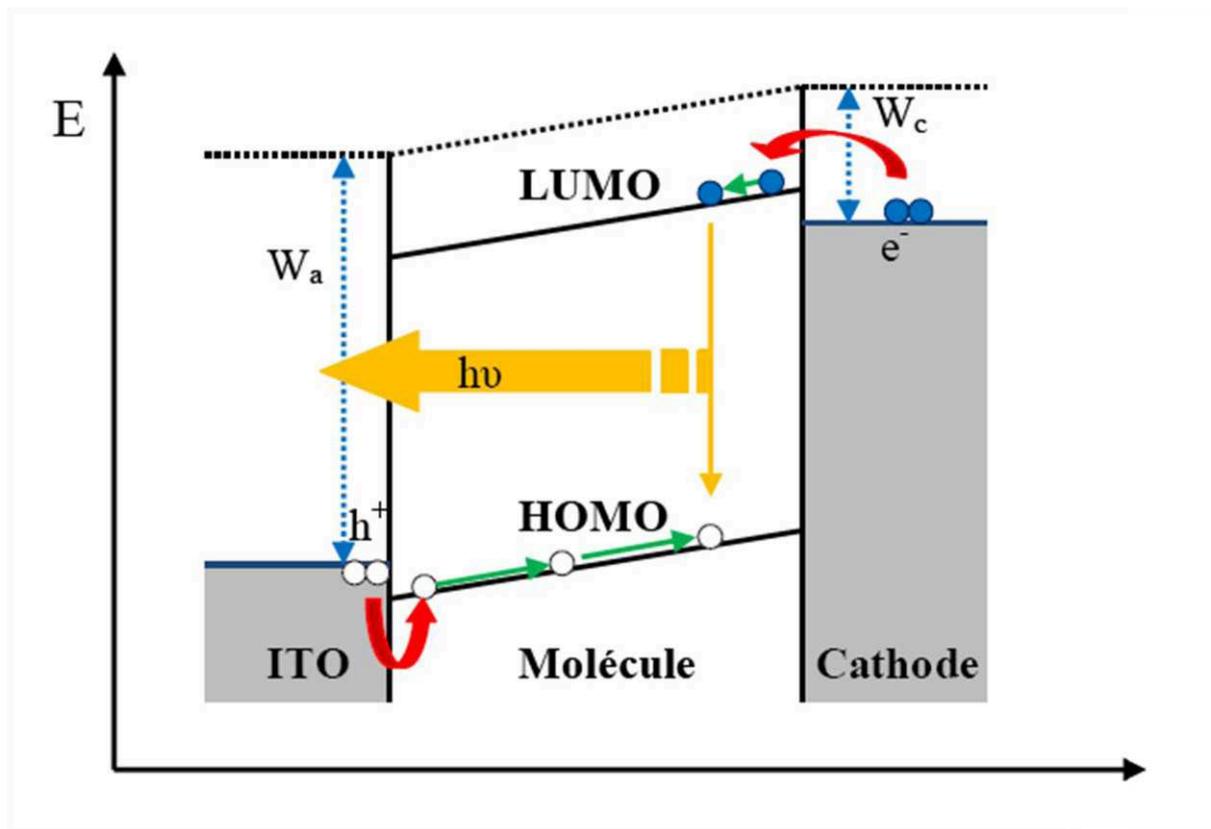


Figure 6 Principe de fonctionnement d'une OLED

Certaines charges vont alors se rencontrer et se recombiner. La recombinaison de la paire électron-trou forme une espèce neutre excitée à durée de vie limitée appelée « exciton de Frenkel ». La perte d'énergie de cet exciton va alors se faire de deux manières : de façon non radiative (vibration) ou par émission radiative d'un photon (luminescence) (figure 6). Comme pour les phénomènes de photoluminescence, seul l'exciton singulet se désactive de manière radiative. L'énergie $h\nu$ de ce photon (et par conséquent la couleur de la lumière émise) va dépendre directement du gap électronique (écart HOMO-LUMO) de la molécule utilisée comme matériau émetteur de lumière. De plus, l'une des électrodes doit être transparente afin de laisser passer la lumière émise.

Différentes caractéristiques permettent d'évaluer les performances d'une OLED :

- La luminosité ou luminance (L). Elle représente l'intensité d'une source lumineuse dans une direction donnée rapportée à l'aire apparente de la source dans cette même direction par unité de temps. La luminance s'exprime en Candela par mètre carré (Cd/m^2).
- Le rendement quantique externe ($\eta_{q\text{ext}}$). Il correspond au ratio photons émis/électrons injectés et a pour formule :

$$\eta_{q\text{ext}} = \eta_r \cdot \chi \cdot \phi_{\text{PL}} \cdot \eta_{\text{ext}}$$

η_r : probabilité que les charges se recombinent en excitons ($\eta_r \approx 1$)

χ : probabilité de production d'espèces émissives ($\chi = 25\%$)

ϕ_{PL} : rendement quantique de fluorescence à l'état solide

η_{ext} : fraction de photons sortant du dispositif ($\eta_{\text{ext}} \approx \frac{1}{2}n^2$)

η_{ext} est directement lié au rendement quantique interne de la couche organique mais est modéré par l'indice de réfraction n qui empêche l'émission totale des photons à l'extérieur du dispositif. La recombinaison électron-trou engendre 25% d'état singulet radiatif pour 75% d'état triplet non émissif pour les matériaux fluorescents. Ainsi le rendement quantique interne théorique maximum ne peut être que de 25%.²⁵

- En pratique, l'efficacité lumineuse (Le) et l'efficacité énergétique (Re) sont plus couramment employées. Le est exprimée en Candela par Ampère (Cd/A). Re est exprimée en Lumen par Watt (Lm/W).

$$Le = \frac{L \times S}{I}$$

$$Re = \frac{Le \times \pi}{V} = \frac{L \times \pi \times S}{V \times I}$$

S : surface de l'OLED en mètre carré (m^2)

I : courant traversant l'OLED en Ampère (A)

V : tension appliquée en Volt (V)

Dans ce travail, nous avons utilisé l'efficacité lumineuse et l'efficacité énergétique et non le rendement quantique externe car nous n'avions pas accès au rendement quantique de fluorescence solide.

- La couleur émise. Elle est déterminée selon un système de référence colorimétrique de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). La couleur est parfaitement définie par deux coordonnées trichromatiques (figure 7). Il existe différents systèmes de référence pour les couleurs des écrans de télévision, l'un d'eux est celui de la NTSC (National Television System Committee) dont les trois couleurs primaires sont définies par les coordonnées suivantes: (0,14 ; 0,08) bleu, (0,218 ; 0,712) vert et (0,674 ; 0,326) rouge.²⁶

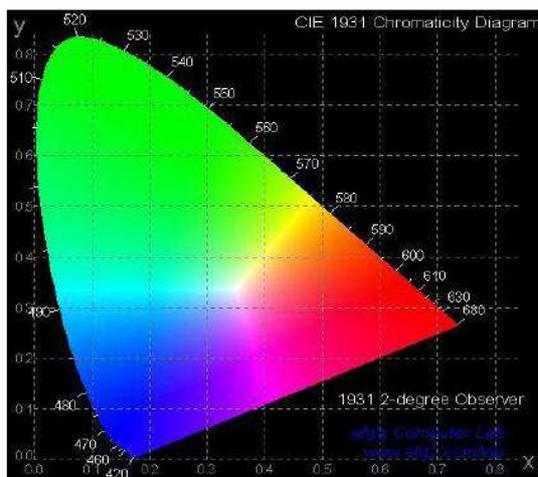


Figure 7 Diagramme de chromaticité CIE de 1931

- La tension de seuil (V_{on}). Elle correspond à la tension minimale à partir de laquelle l’OLED émet de la lumière.

2.3 L’approche multicouche

La première diode de Tang et Van Slyke en 1987 était ainsi constituée de deux couches de matériaux organiques, une couche transporteuse de trous constituée d’un dérivé diarylamine et de la couche émissive d’Alq₃ (schéma 1).¹⁹

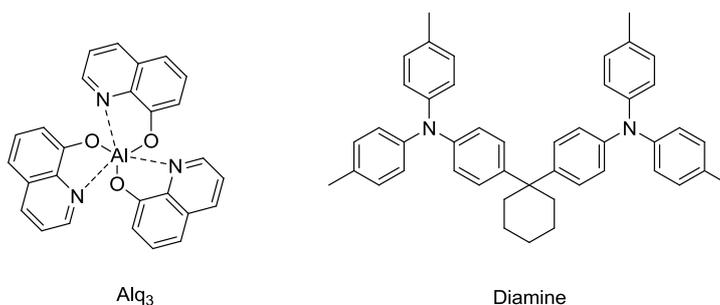


Schéma 1 Composés utilisés dans la première OLED de Tang et Van Slyke¹⁹

Les recherches sur des dispositifs électroluminescents à base de matériaux fluorescents se sont aussi concentrées sur l’optimisation des couches intermédiaires pour améliorer les injections de charges et trouver des matériaux possédant des niveaux d’énergies proches de ceux des électrodes. En effet, les matériaux utilisables en tant qu’électrodes dans les OLEDs sont limités. L’anode doit posséder un fort travail de sortie pour faciliter l’injection des trous dans la HOMO du matériau organique. Elle doit aussi être transparente pour laisser passer la lumière émise. L’anode la plus utilisée est une couche composée d’un oxyde d’indium dopé à l’étain (In₂O₃:Sn) appelée plus couramment ITO (Indium Tin Oxide).²⁷ Son travail de sortie est de l’ordre de 4 à 5 eV. La cathode au contraire doit présenter un

faible travail de sortie pour faciliter l'injection des électrons dans la LUMO du matériau organique. Typiquement les cathodes sont des métaux comme le magnésium, le calcium, l'aluminium ou l'argent ou bien des cathodes composites telles que CsF-Al et LiF-Al. Ceci donne par exemple des travaux de sortie de -2,95 eV pour le lithium, -3,00 eV pour le calcium, -3,70 eV pour le magnésium et -5,20 eV pour l'or.²⁸

Pour obtenir des diodes performantes, il est important :

- de faciliter l'injection des charges aux électrodes, donc une bonne adaptation des travaux de sortie des électrodes aux niveaux HOMO et LUMO du matériau organique.
- d'avoir un transport d'électrons et de trous du même ordre de grandeur dans le matériau organique.
- d'avoir un confinement des charges dans ce même matériau et d'obtenir la recombinaison de ces entités chargées au centre de la couche organique émissive.
- d'avoir des matériaux formant des films amorphes stables.

Il est pratiquement impossible que toutes ces conditions soient rassemblées dans une diode monocouche, c'est-à-dire constituée uniquement du matériau émetteur de lumière, et l'ajout de couches organiques intermédiaires entre la couche émissive et les électrodes a donc été envisagé pour optimiser les OLEDs (figure 8). Les différentes couches utilisées sont réparties dans les catégories suivantes : injecteurs, transporteurs et bloqueurs de charges.

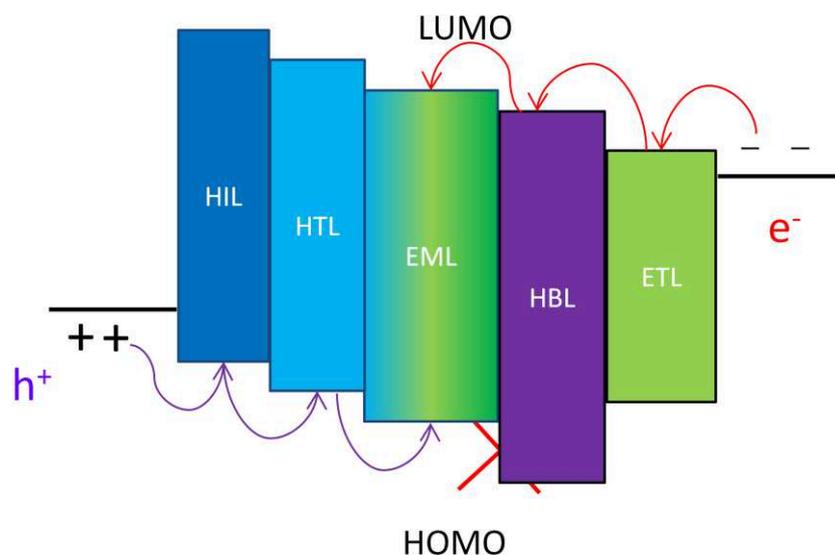


Figure 8 Principe de fonctionnement d'une diode multicouche

Injecteurs et transporteurs de trous (HIL/HTL)

Les injecteurs et transporteurs de trous (Hole Injection Layer ou HIL et Hole Transport Layer ou HTL) doivent posséder un niveau HOMO intermédiaire entre le travail de sortie de l'anode et les niveaux HOMO des matériaux émetteurs de lumière pour ainsi permettre de diminuer la barrière d'injection des trous dans les matériaux. Certains injecteurs de trous permettent également d'améliorer l'état de surface, l'ITO présentant des défauts de surface, et le contact avec l'anode. Des injecteurs de trous classiques sont la phthalocyanine de cuivre (CuPC)²⁹ ou le polyéthylènedioxythiophène:polystyrènesulfonate (PEDOT:PSS) (Schéma 2).³⁰

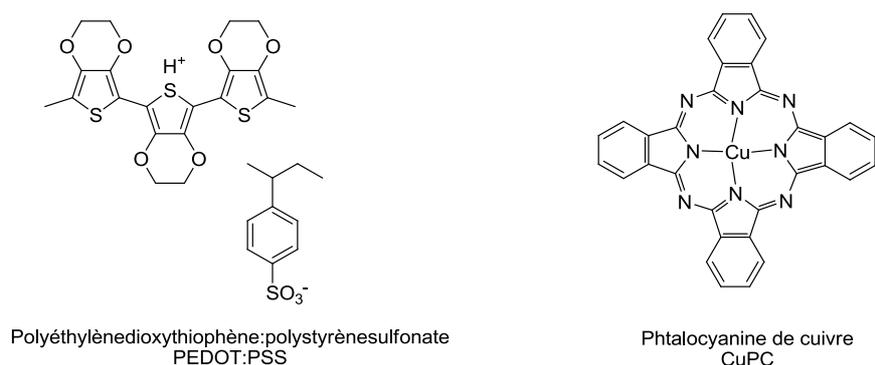


Schéma 2 Exemples d'injecteurs de trous

Les transporteurs de trous communément utilisés possèdent souvent des groupes arylamines comme le TPD,³¹ l' α -NPB,³² ou le TDATA (Schéma 3).³³ Ces molécules possèdent des mobilités des trous élevées et des potentiels d'oxydations bas et réversibles.

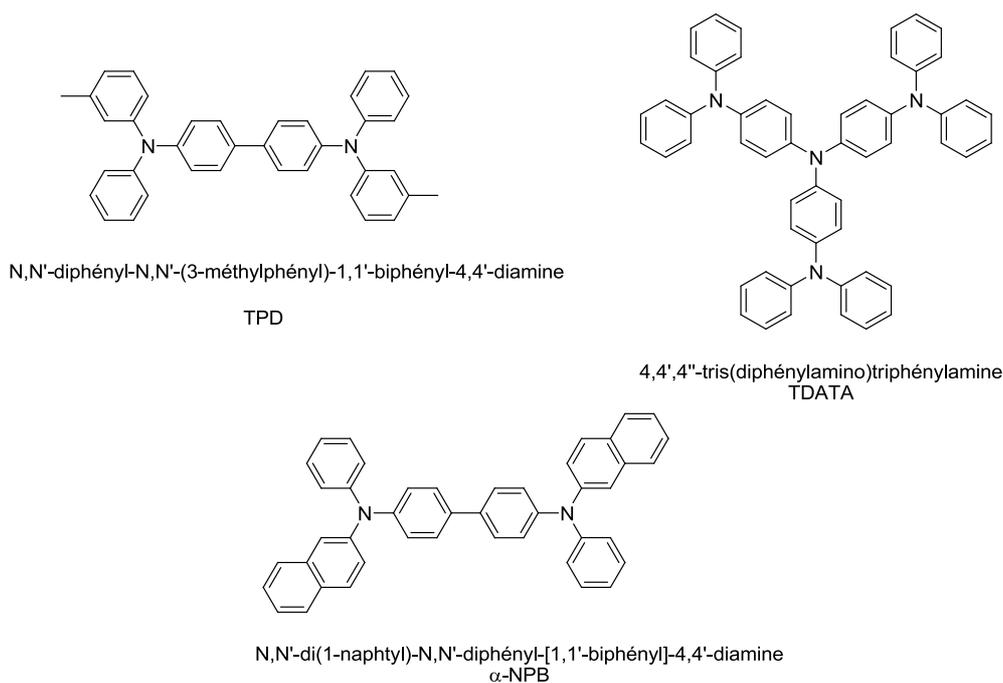


Schéma 3 Exemples de transporteurs de trous

Injecteurs et transporteurs d'électrons (EIL/ETL)

A l'instar des injecteurs et transporteurs de trous, les injecteurs et transporteurs d'électrons (Electron Injection Layer ou EIL et Electron Transport Layer ou ETL) doivent posséder des niveaux de LUMO intermédiaires entre le travail de sortie de la cathode et les niveaux LUMO des matériaux émetteurs de lumière pour diminuer la barrière d'injection des électrons. Les composés transporteurs d'électrons doivent posséder des mobilités des électrons élevées et des potentiels de réductions bas et réversibles. Des transporteurs d'électrons classiques sont l'Alq₃ (schéma 1 page 21), le PBD³⁴ ou le TPBI (Schéma 4).³⁵

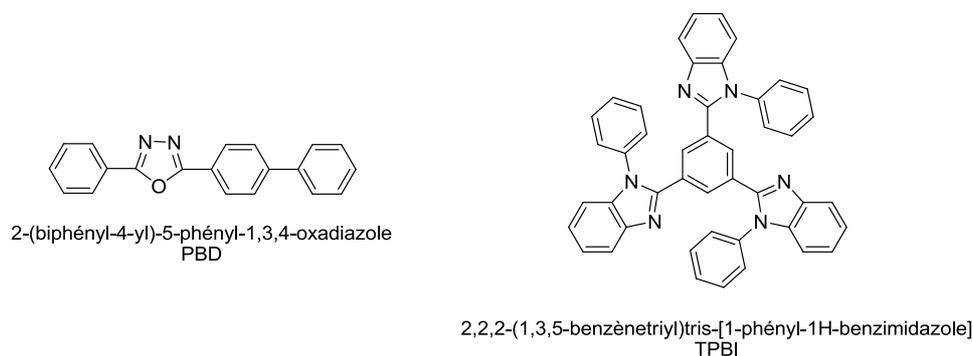


Schéma 4 Exemples de transporteurs d'électrons

Bloqueurs de trous et d'électrons (HBL/EBL)

Le confinement des charges à l'intérieur des matériaux émetteur de lumière est un critère important pour avoir des performances élevées en OLED. Pour éviter que les électrons ou les trous ne traversent le matériau émetteur sans se recombiner en exciton, des couches de bloqueurs de charges peuvent être insérées. Pour bloquer les charges positives une couche supplémentaire bloqueuse de trous peut être ajoutée (Hole Blocking Layer ou HBL). Cette couche bloqueuse de trous doit posséder un niveau HOMO plus bas en énergie que le niveau HOMO du matériau émetteur de lumière pour bloquer le passage des trous. Le niveau LUMO doit être intermédiaire entre le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO du matériau émetteur de lumière pour permettre le passage des électrons. Un matériau classique bloqueur de trous est la bathocuproïne (BCP) (Schéma 5).³⁶

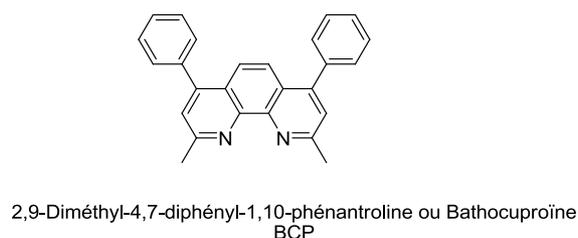
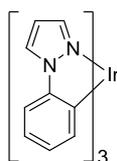


Schéma 5 Exemple de bloqueur de trous

Enfin une contrainte importante des bloqueurs de trous est de ne pas former d'exciplexe avec les matériaux émetteurs donneurs d'électrons.³⁷ Un exciplexe est un complexe qui peut se former par interaction d'une molécule à l'état fondamental avec une molécule différente à l'état excité. Aux interfaces des différentes couches, une telle association peut se produire entre les deux matériaux différents lors du passage des charges.³⁷

Généralement dans les semi-conducteurs organiques, la mobilité des électrons est nettement plus faible que celle des trous.³⁸ Il n'y a donc pas nécessité d'intercaler de couches bloqueuses d'électrons entre la couche émissive et l'anode, les problèmes de recombinaison provenant essentiellement des trous.³⁹ Il existe cependant des molécules tel que le *fac*-Tris(phénylpyrazolyl)iridium(III) (Irppz₃) qui peuvent servir de bloqueurs d'électrons (Electron Blocking Layer ou EBL) (Schéma 6).⁴⁰ Cette couche bloqueuse d'électrons doit posséder un niveau LUMO plus haut en énergie que le niveau LUMO du matériau émetteur de lumière pour bloquer le passage des électrons. Le niveau HOMO doit être intermédiaire entre le travail de sortie de l'anode et le niveau HOMO du matériau émetteur de lumière pour permettre le passage des trous.



fac-tris(phénylpyrazolyl)iridium(III)
Irppz₃

Schéma 6 Exemple de bloqueur d'électrons

Les OLEDs multicouches présentent beaucoup d'avantages au niveau des performances et des ajustements des différentes couches permettent d'améliorer toutes les caractéristiques des diodes (tensions de seuil, luminances, ...). Cependant des phénomènes de désexcitation des excitons aux différentes interfaces peuvent se produire et nuire aux performances des dispositifs et d'un point de vue technique, la multiplication des couches intermédiaires alourdit la réalisation et le coût des dispositifs. Toutes les couches doivent également former des films amorphes homogènes et sans défauts.⁴¹

Ainsi, la diode idéale serait constituée uniquement d'une seule couche de matériau émetteur de lumière. Ce matériau devrait posséder une mobilité de charge élevée et équilibrée et des niveaux HOMO et LUMO proches des travaux de sortie des électrodes.

2.4 L'approche monocouche SMOLED

En 1992, l'équipe d'Adachi a, pour la première fois, développé des diodes monocouches à base d'une série de molécules combinant les propriétés de transport de trous, d'électrons et de fluorescence dans une seule et même molécule.⁴² Même si l'étude réalisée se focalise encore principalement sur les multicouches, c'est le début des OLEDs monocouches à base de petites molécules ambipolaires, les monocouches SMOLED (Small Molecule Organic Light Emitting Diode). Les molécules utilisées dans ce travail combinent une partie oxadiazole électroattractrice et une partie diméthylamine électrodonneuse.⁴³ Quelques années plus tard, en 1997, des composés similaires sont développés dans la même équipe par Tamoto et Adachi avec des groupements diphenylamines à la place des groupements diméthylamines améliorant grandement la mobilité des trous.⁴³ La même année, l'équipe de Tian réalise une série de composés similaires à base de triphénylamine et d'oxadiazole greffés sur un corps naphthalimide fluorescent dans le but de réaliser des émetteurs monocouches.⁴⁴

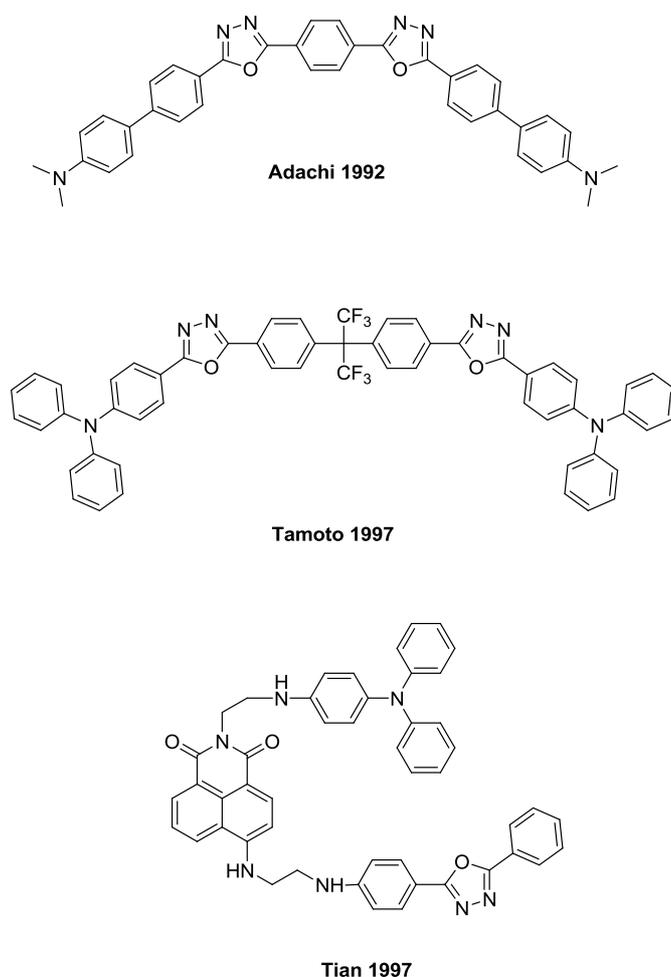


Schéma 7 Premiers exemples de molécules ambipolaires utilisées en tant que couches émissives dans des OLEDs monocouches⁴²⁻⁴⁴

Ces nouveaux matériaux donneur-accepteur doivent posséder un caractère bipolaire permettant à la fois la réduction du matériau à la cathode et l'oxydation du matériau à l'anode. Les espèces chargées formées à l'anode et à la cathode doivent être suffisamment stables pour pouvoir transporter les trous et les électrons et permettre la formation de l'exciton dans la couche émissive. Pour permettre d'injecter facilement les charges aux électrodes et travailler à une faible tension de seuil, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO doivent être ajustés à ceux des électrodes. Enfin, la désexcitation de l'exciton doit se faire avec un fort rendement de fluorescence.

L'élaboration de dérivés ambipolaires pour la réalisation d'OLEDs a principalement suivi la stratégie développée par l'équipe d'Adachi,⁴² c'est-à-dire l'incorporation de groupements donneurs et accepteurs dans une même molécule. Il existe une grande variété de combinaisons différentes de ce type de composés, tels les D-A (un donneur et un accepteur directement liés), les D- π -A (un donneur et un accepteur reliés par une molécule π -conjuguée) et les combinaisons multiples D-A-D, A-D-A etc. Récemment une deuxième stratégie a été élaborée après le développement par l'équipe de Tang (Eastman Kodak) de dérivés d'anthracène substitués par des groupements ni donneurs ni accepteurs d'électrons, mais par des unités aromatiques différentes.⁴⁵ Les travaux de l'équipe de Tse ont mis en évidence le caractère ambipolaire de ces composés multiaromatiques.⁴⁶ Différents groupes ont ensuite mis en évidence les mêmes phénomènes et développé des composés aromatiques ambipolaires, avec des résultats de mobilités de charges très élevées et équilibrées comme par exemple le dérivé spirobifluorène de l'équipe de Liao avec des mobilités de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴⁷

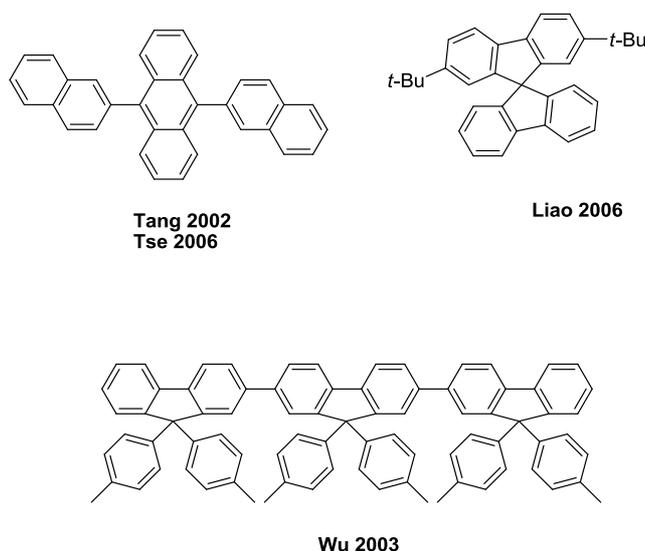


Schéma 8 Dérivés aromatiques ambipolaires des équipes de Tang⁴⁵, Tse⁴⁶, Liao⁴⁷ et Wu⁴⁸

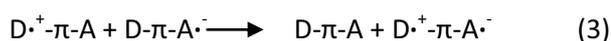
Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous nous sommes focalisés uniquement sur la première stratégie de design de molécules ambipolaires, à savoir les composés D- π -A.

2.5 Le phénomène de transfert de charge

Une caractéristique essentielle des diodes à base de matériaux ambipolaires est le phénomène de luminescence par transfert de charge. Un transfert de charge dans des semi-conducteurs organiques peut être généré par voie électrique (Electrogenerated Charge Transfer ou ECT) ou par voie photochimique (Photoinduced Charge Transfer ou PCT). Le PCT concerne les cellules photovoltaïques et des molécules D- π -A (Donneur-système π -conjugué-Accepteur) en solution, l'ECT est un phénomène ne se produisant que dans les diodes. Dans cette partie nous commencerons par décrire l'ECT puis le PCT.

Transfert de charge électrogénéré (ECT)

Les équations 1-4 suivantes décrivent le processus de transfert de charge électrogénéré dans une diode.⁴⁹ A l'anode, des trous (déficit électronique) sont injectés dans le matériau pour donner des espèces chargées positivement sur la partie donneuse $D^{\cdot+}-\pi-A$ (équation 1)). A la cathode, des électrons sont injectés dans le matériau pour donner des espèces chargées négativement sur la partie acceptrice $D-\pi-A^{\cdot-}$ (équation 2). Par un mécanisme de saut de charge (hopping³⁸) entre molécules voisines, les deux types de charges peuvent se retrouver sur une même unité D- π -A pour donner une molécule bichargée $D^{\cdot+}-\pi-A^{\cdot-}$ (équation 3). Cette molécule $D^{\cdot+}-\pi-A^{\cdot-}$ est appelé état de transfert de charge excité. La relaxation de cet état excité par recombinaison de charge intramoléculaire conduit à l'émission de lumière $h\nu_{CT}$ (équation 4).⁴⁹



L'ensemble des transferts de charges n'est pas nécessairement intramoléculaire, il peut y avoir un transfert de charge intermoléculaire. Ce transfert de charge intermoléculaire est assumé non émissif et la relaxation se fait par perte de chaleur (équation 5). Ceci a été démontré en comparant des solutions très diluées de D- π -A avec ses solutions de mélange des unités D et A seuls. Il n'y a pas d'émission de lumière dans ce dernier cas et donc pas de fluorescence par transfert de charge (de type exciplex).⁵⁰⁻⁵¹



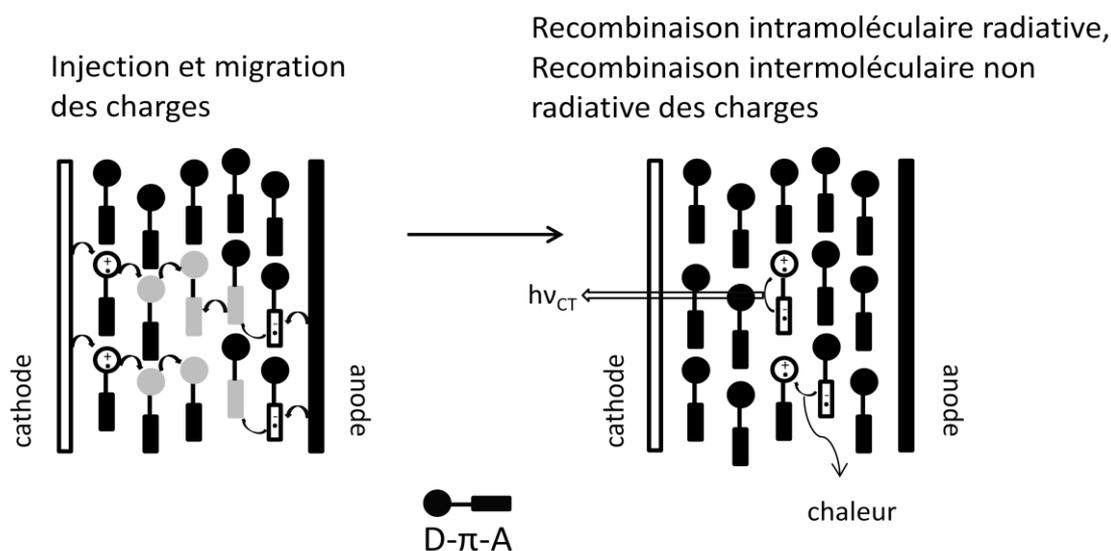


Figure 9 Principe de fonctionnement du Transfert de charge électrogénéré⁴⁹

Deux phénomènes sont la conséquence du transfert de charge électrogénéré et influent sur l'émission de la diode :

- Plus le transfert de charge est important, plus la contribution $h\nu_{CT}$ est importante dans l'émission totale (émission système π + émission par transfert de charge) de la diode.
- Plus le transfert de charge est important, plus l'émission est décalée de façon bathochrome.

Le choix des différentes unités D et A est donc crucial pour obtenir des couleurs spécifiques avec des matériaux de type D- π -A.

Transfert de charge photoinduit (PCT)

Le phénomène de transfert de charge photoinduit (PCT) est un phénomène que l'on retrouve dans beaucoup de domaines différents comme les cellules photovoltaïques³ et de nombreux processus biologiques (photosynthèse etc.).⁵²⁻⁵³ Dans le cadre des matériaux destinés à l'utilisation en OLEDs, le transfert de charge photoinduit a moins d'importance que le transfert de charge électrogénéré car il ne se produit qu'en solution et non dans le dispositif. Cependant le PCT permet de quantifier de façon simple la force du transfert de charge en solution, ce qui n'est pas le cas de l'ECT. Le mécanisme de fonctionnement du PCT est proche de celui de l'ECT, les équations 1-5 décrites ci-dessus sont également valables mis à part qu'au lieu d'injecter des charges aux électrodes, l'initiation du transfert de charge se fait par énergie lumineuse. La différence majeure entre ECT et PCT, est que le PCT se déroule en solution et les effets de solvants peuvent être très importants. La

compréhension et la détermination de la force du transfert de charge photoinduit est possible par le modèle de Lippert-Mataga-Ooshika.⁵⁴⁻⁵⁶

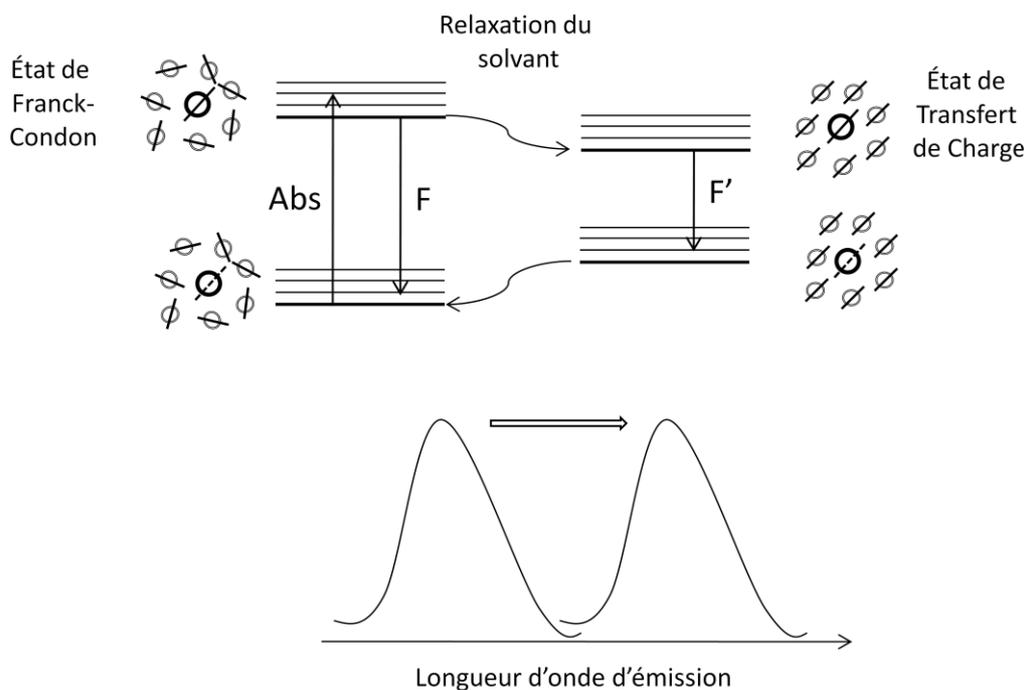
L'équation de Lippert-Mataga-Ooshika (6) est une relation entre propriétés optiques (déplacement de Stokes), sphère de solvation et différences de moments dipolaires des états excités et fondamentaux d'un composé dans un solvant donné.

$$\nu_{ab} - \nu_{em} = \frac{2(\mu^* - \mu)^2}{a^3 hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + const \quad (6)$$

Avec :

- n l'indice de réfraction du solvant
- ϵ la constante diélectrique du solvant
- a la sphère de solvation du composé
- μ et μ^* les moments dipolaires du composé à l'état fondamental et à l'état excité respectivement
- $\nu_{ab} - \nu_{em}$ le déplacement de Stokes (défini par la différence entre le nombre d'onde du maximum d'absorption ν_{ab} et le nombre d'onde du maximum d'émission ν_{em} du composé en solution)

L'excitation lumineuse d'un fluorophore conduit au passage d'un électron de l'état fondamental (orbitale initiale) à l'état excité (orbitale finale, voir diagramme de Jablonski-Perrin, figure 3 page 16). Si l'orbitale initiale et l'orbitale finale sont séparées dans l'espace, la transition électronique est accompagnée d'un changement quasi-instantané du moment dipolaire du fluorophore. Si le fluorophore possède des groupements attracteurs et donneurs d'électrons conjugués comme dans un système D- π -A, cette variation de moment dipolaire peut être très importante. Par conséquent, l'état excité atteint après excitation lumineuse (appelé état de Franck-Condon ou état localement excité LE) n'est pas en équilibre avec le milieu environnant si celui-ci est polaire. Dans un milieu suffisamment fluide, les molécules de solvant se réorganisent autour de la sphère de solvation pour atteindre un état thermodynamiquement équilibré avec le fluorophore. Cet état est appelé état de transfert de charge intramoléculaire (ICT pour intramolecular charge transfer, figure 10).²⁴



- ⊙ Fluorophore à l'état fondamental
- ⊙ Fluorophore à l'état excité
- ⊙ Molécule de solvant
- Abs: absorption
- F: Fluorescence à partir de l'état de Franck-Condon
- F': Fluorescence à partir de l'état de transfert de charge

Figure 10 Processus de relaxation d'un solvant polaire autour d'un fluorophore possédant une différence de moments dipolaires à l'état fondamental et à l'état excité et émission à partir de l'état de transfert de charge (ICT)²⁴

La réorganisation des molécules de solvant pour atteindre un état ICT stable est appelé relaxation du solvant (Figure 10). Plus le solvant est polaire, moins le niveau d'énergie de l'état relaxé est élevé et donc plus le décalage bathochrome est important. Cette diminution du niveau d'énergie conduit à un déplacement bathochrome de l'émission à partir de l'état de transfert de charge (F') par rapport à l'émission à partir de l'état de Franck-Condon (F, figure 10).²⁴

L'équation de Lippert-Mataga (6) permet de relier la différence de moments dipolaires et le déplacement de Stokes. Plus le transfert de charge est important, plus le niveau énergétique du moment dipolaire à l'état excité μ^* est élevé et donc la différence des moments dipolaires est importante. Par conséquent, plus la stabilisation par des solvants polaires est forte, plus le transfert de charge est important.²⁴ Des études solvatochromiques, c'est-à-dire l'étude des propriétés optiques en fonction de la nature des solvants, donnent donc une information sur la force du transfert de charge intramoléculaire d'un composé en solution avant son utilisation en tant que couche émissive dans une OLED.⁵⁷⁻⁵⁹

2.6 Les systèmes donneur-système π -accepteur (D- π -A)

Nous avons évoqué précédemment les deux stratégies possibles pour réaliser des composés ambipolaires, c'est-à-dire utiliser soit des groupements donneurs et accepteurs d'électrons, soit des composés multiaromatiques (voir pages 26-27). Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous approfondirons uniquement la stratégie de fonctionnalisation par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons sur un émetteur π -conjugué. Le système π -conjugué est responsable d'une partie de l'émission de lumière des molécules (avec l'émission par transfert de charge) mais c'est également un espaceur qui permet de moduler la force du transfert de charge entre donneur et accepteur d'électrons. En effet, plus les fonctions D et A sont distantes les unes des autres, moins le transfert de charge est important et par conséquent, moins la contribution de l'émission par fluorescence de transfert de charge est importante. Il existe un nombre considérable d'émetteurs π -conjugués potentiels pouvant servir d'espaceur fonctionnalisé par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons. Il n'est pas possible de tous les évoquer dans cette introduction, nous nous sommes donc focalisés uniquement sur les émetteurs de type polyphénylènes non pontés (terphényl) et polyphénylènes pontés (fluorène, pentaphénylène).

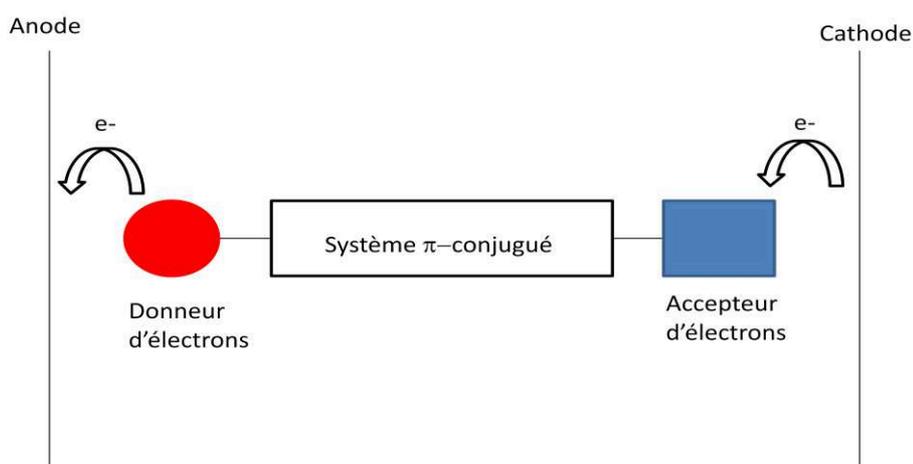


Figure 11 Schématisation d'un système donneur-système π -accepteur (D- π -A)

Les différents fragments moléculaires utilisés comme groupements donneur et accepteur d'électrons dans des molécules D- π -A à caractère ambipolaire pour l'utilisation en OLED monocouche doivent permettre :

- d'obtenir des mobilités de charges équilibrées.
- d'adapter les niveaux HOMO et LUMO des émetteurs aux travaux de sortie des électrodes.
- d'obtenir des longueurs d'onde d'émission précises et par conséquent des couleurs précises.
- de former des films amorphes et stables thermiquement.

Ces différents groupements donneurs et accepteurs d'électrons peuvent être organisés selon la force du transfert de charge, et donc dans des OLEDs, selon la couleur d'émission. Plus le transfert de

charge est important, plus la contribution de la fluorescence par transfert de charge est importante et plus la longueur d'onde d'émission est décalée vers les hautes longueurs d'ondes (figure 12).

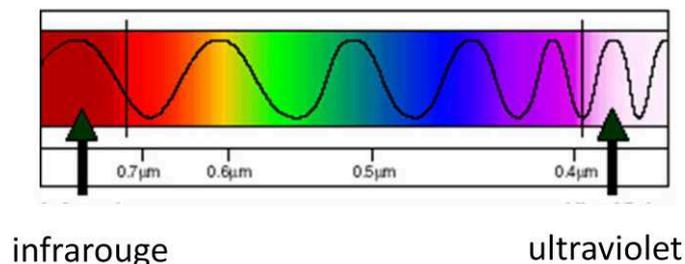


Figure 12 Spectre électromagnétique de la lumière visible

Emetteurs rouge/ orange

Les dérivés de type terphényl ou fluorène sont typiquement des émetteurs proche UV-violet (environ 310 nm pour le fluorène et 339 nm pour le terphényl) du fait de la faible longueur de conjugaison de leurs systèmes π . Obtenir des émetteurs rouges avec de tels composés nécessite donc une contribution importante du transfert de charge. Depuis les systèmes donneur-accepteur étudiés dans les travaux de l'équipe d'Adachi et Tamoto en 1997,⁴³ peu de modifications des groupements donneurs ont été réalisées. La grande majorité des composés développés est constituée de groupements arylamines. En effet, les arylamines permettent de former des films amorphes³⁷ et possèdent de bonnes propriétés de transport de trous avec des mobilités supérieures à $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.³¹ Ainsi, pour moduler la force du transfert de charge, le choix de l'accepteur d'électrons est crucial. Des groupements accepteurs très forts et classiquement utilisés en chimie organique sont les dérivés nitriles.

L'équipe de Chen a ainsi développé différents composés utilisant le couple donneur-accepteur diarylamine-nitrile sur des systèmes π centraux fluorène **F1** ou spirobifluorène **SBF1** (schéma 9).⁶⁰ L'émission à l'état solide de ces composés se situe à de très hautes longueurs d'ondes, 657 nm pour **F1** et 665 nm pour **SBF1**, et les OLEDs réalisées à base de ces composés émettent une lumière rouge de coordonnées CIE (0,65/0,35). Le transfert de charge très important a été mis en évidence en solution par un décalage bathochrome d'environ 140 nm entre hexane (**F1** : $\lambda_{\text{em}} = 516 \text{ nm}$; **SBF1** : $\lambda_{\text{em}} = 516 \text{ nm}$) et chloroforme (**F1** : $\lambda_{\text{em}} = 652 \text{ nm}$; **SBF1** : $\lambda_{\text{em}} = 658 \text{ nm}$) de l'émission de **F1** et **SBF1**. Un autre composé SBF synthétisé dans l'équipe de Chen comporte un groupement accepteur légèrement différent, avec un groupement benzothiadiazole au lieu du nitrile **SBF2** (schéma 9).⁶¹ Le benzothiadiazole est un accepteur plus faible que le nitrile, par conséquent le transfert de charge résultant est moins important et la longueur d'émission à l'état solide de **SBF2** est de 627 nm, décalée de 35 nm vers le bleu par rapport à la couleur émise par le composé **SBF1**.

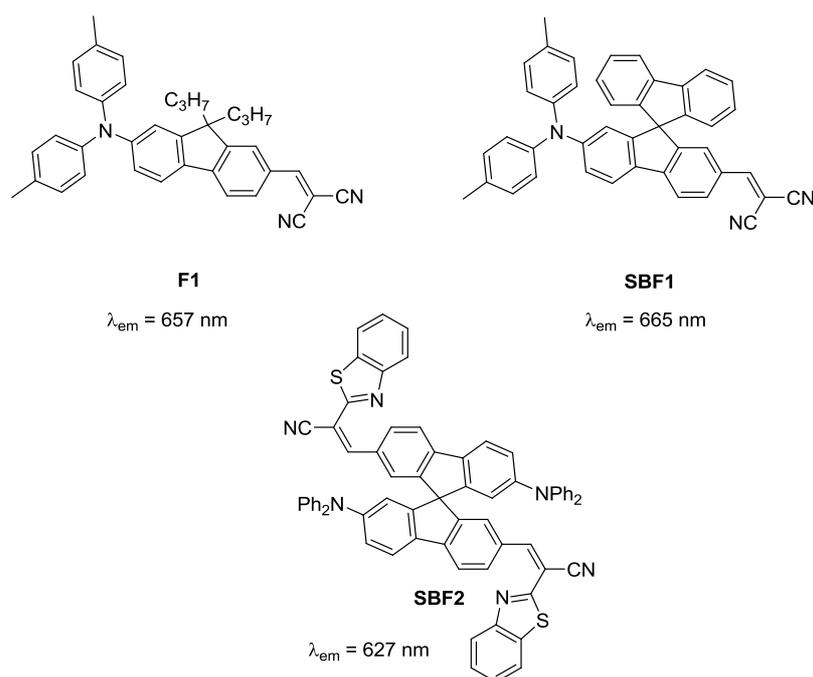


Schéma 9 Exemples d'émetteurs rouges à base de fluorène (**F1**)⁶⁰ et de 9,9'-SBF (**SBF1**⁶⁰, **SBF2**⁶¹) et longueurs d'ondes de l'émission à l'état solide

Emetteurs jaune/vert

Nous avons vu précédemment que diminuer la force de l'accepteur est un moyen de diminuer l'intensité du transfert de charge et donc de décaler la longueur d'émission vers les plus faibles longueurs d'ondes. Le dérivé **SBF3** de structure très proche du composé **SBF2** précédent possède deux groupements benzothiazoles au lieu des groupements nitriles (schéma 10).⁶¹ La longueur d'onde d'émission à l'état solide de **SBF3** est de 582 nm ce qui met en évidence la diminution de la contribution par transfert de charge. Un point négatif observé avec la molécule **SBF3** est une très forte diminution du rendement quantique de fluorescence due à des interactions entre les groupements benzothiadiazoles. Cette observation met en évidence la complexité de la conception d'émetteurs ambipolaires efficaces pour des monocouches SMOLEDs, la couleur d'émission et le transport de charge n'étant pas les seuls critères à prendre en compte. La même équipe a aussi synthétisé le dérivé **SBF4** avec une fonction aldéhyde substituée sur le corps SBF en tant qu'accepteur d'électrons (schéma 10).⁶¹ L'émission à l'état solide de **SBF4** est de 511 nm, parfaitement verte, avec un rendement quantique de fluorescence de 46%.

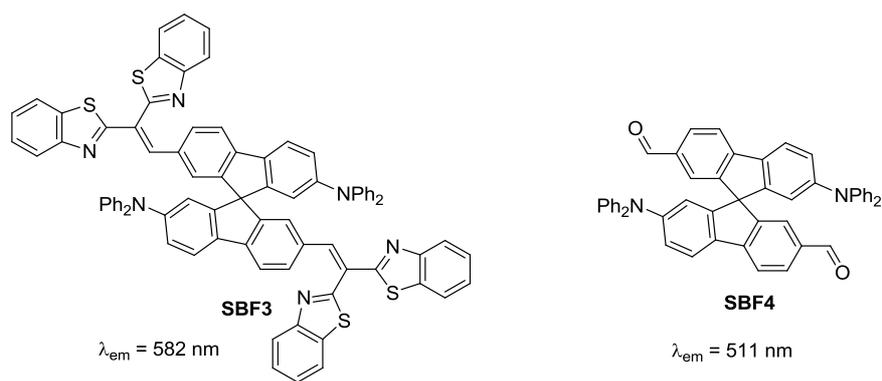


Schéma 10 Exemples d'émetteurs jaune et vert à base de 9,9'-SBF (**SBF3**, **SBF4**)⁶¹ et longueurs d'ondes de l'émission à l'état solide

L'utilisation de composés à base de bore tricoordiné est aujourd'hui très fréquente dans des capteurs et en optique non linéaire mais relativement peu utilisée pour étudier des phénomènes de transfert de charge dans des OLEDs.⁶² L'orbitale p vacante du bore peut se conjuguer avec des orbitales d'un système π -conjugué adjacent ce qui est à l'origine de propriétés de transfert de charge entre groupements donneurs d'électrons et le bore. Cependant, la plupart des composés organoborés sont peu stables et peuvent être facilement attaqués en présence d'oxygène. Ceci nécessite l'utilisation de groupements encombrants autour de l'atome de bore, comme les 2,4,6-triméthylphényles. Les arylboranes sont des accepteurs forts et peuvent être à l'origine de transfert de charge même entre centres accepteur et donneur très distants. L'équipe de Müllen a ainsi synthétisé des composés ambipolaires constitués d'un corps central pentaphénylène substitué par un groupement diarylamine et un groupement dimésitylborane (composé **LPP1**, schéma 11).⁶² La distance entre les centres accepteurs et donneurs est de 22Å, ce qui est très long pour des molécules organiques non polymères. Le transfert de charge est cependant important et un décalage bathochrome de 110 nm en émission liquide entre cyclohexane ($\lambda_{em} = 453$ nm) et acétone ($\lambda_{em} = 561$ nm) a été observé. L'émission intense par transfert de charge est donc verte alors que le corps pentaphénylène émet dans le bleu.

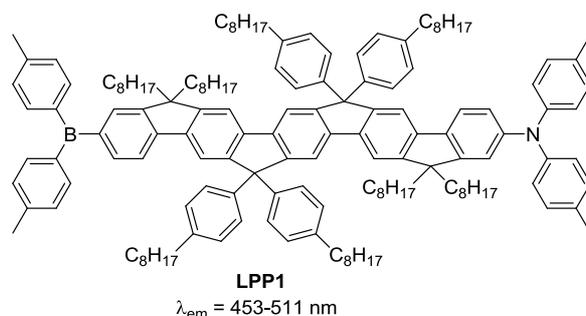


Schéma 11 Exemple d'émetteur vert à base de pentaphénylène (**LPP1**)⁶² et longueur d'onde d'émission en solution dans le cyclohexane et l'acétone

Emetteurs bleu

Réaliser des molécules ambipolaires émettant dans le bleu est un défi à relever et s'avère souvent très complexe. En effet, le transfert de charge doit rester faible pour éviter une trop forte contribution de la fluorescence par transfert de charge mais doit être néanmoins suffisant pour permettre d'obtenir une bonne mobilité des trous et des électrons.

Un groupement accepteur utilisé dès les premiers systèmes ambipolaires par les équipes de Tian⁴⁴ et de Tamoto⁴³ est le groupement 1,3,4-oxadiazole, ces groupements étant déjà connus comme excellents transporteurs d'électrons dans les multicouches avec les dérivés de PBD.³⁴ Un défaut des oxadiazoles est qu'ils possèdent généralement des températures de transition vitreuse basses,⁶³ ce qui pousse à utiliser un groupement donneur avec de bonnes propriétés de formation de film amorphes comme les arylamines ou bien des systèmes π -conjugués de type spirobifluorène très rigide. Ainsi l'équipe de Bryce a synthétisé le dérivé **F2** combinant un groupement oxadiazole avec un groupement diphenylamine relié par un fluorène (schéma 12).⁶⁴ L'émission à l'état solide de ces composés se situe à la limite du bleu et du vert à 484 nm, et les OLEDs réalisées à base de ce composé émettent une lumière bleu clair de coordonnées CIE (0,164/0,251). Ainsi, Le couple donneur-accepteur diphenylamine-oxadiazole conduit à un transfert de charge légèrement trop élevé pour l'obtention d'un bleu pur (CIE 0,14/0,08).²⁶

L'équipe de Wu et Lin a synthétisé une variété de composés utilisant un autre couple donneur-accepteur, le couple diphenylamine-benzimidazole, sur un fluorène **F3**, un spirobifluorène **SBF5** et un terphényle **TP1** (schéma 12).⁶⁵ Le groupement benzimidazole est un accepteur plus faible que l'oxadiazole, et le transfert de charge est par conséquent plus faible que dans le cas du composé **F3**. L'émission à l'état solide des composés **F3**, **SBF5** et **TP1** se situe à 466 nm, 460 nm et 457 nm respectivement, et les OLEDs réalisées à base de ce composé émettent une lumière bleue de coordonnées CIE (0,15/0,12), (0,15/0,14) et (0,14/0,19) assez proches du bleu pur. Le transfert de charge en solution a été mis en évidence pour **F3** et **TP1** par des décalages bathochromes de l'émission d'environ 50 nm entre toluène (**F3** : λ_{em} = 428 nm; **TP1** : λ_{em} = 425 nm) et dichlorométhane (**F3** : λ_{em} = 478 nm; **TP1** : λ_{em} = 472 nm).

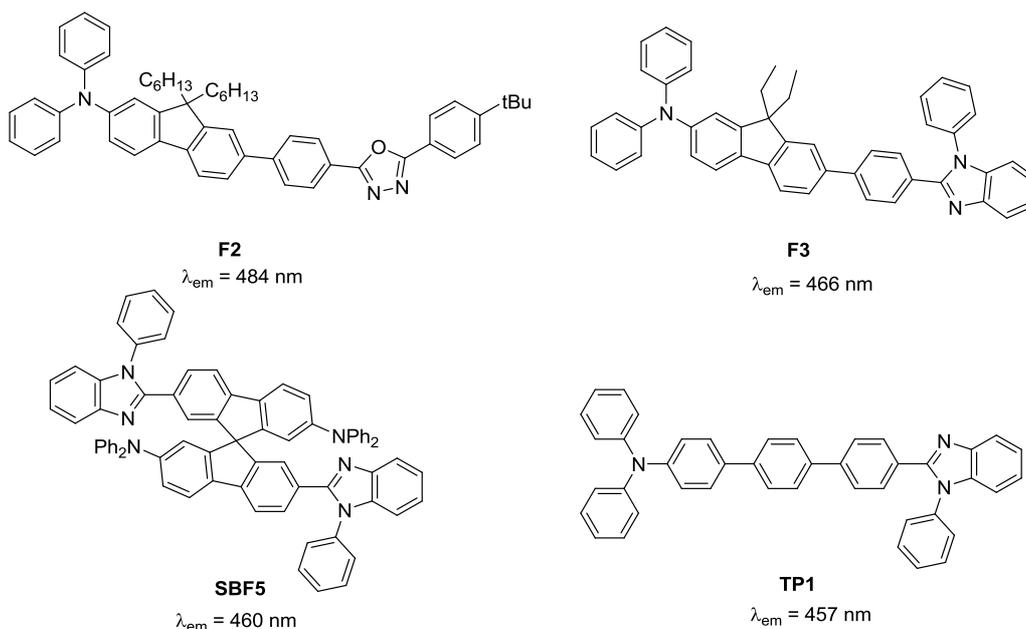


Schéma 12 Exemple d'émetteurs bleus à base de fluorène (**F2**⁶⁴, **F3**⁶⁵), 9,9'-SBF (**SBF5**)⁶⁵ et terphényl (**TP1**)⁶⁵ et longueurs d'ondes de l'émission à l'état solide

Après avoir modulé la force de l'accepteur, il est possible de moduler la force du donneur. Cependant il est important de garder des propriétés morphologiques et de transport de charge similaires au groupement arylamine. Le groupement alors utilisé par nombreuses équipes est le carbazole. Le groupement carbazole est plus rigide qu'une arylamine et est un donneur plus faible. Les équipes de Bryce⁶⁶ et de Wu et Lin⁶⁵ ont synthétisé et étudié des homologues des composés **F2**, **F3** et **TP1** en remplaçant le groupement diphenylamine par un groupement carbazole. Les dérivés **F4**, **F5** et **TP2** ainsi développés possèdent des émissions à l'état solide à plus faibles longueurs d'onde, à 431 nm, 433 nm et 437 nm respectivement (schéma 13). Une diode à base du composé **F4** émet ainsi une lumière bleue de coordonnées CIE (0,157/0,079).⁶⁶ Les transferts de charges plus faibles en solution des composés **F5** et **TP2** par rapport à **F3** et **TP1** sont mis en évidence par des décalages bathochromes de l'émission de seulement 22 et 25 nm entre toluène (**F5** : $\lambda_{em} = 397 \text{ nm}$; **TP2** : $\lambda_{em} = 393 \text{ nm}$) et dichlorométhane (**F5** : $\lambda_{em} = 422 \text{ nm}$; **TP2** : $\lambda_{em} = 415 \text{ nm}$).⁶⁵

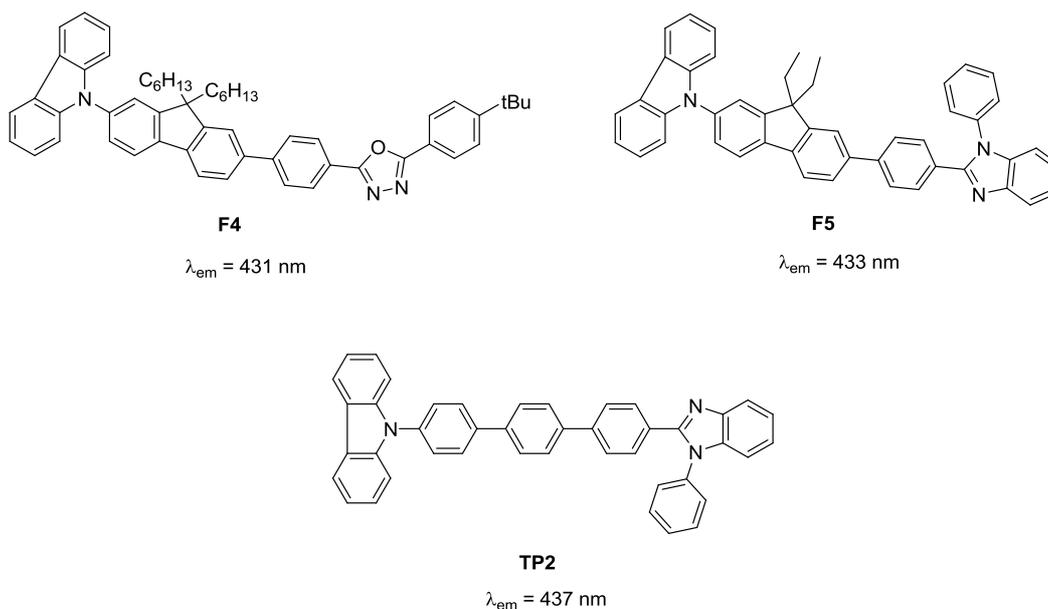


Schéma 13 Exemple d'émetteurs bleus à base de fluorène (**F4**⁶⁶, **F5**⁶⁵) et terphényl (**TP2**)⁶⁵ et longueurs d'ondes de l'émission à l'état solide

Le choix approprié des couples donneurs-accepteurs permet ainsi de contrôler la couleur d'émission et cela même avec des systèmes π -conjugués centraux différents. Un autre critère cependant plus difficile à contrôler est la mobilité des porteurs de charges. Les propriétés émissives des composés **F3**, **SBF5** et **TP1** sont quasiment identiques, ce qui n'est pas le cas de leurs mobilités d'électrons et de trous. En effet, le dérivé **SBF5** possède une mobilité d'électrons de $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, deux ordres de grandeurs plus faibles que celles des trous à $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les composés **F3** et **TP1**, les mobilités sont plus équilibrées et du même ordre de grandeur. Le composé **F3** possède une mobilité d'électrons de $65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ supérieure à celle des trous, $20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour le composé **TP1**, la mobilité des porteurs de charges est très différente, les trous étant cette fois plus mobiles avec $73 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre une mobilité d'électrons de $19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁶⁵ La mobilité des porteurs de charges des molécules D- π -A est donc beaucoup plus difficile à contrôler que les autres propriétés. De plus, les mobilités sont peu équilibrées et relativement faibles (voir paragraphe 2.4 exemple du SBF de l'équipe de Liao $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).⁴⁷ Ceci est aujourd'hui considéré comme l'inconvénient majeur de la stratégie de fonctionnalisation par des groupements donneurs et accepteurs pour obtenir des molécules ambipolaires par rapport à la stratégie sans substituants.⁶⁷

Ainsi, la nature de D, de A et du système π est cruciale pour obtenir l'ensemble des propriétés souhaitées. Cependant, à la lumière de la littérature, il apparaît très difficile de prévoir les propriétés des molécules D- π -A tant elles sont sensibles à la nature des trois fragments qui les constituent.

3. Présentation des molécules ambipolaires étudiées dans ce travail

Une partie de mes travaux de thèse s'inscrit dans ce contexte de recherche et sera développée dans les chapitres 3 et 4.

Ces travaux ont consisté à synthétiser de nouvelles molécules à caractère ambipolaire à base d'émetteurs de type « dispirofluorène-indénofluorène » (DSF-IF). Ces DSF-IFs ont été développés dans l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel en tant que matériaux émetteurs bleu-violet dans des OLEDs.⁶⁸⁻⁶⁹ On peut résumer les propriétés principales des DSF-IFs en tant qu'émetteurs potentiels dans des OLEDs:

- une forte rigidité entraînant des bandes d'absorption UV-visible et d'émission fluorescente fines et structurées et un très faible déplacement de Stokes.
- des rendements quantiques de fluorescence en solution élevés (>60%).
- une couleur d'émission bleu-violet ($\approx 350\text{nm}$).
- une forte stabilité thermique (aucune transition vitreuse en dessous de 300°C).

Ceci fait des DSF-IFs des candidats intéressants pour la fonctionnalisation en dérivé D- π -A. Les groupements donneur et accepteur que nous avons choisi d'étudier, sont la diphenylamine et la di(4-méthoxyphényl)amine en tant que donneur d'électrons et le phénylbenzimidazole en tant qu'accepteur d'électrons (schéma 14).

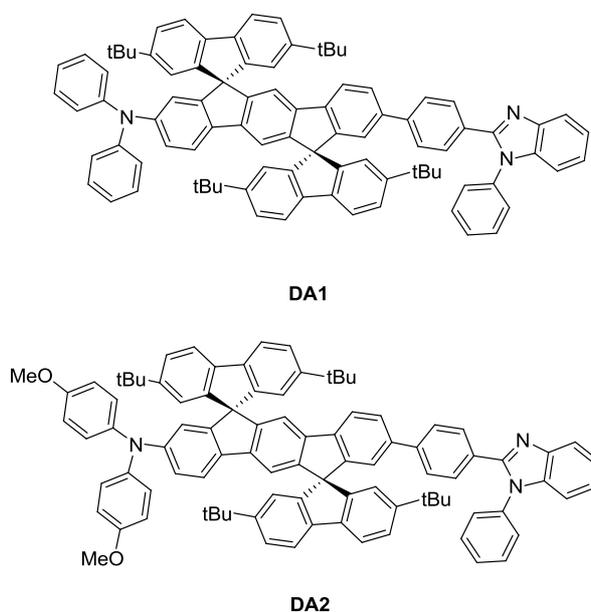


Schéma 14 Dérivés DSF-IFs de structure D- π -A **DA1** et **DA2** étudiés au cours de cette thèse

Le couple arylamine-benzimidazole devrait présenter un transfert de charge modéré et être adapté à des émetteurs bleus. Les propriétés morphologiques des arylamines et des benzimidazoles devraient encore améliorer les propriétés de formation de films amorphes et augmenter la stabilité thermique.

Les deux molécules envisagées dans ce travail sont présentées ci-dessus. Il est important de noter que ces deux cibles représentent en marge de leurs propriétés, un réel défi synthétique. En effet, aucun exemple de dérivé d'indénofluorène non symétrique de type D- π -A n'a été rapporté dans la littérature.

Références

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chemical Communications* **1977**, 578.
- (2) Horowitz, G. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365.
- (3) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324.
- (4) Mitschke, U.; Bauerle, P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471.
- (5) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (6) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley: Weinheim, 2006.
- (7) Bredas, J. L.; Marder, S. R.; Reichmanis, E. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 309.
- (8) Holonyak, N.; Bevaqua, S. F. *Applied Physics Letters* **1962**, *1*, 82.
- (9) Nakamura, H.; Mukai, T.; Senoh, M. *Applied Physics Letters* **1994**, 64.
- (10) Nakamura, H.; Senoh, M.; Iwasa, N.; Nagahama, S.; Yamada, N.; Mukai, T. *Journal of Applied Physics* **1995**, 34.
- (11) Nakamura, H.; Nagahama, S.; Matsushita, T.; Kiyoku, H.; Sugimoto, Y.; Kozaki, T.; Umemoto, H.; Sano, M.; Mukai, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, 38.
- (12) http://www.cree.com/press/press_detail.asp?i=1241094842732.
- (13) Huby, N., *Thèse de l'université de Bordeaux 1*, **2006**.
- (14) Muto, A.; Sony Corporation (Tokyo, JP): United States Patent, **2010**.
- (15) Tyan, Y.-S. *Journal of Photonics for Energy* **2011**, *1*, 011009.
- (16) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lussem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234.
- (17) www.lumiotec.com.
- (18) Pope, M.; Kallman, H.; Magnante, P. *Journal of Chemical Physics* **1963**, 38.
- (19) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, 51.
- (20) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347.
- (21) <http://pioneer.jp/topec/jigyo/oled/index-e.html>.
- (22) <http://www.lg.com/fr/tv-audio-video/teleseurs/tv-amoled/LG-15EL9500.jsp>.
- (23) <http://www.mitsubishielectric.com/bu/diamondvision/products/led01.html>.
- (24) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH, 2001.
- (25) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy, third edition*, **2006**.
- (26) Gierlinger, F. *EBU TECHNICAL REVIEW* **2005**, 9.
- (27) Fan, J. C. C. *Applied Physics Letters* **1979**, *34*, 515.
- (28) Sze, S. M.; Kwok, K. N. *Physics of semiconductor devices*, **2006**.
- (29) Löbber, G. *Phthalocyanines*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- (30) Berntsen, A.; Croonen, Y.; Liedenbaum, C.; Schoo, H.; Visser, R.-J.; Vleggaar, J.; van de Weijer, P. *Optical Materials* **1998**, *9*, 125.
- (31) Stolka, M.; Yanus, J. F.; Pai, D. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4707.
- (32) Van Slyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 2160.
- (33) Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma, N. *Chemistry Letters* **1989**, *18*, 1145.
- (34) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *Applied Physics Letters* **1989**, *55*, 1489.
- (35) Gao, Z.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Chen, R.-M.; Luh, T.-Y.; Shi, J.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 865.
- (36) Goushi, K.; Kwong, R.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 7798.
- (37) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953.
- (38) Cornil, J.; Brédas, J. L.; Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1791.

- (39) Jiang, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 2007.
- (40) Fischer, A.; Forget, S.; Charais, S.; Charais, M. C.; Siove, A.; Ades, D.; Geffroy, B.; Denis, C.; Maise, P. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2006**, *39*, 917.
- (41) Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 923.
- (42) Hamada, Y.; Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Optoelectronics-Devices and Technologies* **1992**, *7*, 83.
- (43) Tamoto, N.; Adachi, C.; Nagai, K. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1077.
- (44) Tian, H.; Zhu, W.; Chen, K. *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 229.
- (45) Shi, J.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 3201.
- (46) Tse, S. C.; So, S. K.; Yeung, M. Y.; Lo, C. F.; Wen, S. W.; Chen, C. H. *Chemical Physics Letters* **2006**, *422*, 354.
- (47) Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Hung, W.-Y.; Chen, W.-J. *Chemical Communications* **2007**, 1831.
- (48) Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
- (49) Goes, M.; Verhoeven, J. W.; Hofstraat, H.; Brunner, K. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 349.
- (50) Hermant, R. M.; Bakker, N. A. C.; Scherer, T.; Krijnen, B.; Verhoeven, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1214.
- (51) Goes, M.; Lanteslager, X. Y.; Verhoeven, J. W.; Hofstraat, J. W. *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, *1998*, 2373.
- (52) Balzani, V. *Electron Transfer in Chemistry*; third edition ed.; Wiley VCH, **2001**.
- (53) Ramamurthy, V.; Schanze, K. S. *Organic and inorganic photochemistry*; Dekker, M., **1998**.
- (54) Lippert, E. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1955**, *10*, 541.
- (55) Ooshika, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, *9*, 594.
- (56) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bulletin of the chemical society of Japan* **1956**, *29*, 465.
- (57) Wong, K.-T.; Ku, S.-Y.; Cheng, Y.-M.; Lin, X.-Y.; Hung, Y.-Y.; Pu, S.-C.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *71*, 456.
- (58) Pålsson, L.-O.; Wang, C.; Batsanov, A. S.; King, S. M.; Beeby, A.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1470.
- (59) Shao, H.; Chen, X.; Wang, Z.; Lu, P. *Journal of Luminescence* **2007**, *127*, 349.
- (60) Chiang, C. L.; Wu, M. F.; Dai, D. C.; Wen, Y. S.; Wang, J. K.; Chen, C. T. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 231.
- (61) Chiang, C.-L.; Shu, C.-F.; Chen, C.-T. *Organic Letters* **2005**, *7*, 3717.
- (62) Zhou, G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12211.
- (63) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1011.
- (64) Kamtekar, K. T.; Wang, C.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Ahn, J. H.; Rabinal, M.; Petty, M. C. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3823.
- (65) Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lai, M.-Y.; Tsao, W.-C.; Lin, J. T.; Wu, Y.-H.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Wu, C.-C. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2661.
- (66) Fisher, A. L.; Linton, K. E.; Kamtekar, K. T.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1640.
- (67) Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1137.
- (68) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Organic Letters* **2005**, *8*, 257.
- (69) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.

**Chapitre 2 : Modulation des propriétés de familles
d'isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) de DiSpiroFluorène-
Indénofluorènes**

Chapitre 2 : Modulation des propriétés de familles d'isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) de DiSpiroFluorène-Indénofluorènes

Introduction et historique

De nombreuses familles de molécules π -conjuguées possédant une émission dans la région violet/bleu du spectre visible ont été développées ces dernières années pour des applications en électronique organique.¹⁻⁵ Le large gap HOMO-LUMO de ces molécules, la faible sensibilité à l'œil humain à ces longueurs d'onde et l'instabilité de la couleur de la lumière émise ont fait des émetteurs bleus des matériaux très recherchés. C'est dans ce contexte de recherche que ce sont intégrés les travaux sur les composés d'architecture 3π -2spiro et en particulier les dérivés **DiSpiroFluorène-IndénoFluorènes (DSF-IFs)** développés dans l'équipe ces 5 dernières années. Au début de mon travail de thèse, les composés 3π -2spiro pouvaient être divisés en trois catégories (schéma 1).

1. Les dérivés Dispirofluorène-Indénofluorène substitués sur l'unité indénofluorène DSF-IF(R)₂⁶⁻⁷
2. Les dérivés Dispirofluorène-Ladderpentaphénylène (DSF-LPP) possédant un système π -central pentaphénylène constitué de cinq cycles phényles pontés⁸⁻⁹
3. Les dérivés Dispiroxanthène-Indénofluorène et Dispiroxanthène-Ladderpentaphénylène (DSX-IF et DSX-LPP) possédant des unités xanthènes au lieu des unités fluorènes^{8,10-11}

Ces différents composés ont été synthétisés et étudiés soit dans une finalité appliquée (électronique organique-matériaux pour OLED), soit dans une finalité plus fondamentale (étude mécanistique, nouvelles approches synthétiques, étude des interactions π/π etc.).

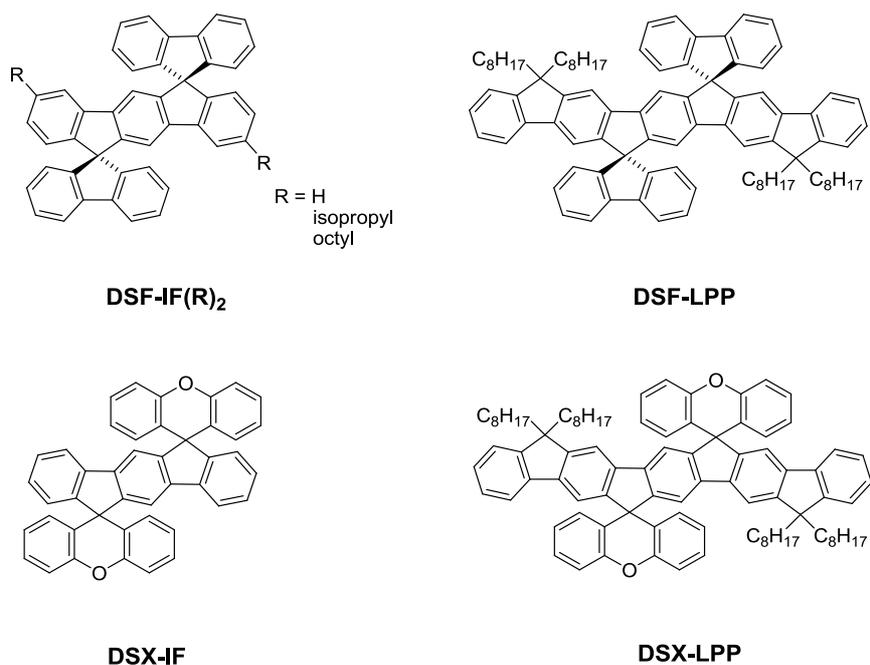


Schéma 1 Exemples composés 3 π -2spiro synthésés et étudiés dans l'équipe de Rault-Berthelot et Poriel⁷⁻¹¹

Le groupe a démarré cette nouvelle thématique en 2005. Il n'existait à l'époque que peu de publications traitant de dérivés IF,¹²⁻¹⁵ la plupart de ces travaux émanaient des groupes de Scherf et Müllen. De plus, il n'existait également que très peu de publications traitant des dérivés à ponts spiro multiples (non oligomères). L'équipe a alors mis en place et développé des approches synthétiques permettant d'accéder aux dérivés 3 π -2spiro. Les voies de synthèses se devaient d'être efficaces et originales mais surtout adaptables, ce point est très important, afin de pouvoir accéder à une quantité non limitée de composés. L'objectif a donc été double : d'une part d'élaborer des approches synthétiques originales vers des molécules possédant des structures complexes et d'autre part que ces synthèses soient efficaces en termes de rendements afin préparer des quantités de produits adaptés à ce type de projet. Enfin, une fois les différentes molécules obtenues, il a été primordial de les étudier selon une batterie de techniques d'analyses avant, but ultime de ce projet, de les utiliser et les étudier dans des dispositifs électroniques. Mon travail de thèse a donc couvert le chemin complet de la synthèse à l'étude des dispositifs via les analyses physico-chimiques complètes d'un nombre important de molécules. Cependant, il est important de noter que ce type de projet nécessite des collaborations diverses et j'ai ainsi pu bénéficier de plusieurs collaborations dans différents domaines (Calculs théoriques par DFT : Dr Frédéric Barrière, Diffraction des rayons X : Dr Olivier Jeannin, Temps de vie de fluorescence : Dr Rémi Métivier, Préparation d'OLEDs : Dr Laurence Vignau).

Les premiers composés de structure 3π-2spiro a avoir été synthétisés et étudiés dans l'équipe étaient les DSF-IF(R)₂ (schéma 1). L'étude de ces composés a permis de mettre en évidence des propriétés intéressantes pour des applications futures en OLED comme nous avons pu voir précédemment. Cependant, la longueur d'onde d'émission de ces composés est proche de 350 nm, ce qui est en dehors du spectre du visible. De nouveaux composés d'architecture 3π-2spiro ont donc été envisagés dans le but d'atteindre des longueurs d'ondes d'émissions plus proche du bleu.

Ainsi, dans le cadre des travaux de thèse du Dr Nicolas Cocherel (2006-2010), l'équipe s'est ensuite intéressée à la synthèse de nouveaux dérivés de type 3π-2spiro possédant un système π-central constitué de cinq cycles phényles pontés Dispirofluorène-ladderpentaphénylène (DSF-LPP, schéma 1).⁸ La longueur de conjugaison plus étendue du système ladderpentaphénylène entraîne une diminution du gap HOMO-LUMO donc un déplacement bathochrome de l'émission plus proche du bleu pur par rapport au DSF-IF émettant dans le proche UV/violet. Le DSF-LPP a également un rendement quantique de fluorescence plus élevé que le DSF-IF (90% contre 60%). Cependant l'apparition d'une bande d'émission parasite à l'état solide et dans les diodes a conduit à une émission dans la région verte du spectre visible. Une étude détaillée des origines de cette bande a été réalisée et a permis de relier cette bande parasite à des défauts cétoniques apparaissant sur les ponts méthylène portant des chaînes alkyles.⁸⁻⁹

Enfin, l'équipe s'est intéressée à l'incorporation d'hétéroatomes dans les structures 3π-2spiro. Dans ce cadre, l'incorporation d'un atome d'oxygène intracyclique (unité xanthène) a été étudiée. Les dérivés xanthènes DSX-IF et DSX-LPP (schéma 1) ont donc été synthétisés, étudiés et incorporés comme couche émissive de lumière dans des OLEDs. Ces travaux ont montré que les propriétés optiques et électrochimiques des dérivés possédant des unités xanthènes étaient proches de celles des dérivés possédant des unités fluorènes. Ces structures ont également permis d'obtenir des diodes ayant des propriétés électriques et optiques intéressantes. En effet, des performances de 2800 Cd.m⁻² avec des efficacités de 0,6 Cd.A⁻¹ ont pu être atteintes pour des dispositifs bicouches ITO/PEDOT:PSS/NPB/DSX-IF/Calcium. La couleur émise pour ces diodes est bleu avec des coordonnées CIE x=0,19 et y=0,08. A la lumière de ces résultats, il apparaissait que ces composés présentaient des propriétés intéressantes et que l'architecture 3π-2spiro possédait un potentiel qui méritait d'être développé.

L'ensemble de ces molécules avait été synthétisé selon des approches originales et efficaces. Une première approche consiste à former dans un premier temps le système π central sous forme d'un dérivé dicétone (indénofluorénone **IF(=O)₂** ou Ladderpentaphénylène-one **LPP(=O)₂**) (figure 1). Les

unités fluorènes et xanthènes sont ensuite introduites par une réaction de couplage de dérivés biphenyls ou de phénols sur l'intermédiaire cétone, suivi d'une réaction de cyclisation intramoléculaire (figure 1).

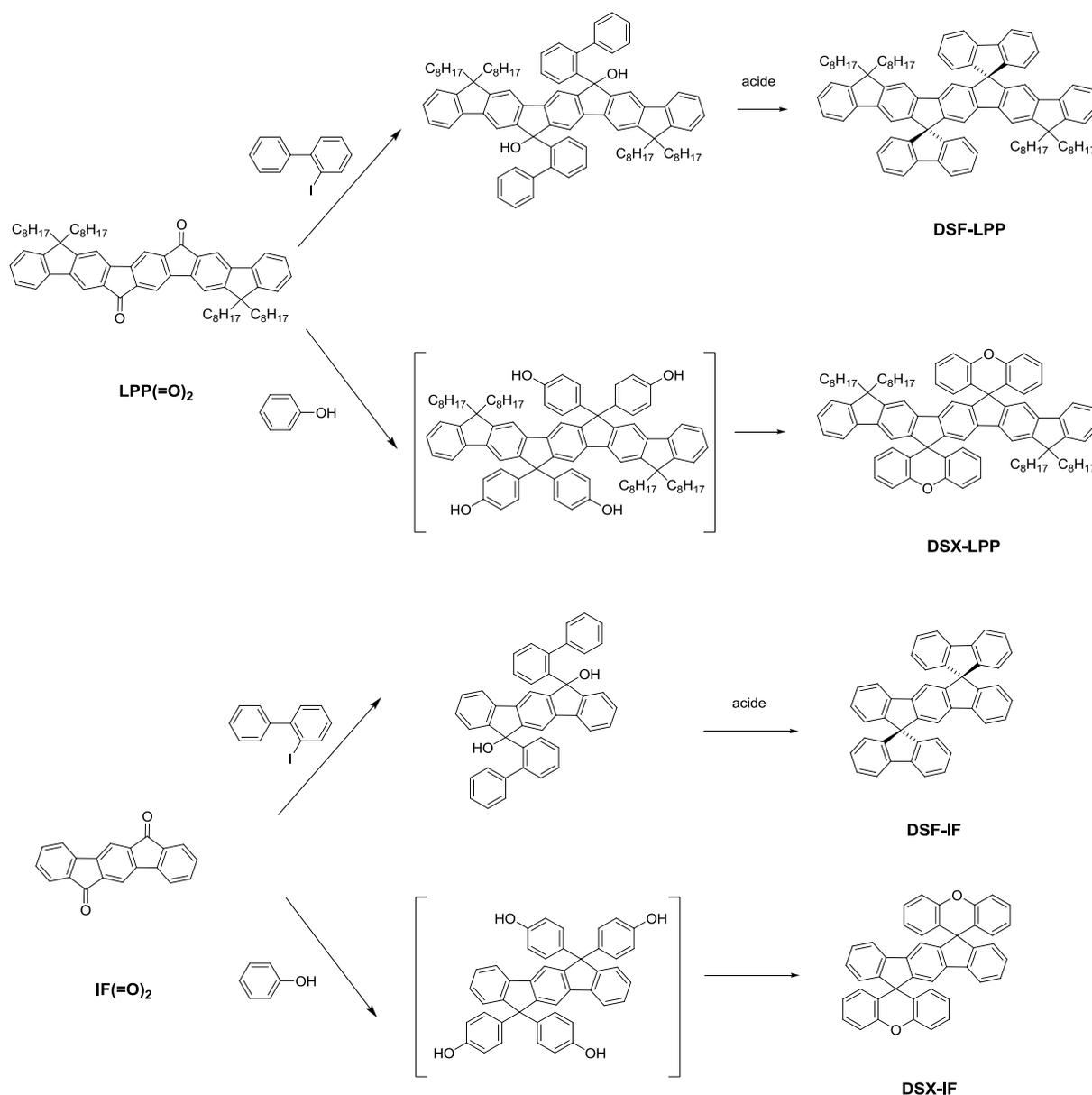


Figure 1 Voies de synthèses 1 des **DSF-LPP**, **DSX-LPP**, **DSF-IF** et **DSX-IF**⁷⁻¹¹

La seconde approche consiste à synthétiser dans un premier temps un dérivé dihalogéné (diiodoterphényl, **DITP**) puis de réaliser un couplage entre ce dérivé et des dérivés 9-fluorénones (figure 2). Le système π central est construit lors de la dernière étape par une réaction de substitution électrophile aromatique intramoléculaire qui s'avérera une réaction très importante dans la suite de ce travail.

Voie de synthèse 2

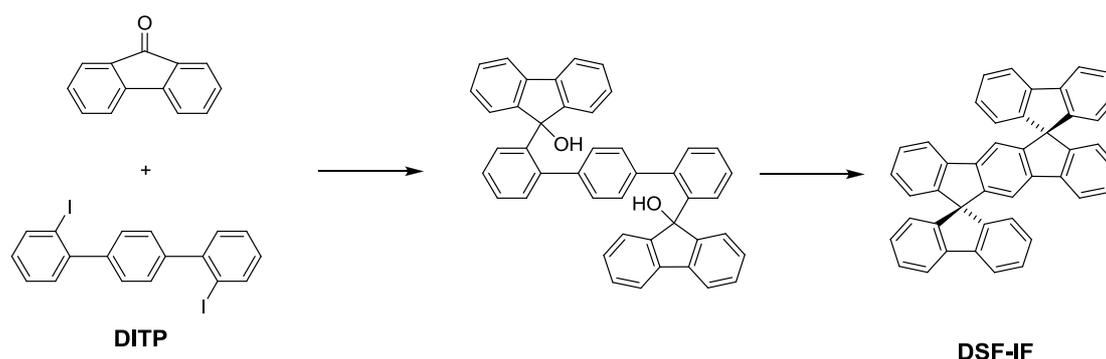


Figure 2 Voie de synthèse 2 de DSF-IF

A travers l'ensemble de ces travaux, l'équipe a démontré qu'il était possible de moduler les propriétés de ces dérivés par la modification des différents systèmes π . Cette architecture 3π - 2π spiro apparaissait donc comme une architecture de choix permettant d'obtenir des molécules aux propriétés différentes. Mon travail de thèse s'est intégré dans cette thématique visant à obtenir des molécules de type DSF-IF possédant des propriétés différentes. Une façon simple de moduler les propriétés des molécules de type 3π - 2π spiro est d'en modifier la géométrie. Cette idée a constitué l'idée directrice de cette première partie de mes travaux de thèse.

Les dérivés à fluorènes cofaciaux : les (2,1-a)-DSF-IFs

Avant le début de cette thèse le Dr Cyril Poriel a synthétisé, selon la voie de synthèse 2 décrite ci-dessus, à partir de différentes fluorénone substituées en position 2 et 7, une nouvelle classe de dérivés DSF-IFs substitués sur les unités fluorènes (figure 3). Ces travaux ont permis de mettre en évidence pour la première fois la formation d'un isomère de position du (1,2-b)-DSF-IF avec des 2,7-dialkylfluorènes (éthyles ou *tertio*-butyles). Ce régioisomère, (2,1-a)-DSF-IF, possède les unités fluorènes, non plus de part et d'autres de l'unité indénofluorène, mais du même côté. Il est formé lors de la dernière étape de synthèse, une réaction de cyclisation intramoléculaire par substitution électrophile aromatique. Ces résultats publiés en 2008 avaient également permis de conclure qu'il était possible de moduler les ratios de formation des deux isomères en fonction des solvants utilisés.¹⁶

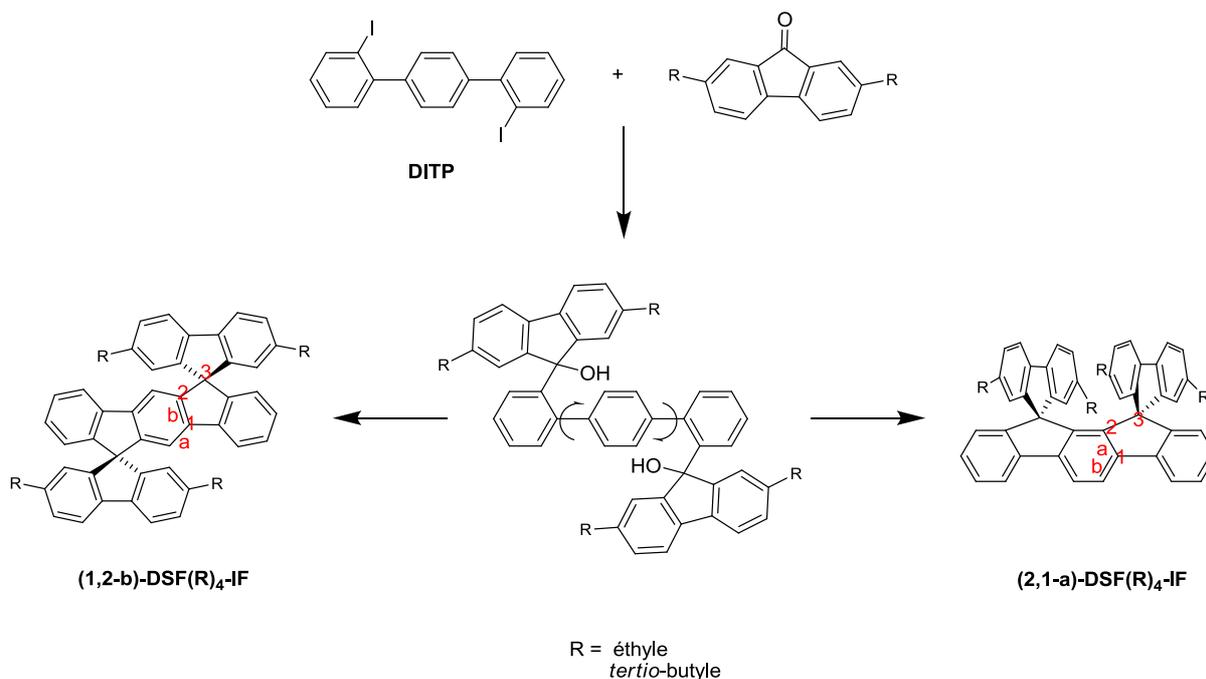


Figure 3 Formation des isomères de position (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des **DSF(Et)₄-IF** et **DSF(*t*-Bu)₄-IF**

Sur la base de ces travaux pionniers, le groupe a décidé de s'intéresser à cette réaction de cyclisation intramoléculaire et à l'étude des propriétés physico-chimiques des deux séries d'isomères de DSF-IF (1,2-*b*) et (2,1-*a*). En effet, la modification de la géométrie d'un édifice moléculaire est une façon simple d'en moduler les propriétés. Dans le cadre de mes travaux de master et de thèse je me suis donc intéressé à la synthèse et à l'étude de plusieurs dérivés DSF-IFs possédant des unités fluorènes substituées par des groupements aryles eux-mêmes diversement substitués. Les substituants portés par les fluorènes ont été choisis en fonction de plusieurs paramètres : solubilité, disponibilité commerciale, encombrement stérique, position des substituants, effets électroniques. Ces substituants ont été choisis dans le but :

- de synthétiser, à partir d'un intermédiaire commun, des molécules possédant des géométries différentes et des propriétés différentes
- de moduler le ratio de formation des deux isomères selon différents paramètres comme la nature du milieu réactionnel (solvant, l'acide et/ou de la température) ou comme la taille et la position des substituants portés par les groupements aryles
- d'utiliser les molécules synthétisées en tant que couche émissive de lumière bleue dans des OLEDs.

Lors de ces études, l'accès au (2,1-*a*)-DSF-IF non substitué ($R=H$) a été difficile voire impossible selon la voie de synthèse 2 utilisant le diiodoterphényle (figure 4). Quelles que soient les conditions

opératoires, le ratio de formation d'isomère (1,2-*b*)/(2,1-*a*) étaient toujours très largement favorable à l'isomère (1,2-*b*). Or la molécule de (2,1-*a*)-DSF-IF est une molécule clef pour comprendre les propriétés des DSF-IFs substitués et il nous a paru indispensable d'y accéder coûte que coûte.

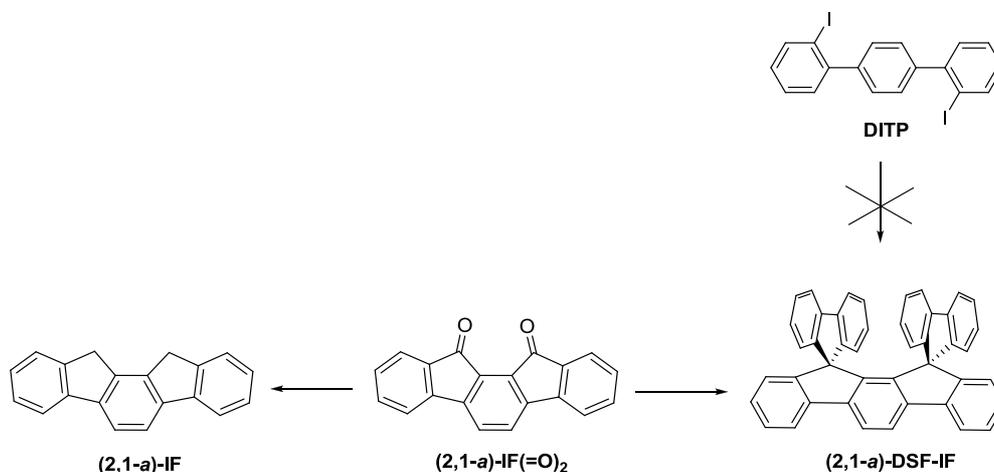


Figure 4 Seconde approche synthétique du (2,1-*a*)-DSF-IF à partir de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂

Une seconde approche synthétique totalement différente de la précédente a donc été mise en place afin d'accéder non seulement au dérivé (2,1-*a*)-DSF-IF non substitué mais également au (2,1-*a*)-IF, jamais étudié avant ces travaux (figure 4). Cette molécule (2,1-*a*)-IF possède des ponts méthylène en lieu et place des fluorènes. Elle est le corps central de l'ensemble des molécules de DSF-IF de géométrie (2,1-*a*) et devrait permettre de mieux comprendre l'influence des fluorènes cofaciaux dans ces structures. Ce type d'étude structure/propriétés des molécules à pont spiro avec leurs corps ((2,1-*a*)-DSF-IF/(2,1-*a*)-IF) est systématiquement développé dans ce travail afin de mieux comprendre les propriétés de ces molécules.

Dans ce premier chapitre, nous exposerons donc les approches rétrosynthétiques permettant l'accès à toutes les molécules cibles envisagées. Dans un premier temps, nous présenterons les investigations synthétiques permettant l'accès aux deux régioisomères de DSF-IFs substitués par des groupements aryles. Puis une seconde partie sera consacrée à la synthèse du dérivé (2,1-*a*)-DSF(H)₄-IF. Les synthèses seront suivies de l'étude de la réaction de substitution électrophile aromatique qui nous a permis de moduler les ratios de formations des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF-IF. Enfin, une courte partie bibliographique sur les interactions entre systèmes π sera présentée avant de détailler les caractéristiques physico-chimiques des molécules synthétisées. Les dispositifs OLEDs réalisés à partir de certaines de ces molécules seront étudiés dans le chapitre 4.

Analyse rétrosynthétique

L'approche rétrosynthétique des deux régioisomères de DSF(R)₄-IF substitués par des groupements aryles est basée sur une réaction de couplage entre le 2,2''-diiodoterphényle (DITP) et une 9-fluorénone déjà développée dans l'équipe pour des DSF(R)₄-IF substitués par des groupements alkyles.^{7,16} Cette voie de synthèse conduisait à partir d'un même intermédiaire difluorénol avec des substituants éthyles ou *tertio*-butyles, à deux isomères de DSF(R)₄-IFs, l'un possédant un indénofluorène de géométrie (1,2-*b*) et l'autre un indénofluorène de géométrie (2,1-*a*). Les deux isomères étaient ensuite séparés par chromatographie. Il était alors raisonnable de considérer qu'avec des substituants aryles cette voie de synthèse conduise également à la formation des deux régioisomères (Schéma 2).

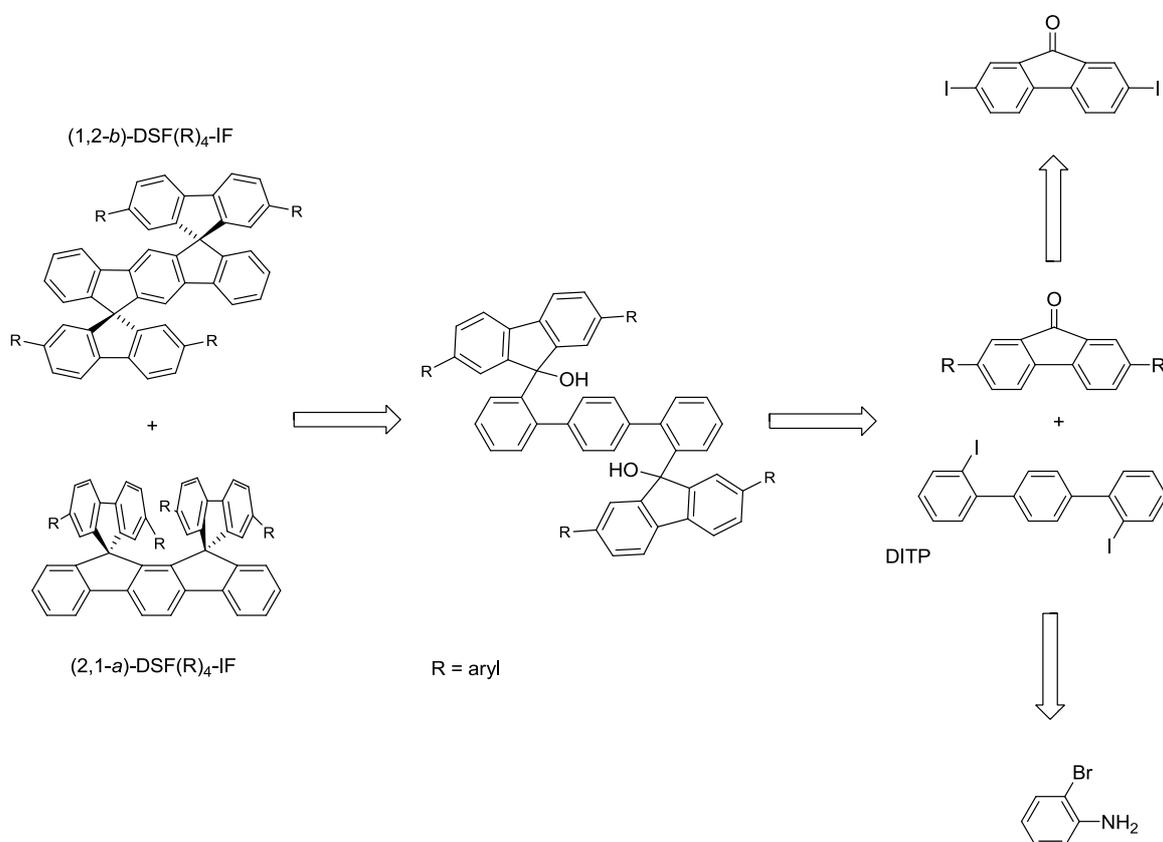


Schéma 2 Approche rétrosynthétique pour les dérivés (1,2-*b*) et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IF substitués par des groupements aryles

La voie de synthèse à partir du **DITP** exposée précédemment ne permet pas de synthétiser le dérivé (2,1-*a*)-DSF(H)₄-IF avec des rendements et une pureté satisfaisante, l'isomère (1,2-*b*)-DSF(H)₄-IF étant formé de façon très majoritaire lors de l'étape de cyclisation intramoléculaire. Nous avons donc envisagé une approche de synthèse où le corps indénofluorène de géométrie (2,1-*a*) est formé en

amont de la réaction de cyclisation à partir du 1,4-diphényl-1,3-butadiène et du diméthyl but-2-ynedioate. Cette approche est basée sur celle développée précédemment dans l'équipe pour les dérivés de type DSF-LPP ou DSX-IF (voie de synthèse 1, figure 1 page 46),¹⁰⁻¹¹ à partir de l'indénofluorénone de géométrie (2,1-*a*) et d'un bromobiphényl (schéma 3).

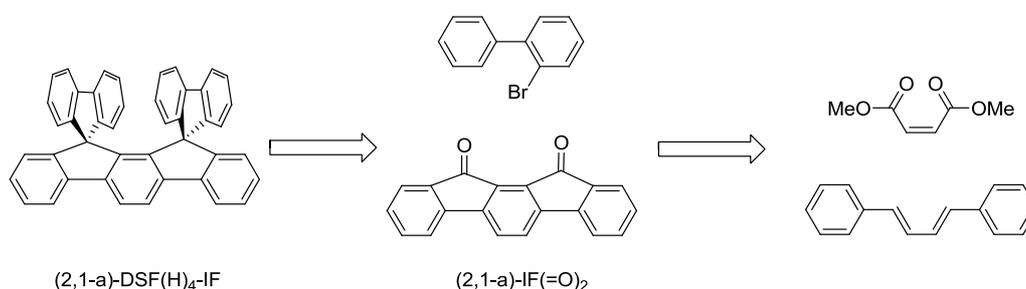


Schéma 3 Approche rétrosynthétique du **(2,1-*a*)-DSF(H)₄-IF**

L'ensemble des dérivés synthétisés a été, sauf exception, caractérisé, par RMN ¹H, RMN ¹³C, point de fusion, spectroscopie infrarouge et masse haute résolution.

1. Synthèse des dérivés (1,2-*b*) et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IF

1.1 Synthèse du 2,2''-diiodoterphényl (DITP)

La synthèse du DITP avait été développée précédemment dans le groupe⁶ mais elle a pu être optimisée lors de ce travail. La voie de synthèse originelle mis en place en 2006 dans l'équipe comportait cinq étapes à partir de la 2-bromoaniline. La fonction amine de la 2-bromoaniline était tout d'abord protégée par un groupement *tert*-butoxycarbonyl (Boc) par action du di-*tert*-butylcarbonate en présence de sodium-bis(triméthylsilyl)amide (Na-HMDS) avant d'être couplée par couplage de Suzuki à deux équivalents d'acide 1,4-phényldiboronique. Le terphényl possédant deux groupements amine protégés par les groupements Boc ainsi obtenu était ensuite déprotégé en présence d'acide trifluoroacétique. La dernière étape consistait en une double réaction de Sandmeyer,¹⁷⁻¹⁸ les groupements amines étant convertis en leur sel de diazonium puis mis en présence d'un large excès d'iodure de potassium pour conduire au DITP désiré (figure 5).

Nous avons revu cette voie de synthèse lors de cette thèse et mis en évidence que la protection de la 2-bromoaniline par du Boc avant le couplage de Suzuki sur l'acide 1,4-phényldiboronique n'est pas nécessaire. En effet, le carbonate de sodium utilisé dans le couplage de Suzuki n'est pas une base assez forte pour déprotoner l'amine. Le couplage de Suzuki a donc pu être réalisé directement à partir de la 2-bromoaniline dans les mêmes conditions et avec les mêmes rendements. On s'affranchit donc des étapes de protection et de déprotection des groupements Boc mais aussi d'une

étape de purification sur colonne de gel de silice, la terphényldiamine pouvant être purifiée directement par précipitation dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole. La terphényldiamine ainsi obtenue conduit par réaction de Sandmeyer, au diiodoterphényl DITP désiré.

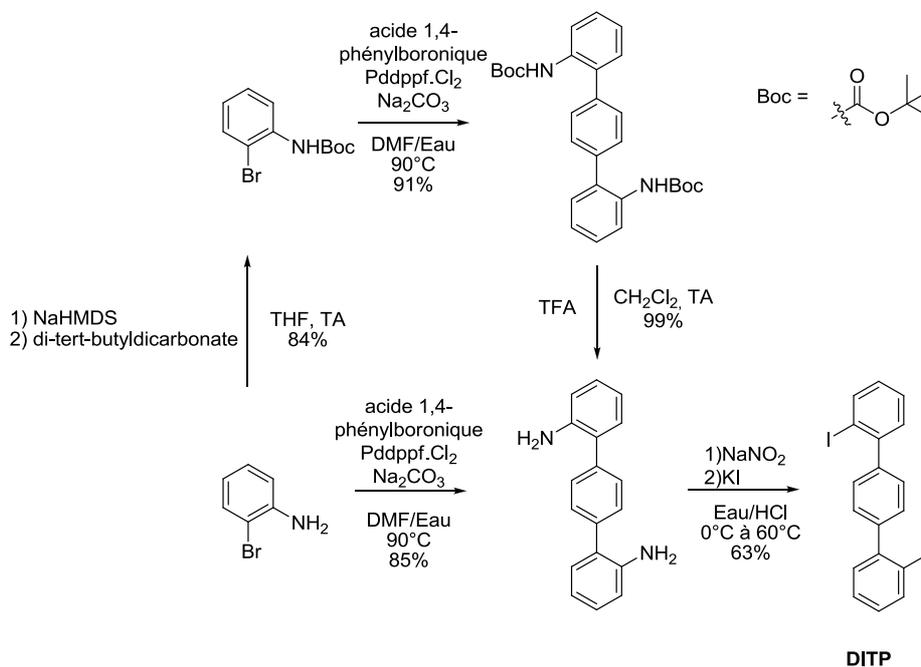


Figure 5 Différentes voies de synthèse du diiodoterphényl **DITP**

Cette nouvelle approche de synthèse du DITP est :

- plus rapide, 2 étapes au lieu de 4.
- Plus efficace avec un rendement supérieur, 54% au lieu de 48%, à la voie de synthèse précédemment utilisée.

Le DITP étant un composé clé de ces travaux, ces petits ajustements synthétiques se sont avérés très important dans l'optique de préparer une large gamme de DSF-IF.

1.2 Synthèse des 2,7-di-(R)-9-fluorénones 4c-g

La première étape de synthèse des 2,7-di-(R)-fluorénones consiste à introduire des atomes d'iodes en position 2 et 7 de la 9-fluorénone (figure 6). Le choix de la 2,7-diiodofluorénone **5**, plutôt que de son homologue dibromé utilisé dans les synthèses antérieures, a permis non seulement de fortement augmenter la solubilité, mais aussi d'améliorer les rendements du couplage de Suzuki du fait de la plus grande réactivité dans ce type de couplage de l'atome d'iode par rapport à l'atome de brome. Plusieurs possibilités d'insertion d'atomes d'iode dans les systèmes aromatiques sont décrites dans la

littérature, en particulier celles évitant l'utilisation de I₂. La méthode retenue consiste, à partir de la 9-fluorénone, à utiliser la *n*-iodo succinimide (NIS) en tant que réactif de iodation.¹⁹⁻²⁰ La réaction nécessite cependant des conditions assez drastiques avec un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique comme solvant et une température de réaction de 65°C pour un rendement de 83%. Des conditions plus douces (DMF, 0°C) n'ont pas permis de synthétiser le composé **5**, la fluorénone de départ étant presque intégralement récupérée.

La 2,7-diiodofluorénone **5** ainsi obtenue permet, par couplage de Suzuki au Pd(PPh₃)₄ en présence de différents acides boroniques substitués par des groupements aryles et de carbonate de sodium, de synthétiser les différentes 2,7-di-(R)-fluorénones **4c-g** avec des rendements de 77 à 93% (figure 6). Cette voie de synthèse est donc rapide avec des rendements élevés et est d'autant plus intéressante qu'il existe aujourd'hui une large gamme d'acides boroniques commerciaux permettant donc d'obtenir une large gamme de 2,7-diaryles fluorénones diversement substituées.

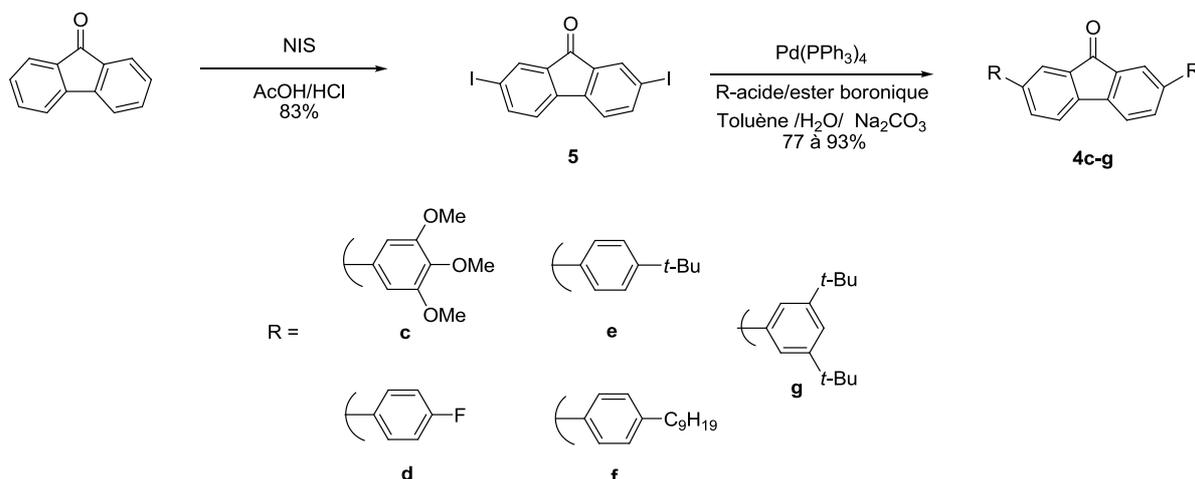


Figure 6 Synthèse des 2,7-di-(R)-9-fluorénones **4c-g**

Les acides boroniques utilisés dans ce travail étaient pour la plupart commerciaux. Un seul dérivé non commercial a dû être synthétisé, l'ester 3,5-di-*tert*-butylphényl pinacolboronique, à partir de son précurseur bromé (figure 7). La fonctionnalisation en pinacol ester boronique se fait en une étape par échange halogène-métal avec du *n*-butyllithium suivi de l'ajout du pinacol ester boronique avec un rendement de 80% après précipitation dans l'hexane.⁸

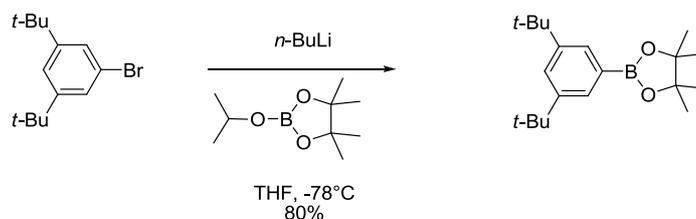


Figure 7 Synthèse de l'ester 3,5-di-*tertio*-butylphényl pinacolboronique

Les spectres RMN ^{13}C (CDCl_3) des fluorénones **4c-g** présentent les signaux caractéristiques des carbones de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) vers $193,6 \pm 0,3$ ppm à champ plus faible que le signal de la fonction $\text{C}=\text{O}$ dans la diiodofluorénone (190,9 ppm). Le spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) de la fluorénone **4d** substitué par des atomes de fluor se différencie de ceux des autres composés par la présence de trois signaux dédoublés due au couplage C-F ($^1J_{\text{C-F}}=3$ Hz, $^2J_{\text{C-F}}=8,3$ Hz et $^3J_{\text{C-F}}=21,8$ Hz). Ce phénomène est retrouvé également dans tous les dérivés fluorés (le fluorénol **4d** et les DSF-IFs **1d** et **2d**). Les composés **5** et **4c-g** sont caractérisés en spectroscopie IR par la présence d'une bande intense vers 1713 ± 4 cm^{-1} mettant en évidence la présence des fonctions carbonyles ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

1.3 Synthèse des (1,2-*b*) et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IFs

L'étape la plus sensible de l'approche synthétique développée dans ce travail est le couplage entre le DITP et les fluorénones **4a-g** pour conduire aux dérivés clés de ce travail : les difluorénols **3a-g** (figure 8). En effet l'intermédiaire du terphényl-dilithié formé par l'échange iode-lithium est très peu stable et la précision des temps respectifs d'ajout de *n*-Butyllithium, de formation du lithien et de l'ajout de fluorénone doit être impérativement respectée afin d'obtenir les composés **3a-g** avec des rendements optimaux. Ces rendements sont compris entre 22 et 44%, en partie dû à la formation d'un dérivé fluorénol monosubstitué par réaction du DITP sur un seul équivalent de 9-fluorénone (figure 8). Cet intermédiaire a pu être isolé et sa structure confirmée avec certitude lors de travaux précédents de l'équipe.¹⁶

Il est à noter que différentes équipes de recherche ont également notées des rendements similaires pour des réactions de ce type.²¹⁻²³

Les composés **3c-g** sont caractérisés en spectroscopie RMN ^1H (CDCl_3) par la présence du signal du proton alcool entre 2,1 et 2,5 ppm et échangeable au D_2O . En spectroscopie IR, la présence d'une bande vers 3540 cm^{-1} met également en évidence la présence des fonctions alcools ($\nu_{\text{O-H}}$).

La dernière étape de cette voie de synthèse est la cyclisation intramoléculaire des difluorénols **3a-g** conduisant aux DSF-IFs. C'est une réaction de substitution électrophile aromatique en milieu acide.

La mise en œuvre de cette étape est simple, mais c'est lors de cette étape que peuvent se former les deux isomères de position (1,2-*b*)- et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IFs (figure 8). En effet, la cyclisation intramoléculaire peut intervenir sur deux positions du cycle central, soit en position *ortho/para* pour conduire aux isomères (1,2-*b*), soit en position *ortho/ortho'* pour conduire aux isomères (2,1-*a*). Les deux isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) de DSF(R)₄-IFs sont ainsi obtenus avec des ratios de formation différents, déterminés par l'étude des bruts réactionnels par spectroscopie de RMH ¹H (voir paragraphe 3 discussion). Les isomères sont ensuite séparés et purifiés avec précaution sur colonne chromatographique ou par précipitation, les isomères (1,2-*b*) étant toujours moins solubles que leurs homologues (2,1-*a*).

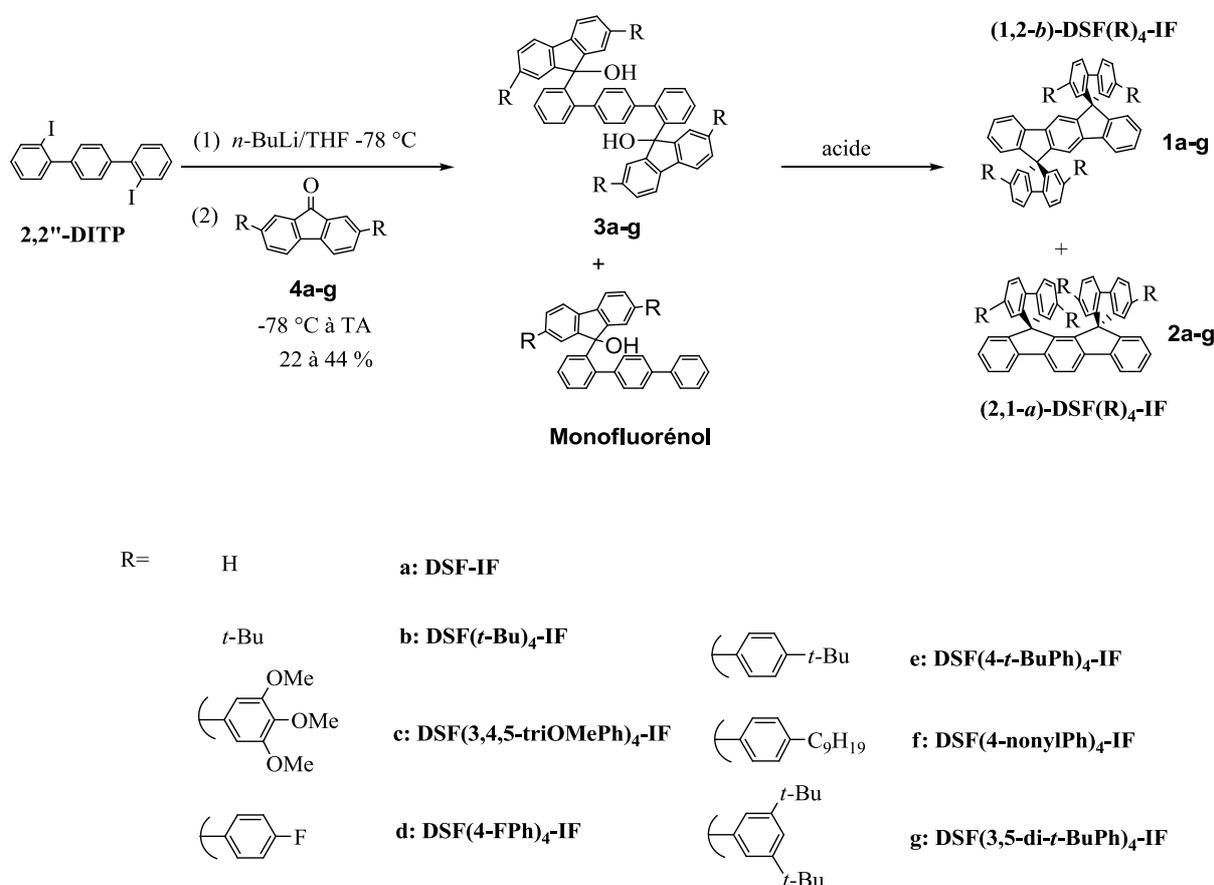


Figure 8 Synthèse des (1,2-*b*)- et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IFs

Les caractéristiques spectroscopiques détaillées seront évoquées ultérieurement. On peut cependant évoquer les signaux très caractéristiques des carbones « spiro » en spectroscopie de RMN ¹³C (CD₂Cl₂ ou CDCl₃) vers 66 ppm. En spectroscopie de RMN en deux dimensions HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation), ce carbone « spiro » est couplé à trois protons dans les isomères de géométrie (1,2-*b*) alors qu'il n'est couplé qu'à deux protons dans les isomères de géométrie (2,1-*a*) (figure 9).

Ceci fait des carbones spiro une excellente sonde pour différencier simplement les deux types d'isomères de DSF-IF.

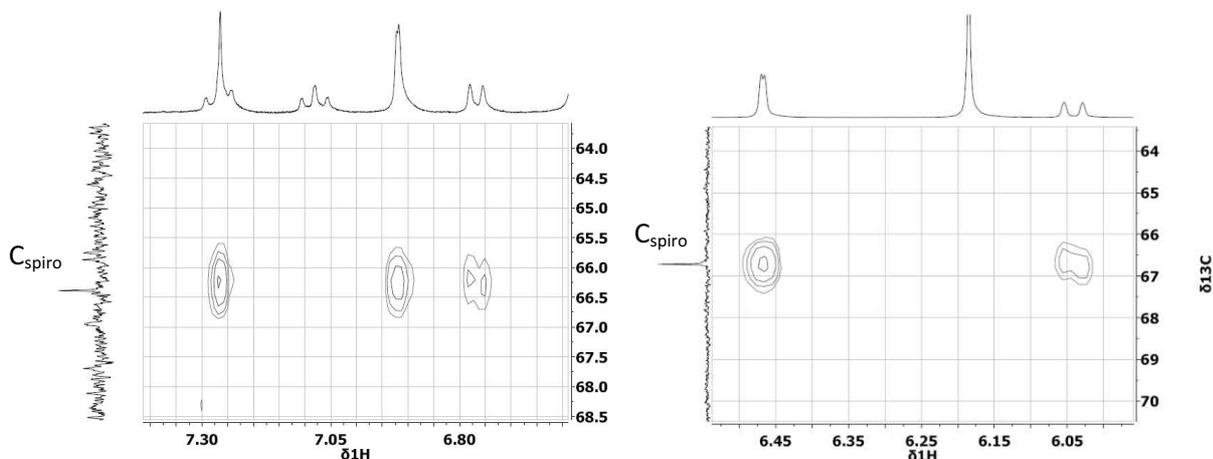


Figure 9 Spectres HMBC (CD_2Cl_2) de **1c** et **2c**

1.4 Synthèse du modèle 2,7-di(4-nonylphényl)-SBF **m1**

Dans le cadre de la compréhension des propriétés des DSF-IFs, nous avons été amenés à synthétiser différents dérivés modèles. Le composé modèle **m1** est un spirobifluorène dont une unité fluorène est substituée en position 2 et 7 par des groupements 2,7-di(4-nonylphényle). Ce modèle permet de déterminer les caractéristiques d'un système « aryle-fluorène-aryle » isolé et sera d'une importance considérable dans les études détaillées ultérieurement.

La première étape de la synthèse du composé modèle **m1** est une réaction d'échange halogène-métal entre le 2-bromobiphényl et le *n*-butyllithium suivi du piégeage du lithien ainsi formé par la 2,7-di(4-nonylphényle)-fluorénone. Cette réaction conduit à un intermédiaire alcool qui n'a pas été isolé. La cyclisation électrophile aromatique intramoléculaire de cet intermédiaire en milieu acide a permis de synthétiser le composé **m1** avec un rendement faible mais non optimisé (14%) sur les deux étapes (figure 10).

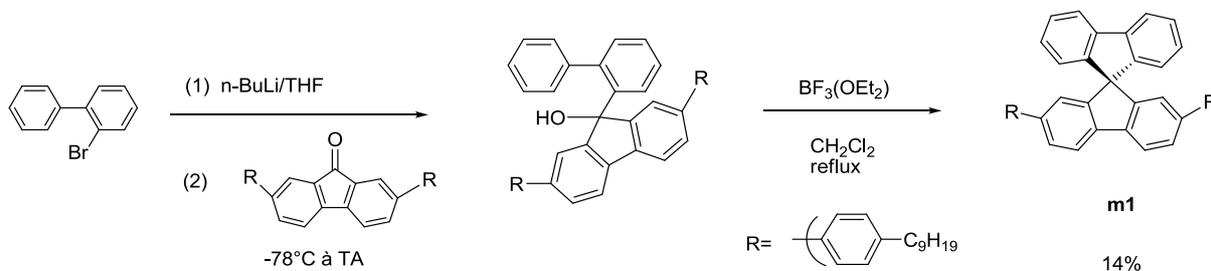


Figure 10 Synthèse du composé modèle **m1**

Pour conclure sur cette partie, nous avons mis au point une voie de synthèse originale et efficace permettant d'obtenir, à partir d'un même intermédiaire, deux familles d'isomères de DSF-IFs de géométries différentes. L'utilisation de la brique moléculaire diiodofluorénone **5** permet de synthétiser avec d'excellents rendements une large gamme de fluorénone substituées par des groupements variés et par la même, d'avoir accès à un grand nombre de DSF(R)₄-IF.

2. Synthèse du (2,1-*a*)-DSF-IF et du (2,1-*a*)-IF

La voie de synthèse conduisant aux DSF(R)₄-IFs précédemment décrite ne permet pas d'obtenir avec des rendements et une pureté satisfaisants, le dérivé le plus simple de la série des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) : le DSF-IF **2a** (figure 4 page 49). Ce dérivé nous a pourtant semblé crucial à étudier pour la compréhension des propriétés physico-chimiques de la famille des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*). Il en est de même du dérivé (2,1-*a*)-IF. Pour cette raison, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse du composé **2a**. Cette voie de synthèse a pour intermédiaire clé l'indénofluorénone de géométrie (2,1-*a*), la (2,1-*a*)-IF(=O)₂ (figure 4 page 49). Ainsi, le but de cette seconde partie a été de synthétiser le composé **2a** et le (2,1-*a*)-IF selon la même voie d'accès utilisant des intermédiaires communs.

2.1 Synthèse du terphényl diester **8**

La première étape de cette synthèse est une réaction de cycloaddition dipolaire [4+2] entre le 1,4-diphényl-1,3-butadiène et le diméthyl-but-2-ynedioate. L'ester **9** ainsi obtenu avec un rendement de 85% comporte un cycle non-aromatique. Ce cycle est déshydrogéné en présence de palladium sur charbon pour donner le terphényl diester aromatique **8** (figure 11) avec également un haut rendement de 91%. Ces deux étapes ne nécessitent pas de colonne chromatographique, les produits pouvant être purifiés par simples filtrations.

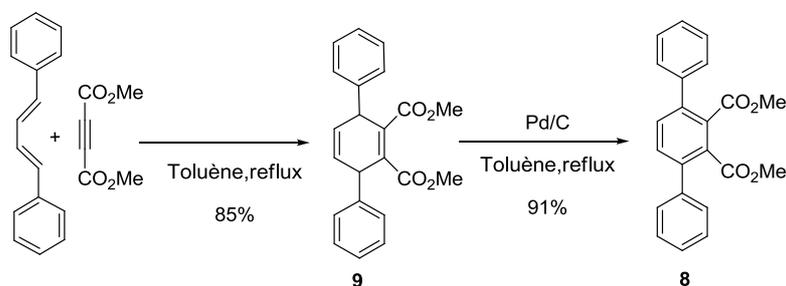


Figure 11 Synthèse du terphényl diester **8**

Ces composés sont caractérisés en spectroscopie de RMN ^1H (CDCl_3) par la présence des singulets des groupements méthoxy vers 3,60 ppm. La réaction d'aromatisation du composé **9** en composé **8** est caractérisée par la disparition des signaux à 4,48 et 5,79 ppm caractéristiques des protons non aromatiques du composé **9**.

2.2 Synthèse de la (2,1-a)-IF(=O)₂

Avec le terphényl diester **8** en main, une cyclisation électrophile intramoléculaire en milieu acide menant directement à la (2,1-a)-IF(=O)₂ a été envisagée. Cependant la majorité des conditions utilisées classiquement dans la littérature tel que l'acide sulfurique concentré à température ambiante²⁴⁻²⁵ ou l'utilisation de divers acides de Lewis ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, TiCl_4 , ZnCl_2 , LiCl) n'ont abouti au mieux qu'à des traces de (2,1-a)-IF(=O)₂. Même le passage par un dichlorure d'acide pour activer la fonction carbonyle par acylation de Friedel-Craft^{9,26-27} n'a pas permis de synthétiser la (2,1-a)-IF(=O)₂. De plus, dans la plupart des cas, nous avons observé la formation d'un composé de masse 300u que nous avons pu après analyse complète (RMN ^1H et ^{13}C , IR), attribuer au dérivé anhydride phtalique de l'ester de départ (figure 12).

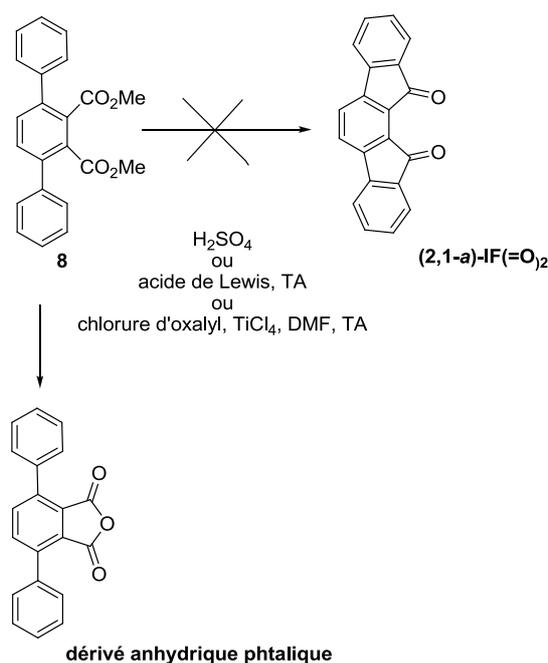


Figure 12 Essais de synthèse de la (2,1-a)-IF(=O)₂

N'ayant pas obtenu de résultats satisfaisants à partir du terphényl diester **8**, nous avons envisagé le passage par l'intermédiaire terphényl diacide **7** par saponification en milieu basique suivi de la cyclisation électrophile intramoléculaire dans les mêmes conditions que précédemment (figure 13). Cependant nous avons obtenus les mêmes résultats qu'avec l'ester, c'est-à-dire pas de formation de

l'indénofluorénone mais à nouveau l'obtention du dérivé anhydride phtalique. Dans les travaux de l'équipe du professeur Yang décrivant de nouvelles voies de synthèse d'isotruxénones utilisant des cyclisations intramoléculaires similaires, l'effet de la température et du temps de réaction sont d'une grande importance.²⁸ Ainsi, le terphényl diester **8** ou son homologue acide **7** en présence d'acide sulfurique concentré à 140°C pendant 5 minutes conduisent à la formation de la **(2,1-a)-IF(=O)₂** désirée (figure 13). Le rendement à partir du diester **8** est beaucoup plus faible que celui à partir du diacide **7**, 12% et 38% respectivement. Il est intéressant de noter que dans les mêmes conditions le dérivé anhydride phtalique permet également de synthétiser l'indénofluorénone avec un rendement de 15 à 30% (figure 13).

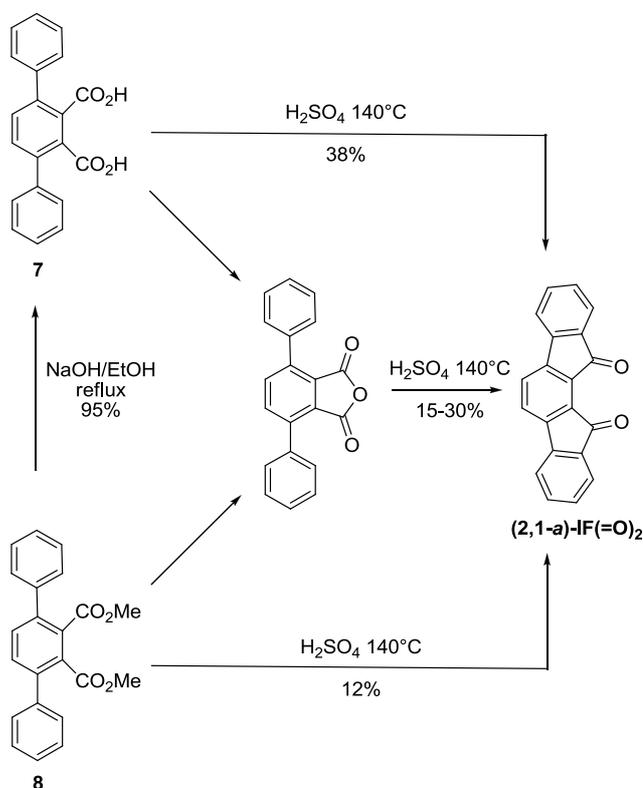


Figure 13 Synthèse de la **(2,1-a)-IF(=O)₂**

Le spectre RMN ¹³C (CD₂Cl₂) de l'indénofluorénone **(2,1-a)-IF(=O)₂** présente un signal à 190,8 ppm caractéristique du carbone de la fonction carbonyle. Le spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂) ne présente aucun signal en dehors de la zone aromatique (6,5-8,5 ppm) ce qui met en évidence la disparition des signaux des protons des fonctions ester ou alcool des composés de départ **8** et **7**. En spectroscopie IR, la fonction carbonyle est mise en évidence par un signal intense à 1721 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$).

2.3 Synthèses du (2,1-*a*)-DSF-IF et du (2,1-*a*)-IF

Avec la (2,1-*a*)-IF(=O)₂ en main, molécule clé de cette voie de synthèse, les deux molécules cibles (2,1-*a*)-DSF-IF et (2,1-*a*)-IF peuvent être obtenues directement. Pour le (2,1-*a*)-DSF-IF un échange halogène-métal entre le 2-bromobiphényl et le *n*-Butyllithium suivi de l'ajout de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂ conduit à un intermédiaire diol non isolé. La cyclisation de cet intermédiaire diol selon une réaction de substitution électrophile aromatique en milieu acide a permis de synthétiser le (2,1-*a*)-DSF-IF avec un rendement de 38% sur les deux étapes (figure 14). Pour le (2,1-*a*)-IF une réduction de type Wolf-Kishner²⁹⁻³⁰ de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂ en présence d'hydrazine en milieu basique a permis de synthétiser le (2,1-*a*)-IF désiré avec un rendement de 75% (figure 14).

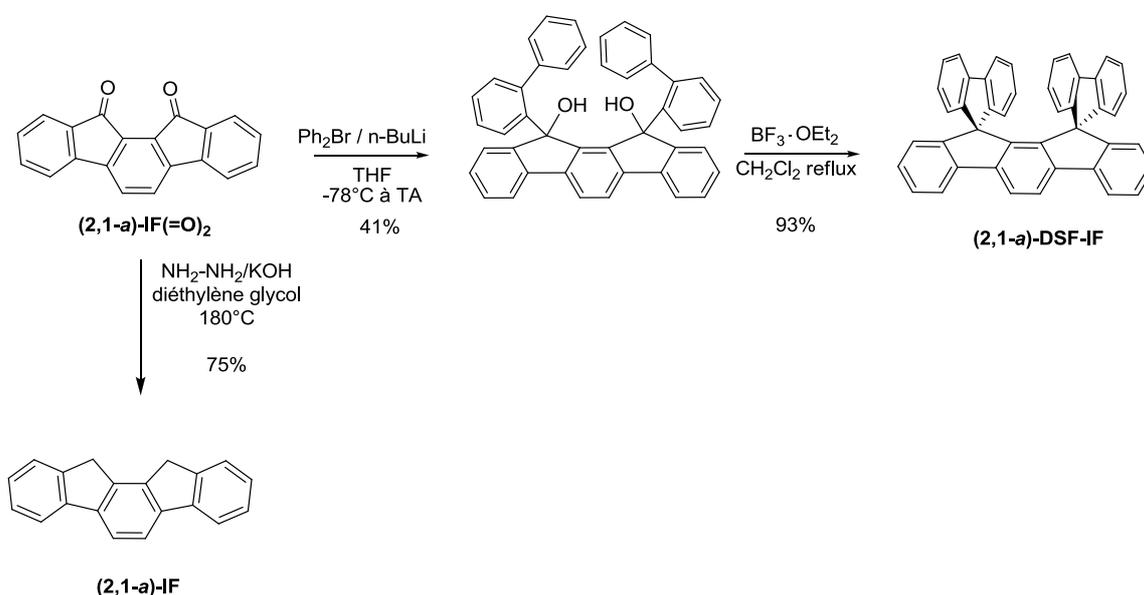


Figure 14 Synthèse du (2,1-*a*)-DSF-IF et du (2,1-*a*)-IF à partir de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂

Le spectre RMN ¹H (CD₂Cl₂) du (2,1-*a*)-IF présente un singulet à 3,95 ppm caractéristique des protons du pont méthylène. En spectroscopie IR, on note la disparition des signaux vers 1700 cm⁻¹ traduisant l'absence des fonctions carbonyles (ν_{C=O}).

Ainsi, cette voie de synthèse nous a permis à partir d'un intermédiaire commun, la (2,1-*a*)-IF(=O)₂, de synthétiser deux molécules d'intérêt pour l'électronique organique, le (2,1-*a*)-IF et le (2,1-*a*)-DSF-IF.

2.4 Autre voie de synthèse du (2,1-*a*)-IF et de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂

Malgré l'optimisation des conditions de cyclisation intramoléculaire du terphényl diester **8** ou de son homologue acide **7**, les rendements restent faibles et nous avons cherché une autre possibilité de synthèse du (2,1-*a*)-IF et de la (2,1-*a*)-IF(=O)₂. Pour ceci, le terphényl diester **8** a été réduit en dérivé

alcool **6** par action d'hydrure de diisobutyl aluminium (DiBAL-H) dans le dichlorométhane avec un rendement de 88% (figure 15). La dernière étape vers le **(2,1-a)-IF** à partir du diol **6** est une cyclisation électrophile intramoléculaire soit dans de l'acide sulfurique concentré à température ambiante ou à 80°C,²⁴ soit dans un mélange acide acétique/acide chlorhydrique à 100°C,³¹ soit en présence d'un acide de Lewis (TiCl₄, BF₃.OEt₂).³² Cependant aucune de ces conditions n'a conduit au **(2,1-a)-IF** désiré. Finalement dans de l'acide polyphosphorique (PPA) à très haute température (180°C), le **(2,1-a)-IF** se forme avec un très faible rendement de 8%.³³ De nombreux sous-produits se forment lors de cette réaction et la caractérisation de ces sous-produits par diverses méthodes (RMN, IR, UV, Masse) s'est avérée complexe. Ces sous-produits sont très fluorescents et de masse supérieure, ce qui est caractéristique d'oligomères plus conjugués que le **(2,1-a)-IF**. Le faible rendement de la réaction de cyclisation (8%) a donc été attribué à des réactions parasites d'oligomérisation. Pour éviter ces réactions d'oligomérisations, la réaction a été effectuée en milieu très dilué dans le 1,2-dichlorobenzène. Le diol dissout dans un important volume de solvant et ajouté doucement au PPA à 140°C, a permis de synthétiser le **(2,1-a)-IF** avec un rendement de 27% (figure 15). L'oxydation du **(2,1-a)-IF** par du trioxyde de chrome dans de l'anhydride acétique a permis de synthétiser la **(2,1-a)-IF(=O)₂** avec un rendement de 75% (figure 15).

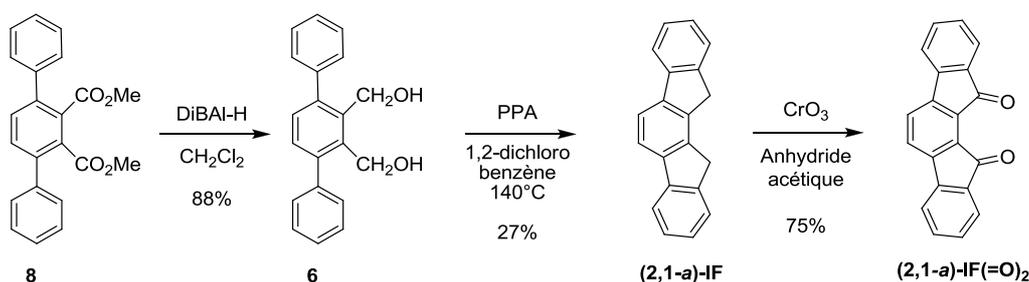


Figure 15 Synthèse du **(2,1-a)-IF** et de la **(2,1-a)-IF(=O)₂** à partir du terphényl dialcool **6**

Malgré la rapidité de cette synthèse et l'optimisation des conditions de réaction, le rendement des deux étapes à partir de l'ester **8** en passant par le diol **6** pour obtenir le **(2,1-a)-IF** n'est que de 24% (figure 15), ce qui reste inférieur au rendement de 27% sur trois étapes à partir de l'ester **8** en passant par le terphényl diacide **7** (figures 13 et 14). La voie de synthèse la plus efficace pour synthétiser le **(2,1-a)-IF** est donc celle par son homologue dicétone **(2,1-a)-IF(=O)** (figures 13 et 14).

De nouvelles voies d'accès à toute une gamme de molécules ont été mises en place dans le cadre de cette thèse. Un des points clés de ce travail réside dans les approches rétrosynthétiques mises en place qui permettent à partir de dérivés communs de préparer des molécules aux structures et aux propriétés différentes.

3. Discussion sur la formation des dérivés (1,2-*b*) et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IF

Dans l'étude expérimentale de la réaction de cyclisation nous nous sommes intéressés aux conditions de réactions (nature du solvant, température, acide) et à la nature des substituants portés par les fluorènes (encombrement stérique). Ces résultats ont été corrélés à une modélisation par DFT (calculs réalisés par le Dr. Frédéric Barrière, UMR CNRS 6226, équipe MaCSE) sur trois exemples pour proposer une explication des ratio de formation des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF(R)₄-IFs.

3.1 Détermination des ratios de formation d'isomères par spectroscopie RMN ¹H

Afin d'obtenir des résultats cohérents et comparables, les protocoles d'expérience et la méthode utilisée pour déterminer les ratios de formation des deux isomères se sont avérés capitaux. Ainsi toutes les expériences ont été effectuées selon la même procédure: 10 mg de fluorénol dans 10 mL de solvant (sauf en cas d'insolubilité des produits de départ) sous atmosphère ambiante pendant une heure. Tous les solvants utilisés ont été distillés afin d'éliminer toute trace d'impuretés, en particulier d'éventuelles traces acides pouvant conduire à des cyclisations hors des conditions désirées. Pour les expériences à température différente de l'ambiante, les solutions ont été chauffées et agitées pendant 15 minutes à la température désirée avant l'ajout d'acide. Le brut de réaction, après évaporation du solvant, a ensuite été analysé directement par spectroscopie de RMN ¹H. La méthode de détermination des ratios de formations des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) est la suivante. En 2008 l'équipe a réussi à isoler pour la première fois un couple d'isomères de DSF-IF possédant des groupements *tertio*-butyles en position 2 et 7 des fluorènes. Ce couple d'isomères a été étudié par spectroscopies RMN 1D et 2D (COSY pour Correlation Spectroscopy, HMBC pour Heteronuclear Multiple Bond Correlation, HMQC pour Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) afin d'attribuer chaque proton et chaque carbone de la molécule. De la même façon cette étude a également été effectuée à la fin de mon stage de Master 2 dans l'équipe sur le couple **1c/2c** portant en position ortho, méta et para du cycle aromatique des groupements méthoxy. Il avait été démontré ainsi deux caractéristiques importantes :

- les protons des groupements indénofluorènes (H5-H9, figure 16) possèdent des déplacements chimiques très similaires quelque soit la substitution des positions 2 et 7 des fluorènes (*t*-Bu ou Ph(OMe)₃)

- l'ordre des déplacements chimiques des protons portés par les groupements fluorènes (H1-H4, figure 16) est le même quelque soit la substitution.

Cela a été ensuite parfaitement confirmé dans mes travaux de thèse.

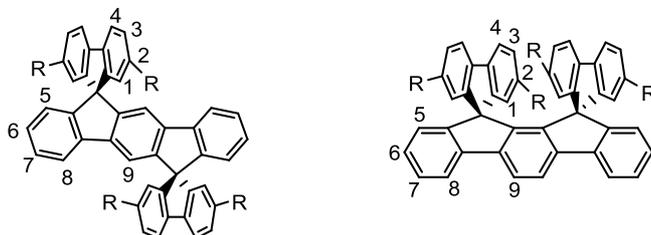


Figure 16 Numérotation utilisée pour l'attribution des signaux en spectroscopie de RMN ^1H des DSF-IFs

Cette étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence que les hydrogènes portés par les unités fluorènes ou l'unité indénofluorène pouvaient servir de sonde en RMN ^1H pour la détermination des ratios de formation des isomères de DSF-IFs. Le signal très caractéristique pour les isomères (2,1-*a*) est le singulet H9 (deux protons) porté par l'indénofluorène, qui est le plus déblindé de tous les signaux de tous les isomères (figures 16 et 17). Le signal le plus déblindé des isomères (1,2-*b*) est le doublet H4 (quatre protons) portés par les fluorènes (figures 16 et 17). Les signaux qui peuvent également être aisément comparés sont :

- pour les isomères (1,2-*b*), le doublet H3 (quatre protons) et le singulet H1 (quatre protons) portés par les fluorènes et le doublet H5 (deux protons) porté par l'indénofluorène (figures 16 et 17)
- pour les isomères (2,1-*a*), le doublet H8 (deux protons) et le doublet H5 (deux protons) portés par l'indénofluorène et le singulet H1 (quatre protons) porté par les fluorènes (figures 16 et 17).

Les autres signaux sont tous partiellement ou totalement superposés et leur intégration précise est donc quasi impossible.

Les spectres RMN ^1H des bruts réactionnels ont été ensuite comparés aux spectres RMN ^1H des DSF-IFs purs. L'attribution définitive des signaux a été confirmée par spectroscopie de RMN ^{13}C et par des études en spectroscopies de RMN 2D (Cosy, HMQC et HMBC).

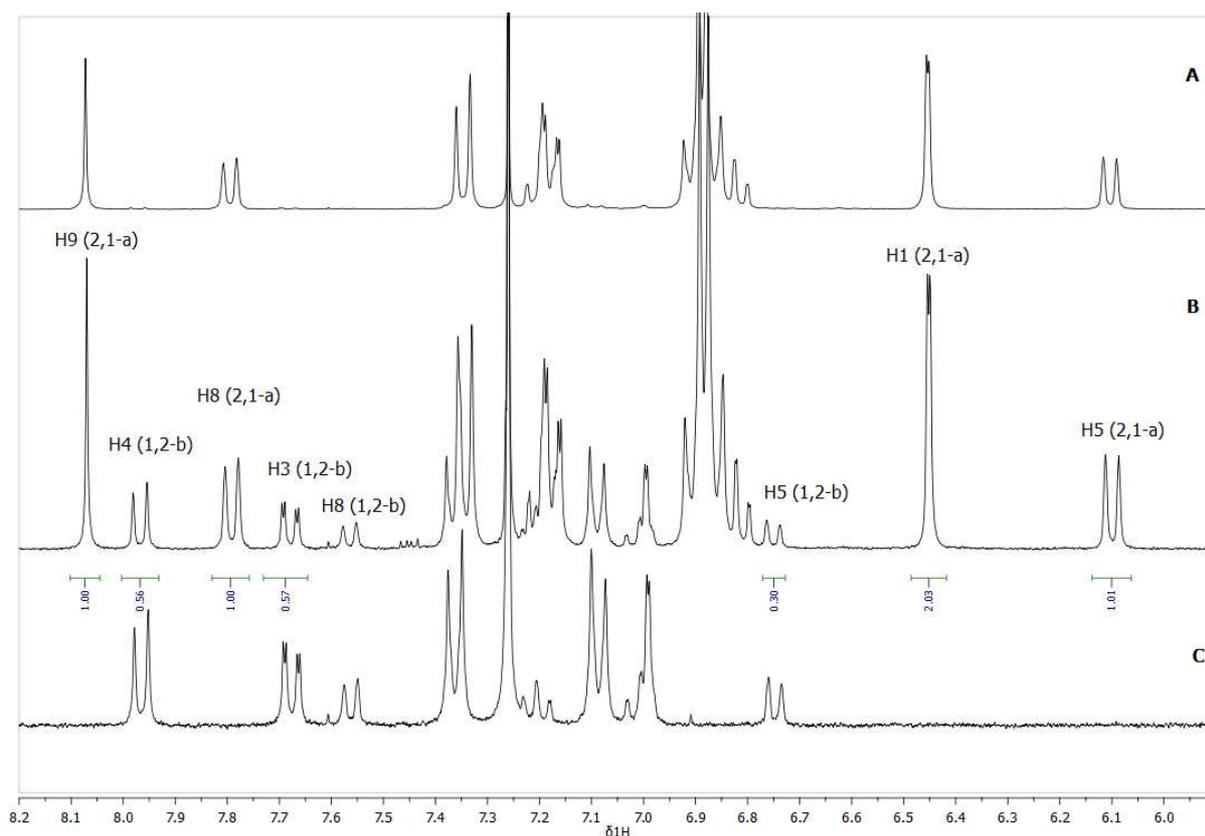


Figure 17 Spectre RMN ^1H (CDCl_3) d'un brut réactionnel de **DSF(4-nonylphenyl) $_4$ -IF f** (B) comparé à ceux des isomères purs **(2,1-a)** au-dessus (A) et **(1,2-b)** en-dessous (C) : mise en évidence des signaux caractéristiques utilisés pour la détermination des ratios de formation des isomères **(2,1-a)** et **(1,2-b)** des **DSF(R) $_4$ -IF**

3.2 Conditions de cyclisation

Les conditions de cyclisation sur lesquelles nous avons travaillé concernent la nature du solvant de réaction, la température et la nature de l'acide. De plus, une analyse détaillée de l'effet induit par l'encombrement stérique des dérivés fluorénols a été effectuée. Pour ceci, nous avons ajouté à cette étude les dérivés fluorénols non substitué ou substitués par des groupements éthyles ou des groupements *tertio*-butyles précédemment étudiés dans l'équipe.

Influence de l'acide

Les réactions de cyclisations électrophiles intramoléculaires en présence d'acide de Lewis sont des conditions douces et efficaces pour générer des dérivés de structure spiro.³¹ L'acide utilisé dans les réactions de cyclisation est principalement l'éthérate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) mais il nous est paru important de comparer les ratios de cyclisation dans le cas d'un acide de Brønsted comme H_2SO_4 (tableau 1).

| Solvant | Température | Acide | 1c/2c | 1d/2d |
|--------------------|-------------|-----------------------------------|--------|--------|
| CH ₃ CN | TA | BF ₃ .OEt ₂ | 75/25 | 73/27 |
| | | H ₂ SO ₄ | 72/28 | 72/28 |
| | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 78/22 | 74/26 |
| | | H ₂ SO ₄ | 76/24 | 72/28 |
| | | | | |
| DCM | TA | BF ₃ .OEt ₂ | 32 /68 | 40 /60 |
| | | H ₂ SO ₄ | 32 /68 | 41/59 |
| | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 38/62 | 44 /56 |
| | | H ₂ SO ₄ | 39/61 | 45/55 |

Tableau 1 Ratios de formation des isomères **1c/2c** et **1d/2d** avec deux acides différents (\pm 3%)

On constate que les résultats de cyclisation obtenus sont très proches avec moins de 3% d'écart entre les ratios de formation de **2/1** obtenus avec le BF₃.OEt₂ et le H₂SO₄. La nature de l'acide, Lewis versus Brønsted, ne semble donc pas avoir d'influence sur les ratios de formation des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF(R)₄-IFs. Les réactions de cyclisations impliquant ces deux types d'acides doivent donc posséder des mécanismes identiques.

Encombrement stérique des substituants portés par les fluorènes

Les différents DSF-IFs synthétisés dans ce travail sont substitués par des groupements phényles eux-mêmes substitués par différents groupements et sur différentes positions. La différence d'encombrement stérique induite par ces différents groupements a une influence importante sur les ratios de formation des isomères de géométrie **1** ou **2**. Pour des mêmes conditions de réactions (solvant, température) on constate que plus l'encombrement stérique induit par les substituants est important, plus les isomères de géométrie **2** sont favorisés (tableau 2). Ceci semble à priori contre-intuitif, l'agencement face-à-face des fluorènes dans les DSF-IFs de géométrie **2** étant plus contraint que dans les DSF-IFs de géométrie **1**. De plus, les calculs théoriques réalisés sur la stabilité des différents isomères montrent que les isomères de géométrie **1** sont toujours thermodynamiquement plus stables que les isomères **2** correspondants.

| | (H) ₄ | (Et) ₄ | (tBu) ₄ | (3,4,5-triMeOPh) ₄ | (4-FPh) ₄ | (4-tBuPh) ₄ | (4-nonylPh) ₄ | (3,5-di-tBuPh) ₄ |
|------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | a | | b | c | d | e | f | g |
| Ratio (2,1-a)/(1,2-b) | | | | | | | | |
| DCM TA | 1/99 | 7/93 | 26/74 | 32/68 | 44/56 | 61/39 | 64/36 | 100/0 |
| CH₃CN TA | 4/96 | 21/79 | 67/33 | 75/25 | 70/30 | 68/32 | 73/27 | 100/0 |

Tableau 2 Ratios de formation des isomères (1,2-b) et (2,1-a) selon la taille des substituants portés par les fluorènes ($\pm 3\%$)

Nature du solvant et température de réaction

Les caractéristiques d'un solvant pouvant influencer la réaction sont des paramètres complexes à définir. Une des caractéristiques majeures à considérer est la polarité. La notion de polarité peut être généralement définie comme la capacité de solvatisation des solutés par le solvant (pouvoir solubilisant). Cette capacité de solvatisation dépend de toutes les interactions intermoléculaires spécifiques ou non spécifiques entre le soluté (ionique ou neutre) et le solvant (à l'exception des interactions conduisant à une modification définitive du soluté).³⁴

Une classification de la polarité des solvants a été proposée par Dimroth et Reichardt selon leur pouvoir ionisant.³⁵⁻³⁶ Ce pouvoir ionisant est défini par le paramètre E_T^N basé sur l'énergie de transition de la dernière transition en absorption de la N-phénolate bêtaïne de pyridinium (tableau 3).

Une autre classification des solvants peut également être effectuée selon leurs constantes diélectriques ϵ et leurs moments dipolaires μ (tableau 3).³⁶

| Solvant | E_T^N | ϵ | μ |
|---------------------|---------|------------|-------|
| 1,2-dichlorobenzène | 0,225 | 9,9 | 2,27 |
| Dichlorométhane | 0,309 | 8,9 | 1,55 |
| Diméthylsulfoxyde | 0,444 | 46,7 | 3,9 |
| Acétonitrile | 0,460 | 37,5 | 3,45 |

Tableau 3 Paramètres de polarité de solvant E_T^N , ϵ et μ ³⁵⁻³⁶

Nous avons donc fait varier la nature du solvant et la température de la réaction afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les ratios de formation des isomères (tableau 4). Certaines tendances ont pu être mises en évidence concernant la nature des solvants, à savoir :

- Pour le DCM, le DMSO et le CH₃CN on observe une augmentation de la formation d'isomère de géométrie **2** selon l'ordre de polarité E^T_N (DCM < DMSO < CH₃CN).
- Le passage d'un solvant de faible constante diélectrique (DCM, 1,2-DCB) à un solvant de plus forte constante diélectrique (CH₃CN, DMSO) favorise la formation de l'isomère de géométrie **2**.
- Le passage d'un solvant de faible moment dipolaire (DCM, 1,2-DCB) à un solvant de plus fort moment dipolaire (CH₃CN, DMSO) favorise la formation de l'isomère de géométrie **2**.
- Pour la majorité des exemples, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la formation d'isomère de géométrie **2**. Dans le 1,2-dichlorobenzène, on observe le phénomène inverse, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la formation d'isomère de géométrie **1**. Cependant, le 1,2-dichlorobenzène apparaît dans ce travail comme un exemple particulier.

| | (H) ₄ a | (Et) ₄ | (t-Bu) ₄ b | (3,4,5-triMeOPh) ₄ c | (4-FPh) ₄ d | (4-t-BuPh) ₄ e | (4-nonylPh) ₄ f | (3,5-di-t-BuPh) ₄ g |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Ratio (2,1-a)/(1,2-b) | | | | | | | | |
| 1,2-DCB TA | 1/99 | - | 6/94 | 47/53 | 27/73 | 41/59 | 45/55 | 95/5 |
| 1,2-DCB 150°C | 1/99 | 4/96 | 4/96 | 20/80 | 25/75 | 35/65 | 20/80 | 60/40 |
| DCM TA | 1/99 | 7/93 | 26/74 | 32/68 | 40/60 | 56/44 | 62/38 | 100/0 |
| DCM reflux | 2/98 | 9/91 | 23/77 | 38/62 | 44/56 | 61/39 | 64/36 | 100/0 |
| DMSO 150°C | 6/94 | 27/73 | 35/65 | 75/25 | 65/35 | - | 73/27 | 100/0 |
| CH₃CN TA | 4/96 | 21/79 | 67/33 | 75/25 | 70/30 | 68/32 | 73/27 | 100/0 |
| CH₃CN reflux | 9/91 | 30/70 | 66/34 | 78/22 | 74/26 | 74/26 | 84/16 | 100/0 |

Tableau 4 Ratios de formation des isomères **(1,2-b)** et **(2,1-a)** selon la nature des solvants et la température de réaction (± 3%)

L'ensemble des cyclisations réalisées et les différentes conditions utilisées ont permis de mettre en évidence certaines tendances concernant les ratios de formation des deux isomères de géométrie **1** et **2** (tableaux 1, 2, 4). Cependant cette étude gagnerait à être approfondie, surtout au niveau des effets de solvants qui ne sont pas encore entièrement rationalisés (voir annexe tableau complet).

3.3 Modélisation de la réaction de cyclisation

Les résultats expérimentaux des ratios de formations des isomères de géométrie **1** et **2** des DSF-IFs ont été corrélés avec des modèles théoriques (réalisés par le Dr. Frédéric Barrière) sur les intermédiaires réactionnels pouvant se former au cours de la réaction de cyclisation. Les DSF-IFs les plus simples, soit les DSF(H)₄-IFs **a** et DSF(*t*-Bu)₄-IFs **b**, et le DSF-IF substitué par les groupements de plus grande taille, le DSF(3,5-di-*t*-BuPh)₄-IF **g**, ont été choisis comme modèle dans une première approche.

Le mécanisme de substitution électrophile aromatique (SEA ou SEAr) est un mécanisme classique en chimie organique. La première étape du mécanisme est une addition au cours de laquelle le composé électrophile E⁺ réagit avec un doublet électronique du cycle aromatique. Cette addition conduit à la formation d'un carbocation connu sous le nom d'intermédiaire de Wheland (ou complexe sigma, ion arénium).³⁷ Ce cation est instable, puisqu'il correspond à la fois à la présence d'une charge et à la perte d'aromaticité. Il est néanmoins stabilisé par mésomérie. Au cours de la deuxième étape, la perte d'un ion H⁺ et la récupération du doublet électronique qui était utilisé pour la liaison C-H permet alors au système de retrouver son aromaticité (schéma 4).³⁸

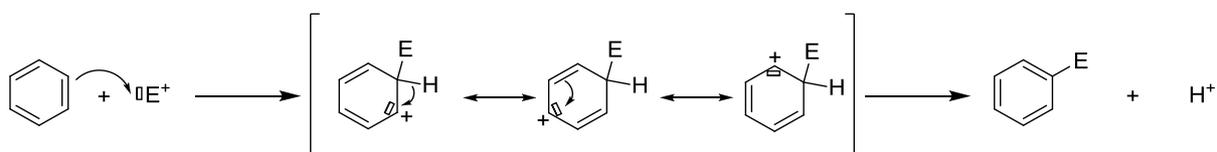


Schéma 4 Mécanisme de substitution électrophile aromatique³⁸

Dans le cas de notre étude, l'intermédiaire de Wheland considéré est celui obtenu après la deuxième cyclisation (schéma 5). Puisqu'à ce stade, la géométrie du composé final est déjà fixée, il a fallu remonter à un autre intermédiaire seulement monocyclisé pour pouvoir expliquer la formation des deux isomères de géométrie **1** et **2**. Nous nous sommes par conséquent intéressés à l'étude de la sélectivité de cette réaction et avons postulé, sur la base du mécanisme de substitution électrophile aromatique, différents intermédiaires pouvant expliquer la formation des deux isomères de DSF-IFs.

Les DSF-IFs de géométries **1** et **2** s'obtiennent par traitement acide (acide de Lewis ou de Brønsted) de l'intermédiaire difluorénol, par réaction de double cyclisation intramoléculaire rapide et quantitative (schéma 5).

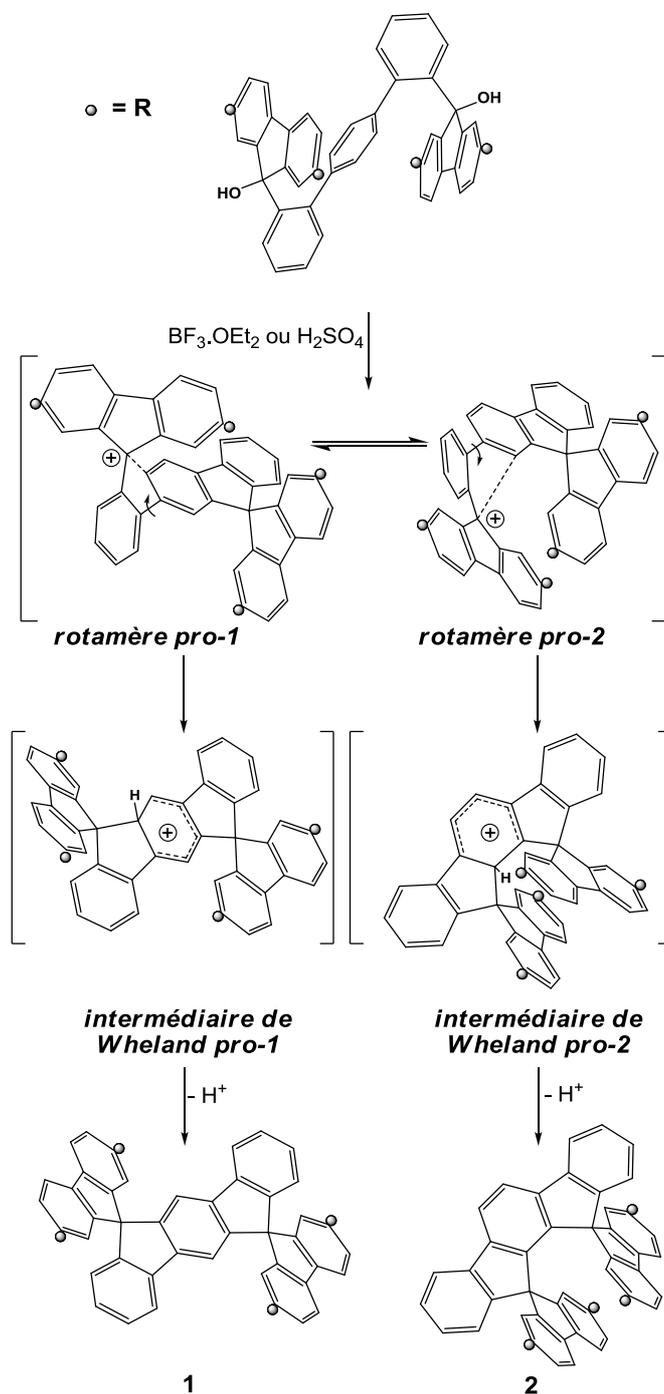


Schéma 5 Suite réactionnelle postulée pour la réaction de cyclisation du diol

Si on considère que la réaction se déroule de façon séquentielle (schéma 5), deux conformations sont alors possibles pour les carbocations monocyclisés formés, que nous avons appelés rotamère pro-1

ou rotamère pro-2 (schéma 5). La seconde cyclisation peut se réaliser sur deux positions différentes du fait de la rotation autour des liaisons du corps terphényle central : soit du même côté que la première cyclisation pour le rotamère pro-1, soit du côté opposé pour le rotamère pro-2. Après la seconde attaque électrophile aromatique, les deux rotamères pro-1 et pro-2 conduisent à deux intermédiaires de Wheland distincts Wheland pro-1 et pro-2 respectivement. La déprotonation de ces intermédiaires de Wheland conduit aux deux isomères de géométrie **1** et **2** (schéma 5).

L'intermédiaire clé postulé de cette séquence est donc le carbocation obtenu après la première cyclisation, soit dans la conformation pro-1 soit dans la conformation pro-2. Afin d'étudier en détail cette réaction, des calculs théoriques sur les stabilités des différents rotamères et des intermédiaires de Wheland ont été réalisés (par le Dr Frédéric Barrière). Cette étude peut être illustrée pour les composés portant les substituants hydrogène **a**, *tertio*-butyle **b** et 3,5-di-*tertio*-butylphényl **g**, que nous avons mis en relation avec les résultats expérimentaux. Dans le cas où le substituant est un atome d'hydrogène, la réaction de cyclisation dans le dichlorométhane à température ambiante conduit quasi exclusivement à la formation de l'isomère **1a**. La stabilité relative calculée pour les rotamères pro-1**a** et pro-2**a** substitués par des atomes d'hydrogène donnent une très faible stabilisation du rotamère pro-1**a** par rapport au rotamère pro-2**a** de 0,04 eV (schéma 6). Cette stabilisation est trop faible cependant pour expliquer à elle seule la sélectivité de formation de l'isomère **1a** par rapport à **2a**. Il faut également prendre en considération les niveaux d'énergie des rotamères pro-1**a** ou pro-2**a** par rapport aux intermédiaires de Wheland correspondants et surtout la barrière d'énergie à franchir pour atteindre les états de transitions # entre rotamères et des intermédiaires de Wheland. La différence de stabilité entre rotamères et intermédiaires de Wheland est de 0,17 eV pour les pro-1**a** tandis qu'elle est de 0,55 eV pour les pro-2**a**. De plus, la barrière d'énergie à franchir pour passer du rotamère pro-2**a** à l'intermédiaire de Wheland pro-2**a** est plus élevée (0,78 eV) que celle des équivalents pro-1**a** (0,53 eV) (schéma 6). L'ensemble de ces valeurs d'énergies calculées sont en accord avec la formation préférentielle observée du DSF-IF de géométrie **1a**. Ceci peut également être mis en rapport avec les tendances observées sur la nature du solvant et la température de réaction. En effet, les conditions qui favorisent la formation de l'isomère **2a** sont la plus forte polarité du solvant et la plus haute température (jusqu'à 9% d'isomère **2a** dans l'acétonitrile à reflux, voir tableau 4, page 67). La plus forte polarité du solvant conduit à la stabilisation des carbocations et facilite par la même l'interconversion entre les deux rotamères pro-1**a** ou pro-2**a**. La plus haute température permet de fournir de l'énergie au carbocation pour franchir la plus grande barrière énergétique du rotamère pro-2**a** à l'intermédiaire de Wheland pro-2**a** (schéma 6).

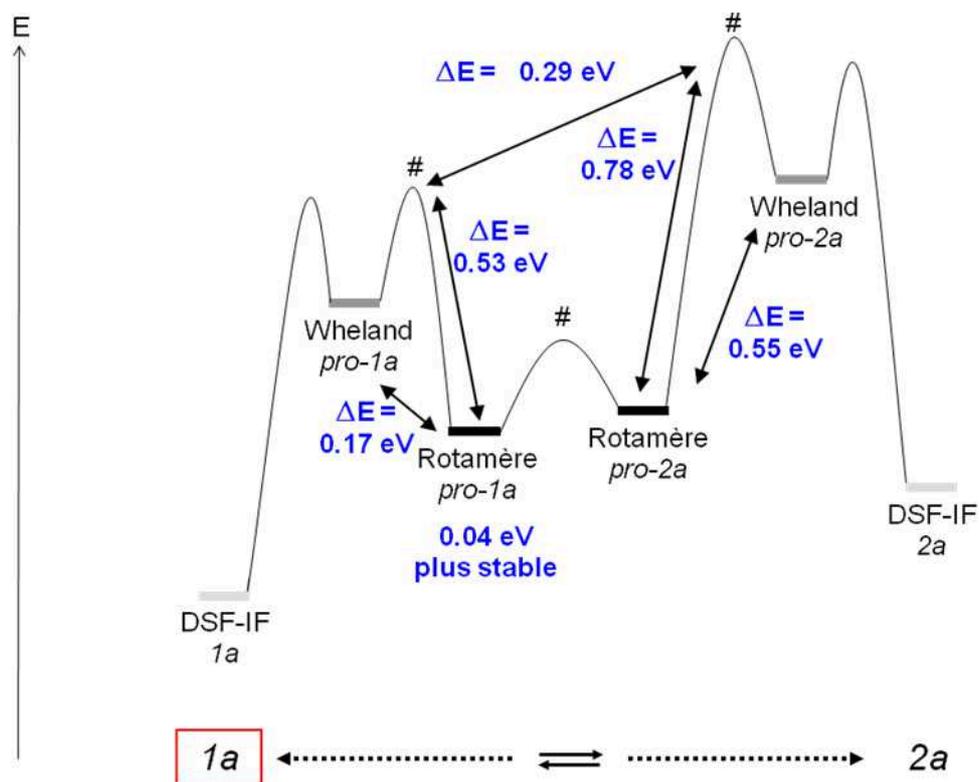


Schéma 6 Energies relatives des rotamères, états de transitions et intermédiaires de Wheland pro-1a et pro-2a des DSF-IFs **1a** et **2a**

Le troisième paramètre influençant les ratios de formation des isomères **2/1** concerne l'encombrement stérique induit par les substituants portés par les fluorènes. Les résultats expérimentaux ont montré deux phénomènes importants :

- plus les substituants étaient de grande taille, plus les isomères de géométrie **2**, pourtant moins stable thermodynamiquement, étaient formés
- La plus grande modulation des ratios de formation **1/2** était obtenue avec des substituants de taille moyenne **b-f**

Pour cela, les mêmes calculs que précédemment ont été réalisés pour les intermédiaires substitués par des groupements *tertio*-butyles, qui induisent un encombrement stérique plus important que les hydrogènes. Les calculs montrent cette fois une inversion du rotamère le plus stable par rapport au couple **1a/2a**, avec une légère stabilisation du rotamère pro-**2b** par rapport au rotamère pro-**1b** de 0.07 eV (schéma 8 page 73). Cette stabilisation est en accord avec l'augmentation de **2b** dans le ratio **2b/1b** par rapport au ratio **2a/1a**. Cependant, les changements les plus importants concernent les états de transitions entre rotamères et Wheland, l'état de transition # pro-**1b** est plus fortement

affecté par la taille des substituants que l'état de transition # pro-2b. Ceci peut être expliqué par la structure des états de transitions # pro-1a et # pro-2a (schéma 7).

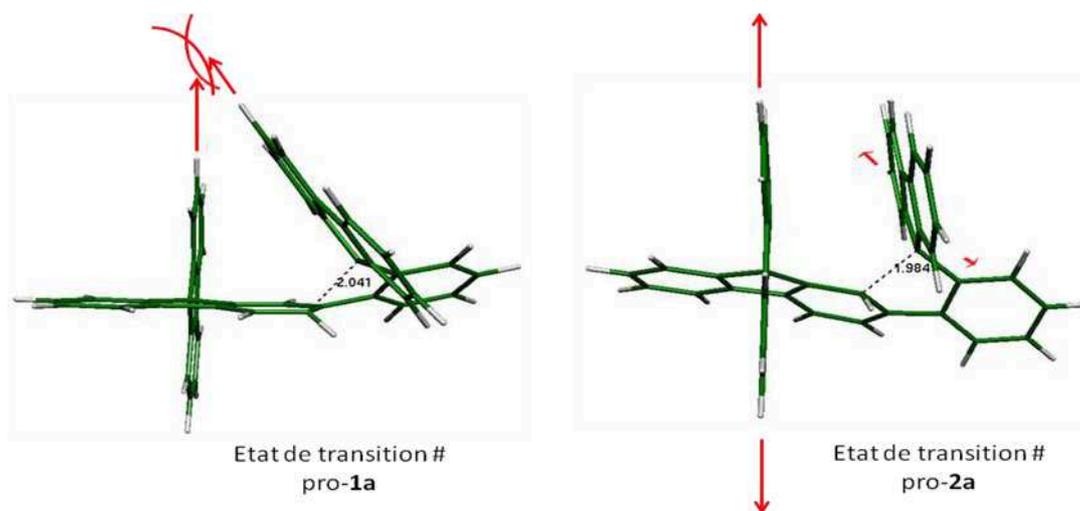


Schéma 7 Etats transitions # pro-1a et # pro-2a

L'état de transition # pro-1a est le seul état de transition # pro-1 à avoir pu être modélisé. L'agencement des unités fluorènes dans l'état de transition # pro-1a montre que d'éventuels substituants seraient très contraints, voire impossible à placer dans cette structure (schéma 7). Pour pouvoir placer des substituants plus volumineux qu'un atome d'hydrogène, l'état de transition ne peut pas avoir la même conformation que l'état de transition # pro-1a mais doit être soit tordu, soit entièrement différent. Au contraire, les états de transition # pro-2 sont tous modélisables. L'agencement des unités fluorènes dans l'état de transition # pro-2a montre que d'éventuels substituants se placeraient dans des plans différents et que par conséquent, il n'y aurait pas de contrainte stérique (schéma 7).

En l'absence de modèle, nous avons donc supposé que les états de transitions # pro-1 encombrés sont très haut en énergie.

Les calculs montrent que la différence d'énergie entre rotamère pro-2b et intermédiaire de Wheland pro-2b est beaucoup plus élevée que la différence d'énergie entre rotamère pro-1b et intermédiaire de Wheland pro-1b, 0,08 eV contre 0,61 eV (schéma 8). Cependant les différences entre les états de transition # pro-2b et pro-1b décrites ci-dessus semble indiquer un état de transition # pro-2b plus facile à atteindre que l'état de transition # pro-1b. Ainsi, ces différentes caractéristiques sont en compétition pour la formation préférentielle des deux isomères. L'effet de la température et de la

polarité du solvant dans ce cas sur la distribution des isomères sont donc plus important que pour le couple **1a/2a**, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (schéma 8, tableau 4).

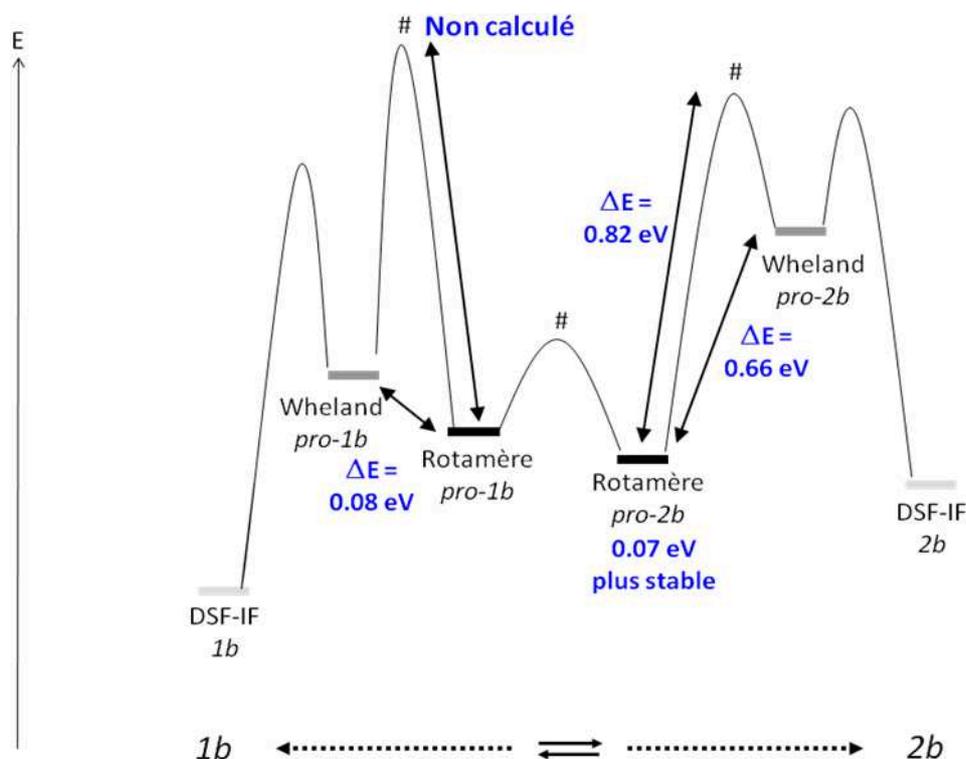


Schéma 8 Energies relatives des rotamères, états de transition et intermédiaires de Wheland pro-**1b** et pro-**2b** des DSF-IFs **1b** et **2b**

La géométrie **2** est favorisée par la taille des substituants portés par les fluorènes car le niveau d'énergie supposé de l'état de transition # pro-**1** augmente en fonction de l'encombrement induit par les substituants. Le troisième exemple choisi pour illustrer le mécanisme de formation des isomères **1** et **2** est donc celui des dérivés **g**, composés substitués par les groupements de plus grande taille de la série, les 3,5-di-*tertio*-butylphényles. Les calculs des rotamères et intermédiaires de Wheland des composés substitués par les groupements de plus grande taille de la série, les 3,5-di-*tertio*-butylphényles **g**, ont montré que le rotamère pro-**2g** est plus stable de 0,21 eV que le rotamère pro-**1g** (schéma 9). Les deux intermédiaires de Wheland pro-**1g** et pro-**2g** possèdent des niveaux d'énergie identiques, ce qui donne une différence d'énergie entre intermédiaire de Wheland pro-**1g** et rotamère pro-**1g** de 0,04 eV, et une différence d'énergie entre intermédiaire de Wheland pro-**2g** et rotamère pro-**2g** de 0,25 eV (schéma 9). Si on considère uniquement les niveaux d'énergies des différents rotamères et intermédiaires de Wheland, les deux isomères **1g** et **2g** devrait pouvoir se former lors de la réaction de cyclisation. Cependant les résultats expérimentaux ont montré qu'avec tous les solvants à part le 1,2-dichlorobenzène, uniquement l'isomère **2g** se formait (tableau 4, page

67). Ainsi avec un substituant de très grande taille induisant un encombrement stérique important, l'état de transition # pro-**1g** doit être très fortement déstabilisé et devient donc inaccessible. La barrière d'énergie à franchir serait dans ce cas trop grande et par conséquent uniquement l'isomère **2g** est formé.

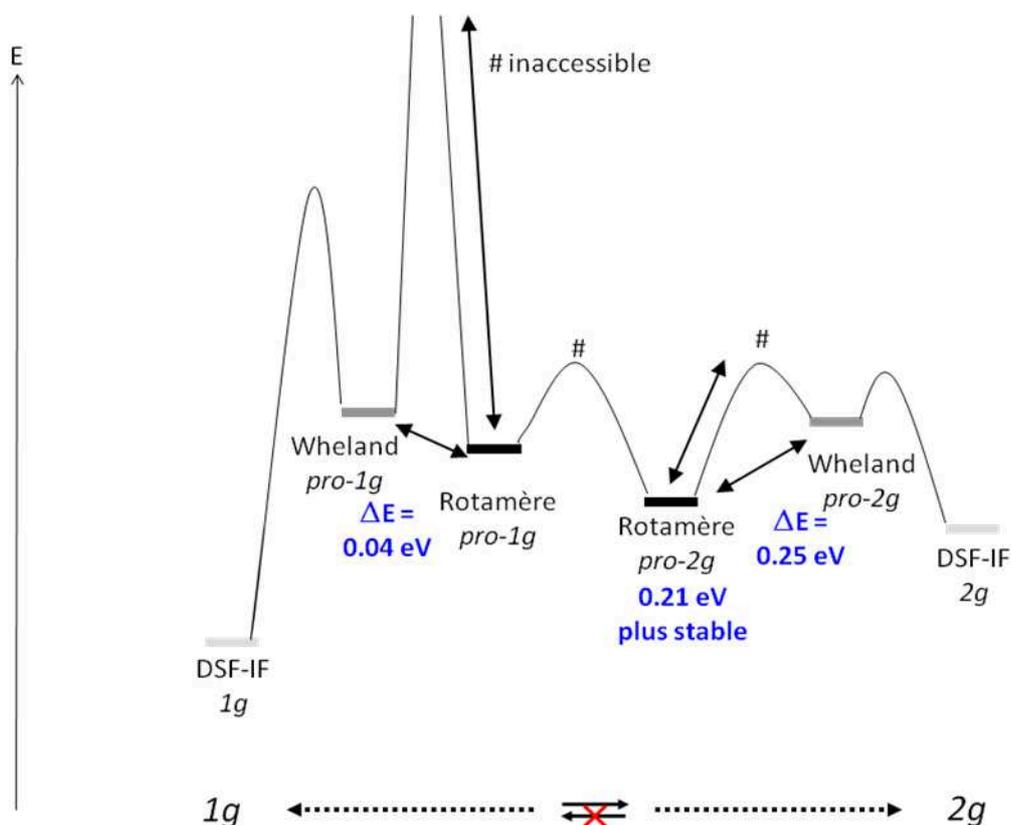


Schéma 9 Energies relatives des rotamères et intermédiaires de Wheland pro-**1g** et pro-**2g** des DSF-IFs **1g** et **2g**
 Les calculs sur les modèles **a**, **b** et **g** mis en relation avec les résultats expérimentaux ont permis de proposer une explication aux ratios de formations des isomères **2/1**. En particulier les intermédiaires carbocations semblent être les intermédiaires clés de la distribution des ratios. Au niveau expérimental, nous avons pu mettre en évidence les conditions permettant de favoriser un isomère par rapport à l'autre. Cette étude nécessite cependant d'être encore approfondie, en particulier les calculs des niveaux d'énergie des états de transitions.

4. Etude physico-chimiques des (1,2-*b*) et (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IFs et de leurs modèles

4.1 Revue bibliographique sur les interactions π entre systèmes aromatiques

Les interactions entre les systèmes aromatiques sont connues depuis des décennies. Elles contrôlent divers phénomènes tels que les interactions verticales entre les bases qui stabilisent la double structure en hélice de l'ADN, les intercalations de médicaments dans l'ADN, l'empilement des molécules aromatiques dans les cristaux, la structure tertiaire de protéines, les conformations préférentielles et les propriétés liantes des macrocycles aromatiques, les propriétés de complexation dans beaucoup de systèmes hôte-dopant et l'agrégation des porphyrines.³⁹

La connaissance de l'origine de ces interactions est importante pour comprendre les propriétés spectroscopiques (absorption et émission), la réactivité chimique (réaction redox) et la conductivité électronique de ces systèmes. Toutefois, ces interactions sont d'origines multiples. Elles peuvent être de nature covalente ou non covalente, elles peuvent exister dans les molécules neutres ou n'apparaître que dans les molécules chargées. Elles peuvent exister à l'état solide uniquement, uniquement en solution très concentrée ou enfin exister à l'état solide comme en solution.

Si l'on ne considère que les interactions non-covalentes entre deux molécules, plusieurs effets sont à prendre en compte : (a) les interactions de Van der Waals qui sont la somme des énergies de dispersion et de répulsion et qui définissent la forme spécifique de l'interaction ; (b) les interactions électrostatiques ; (c) l'énergie inductive qui est l'interaction entre la distribution de charge statique moléculaire d'une molécule et la distribution de charge induite de l'autre molécule ; (d) le transfert de charge qui est une stabilisation due à un mélange de l'état fondamental avec un état excité de charge séparée ; (e) la désolvatation : deux molécules qui forment un complexe en solution doivent se dé-solvater avant que la complexation n'ait lieu.⁴⁰

Vue la multiplicité de l'origine de ces interactions, nous nous limiterons, dans cette courte introduction bibliographique aux interactions intramoléculaires entre deux systèmes π aromatiques carbonés liés par un pont rigide ou par un pont relativement court. Dans ces exemples plus restreints, la géométrie de la molécule est imposée par la nature du lien entre les deux systèmes π et nous nous intéresserons plus précisément à l'influence de ces interactions sur les propriétés physicochimiques ainsi que sur la manière de mettre en évidence ces interactions. Cette limitation

aux molécules possédant un lien inter-aryle à pont rigide ou court a pour but de limiter les exemples à des molécules présentant deux unités aryles face à face et/ou en interactions à l'état fondamental qui apporteront un éclairage sur les propriétés des molécules étudiées dans cette thèse. En effet, le nombre de molécules à liens alkane ou silane et présentant des interactions aryle-aryle intramoléculaires est trop important pour pouvoir être pris en considération dans cette introduction. D'autre part, pour ces molécules, les propriétés physicochimique sont fortement dépendantes de la longueur du lien et de la nature des unités aryles et sont donc difficilement rationalisables. Enfin pour la plupart de ces molécules, les interactions intramoléculaires sont faibles du fait du positionnement orthogonal des deux unités aromatiques et correspondent préférentiellement à des interactions CH- π .⁴¹

Un des premiers exemples d'interactions diaryle décrits dans la littérature concerne des interactions intramoléculaires phényl-phényl dans les paracyclophanes préparés par l'équipe de Cram dans les années 1950/1955. Lors de l'étude des spectres d'absorption des paracyclophanes de classe I (schéma 10), l'allongement « anormal » de la bande d'absorption de certains cyclophanes courts ($n=m=2$ ou 3 et $n=2$ et $m=3$) vers de grandes longueurs d'onde a été attribué à des effets de résonance trans-annulaire entre des deux noyaux benzéniques face à face à l'état fondamental ou à l'état excité.⁴²

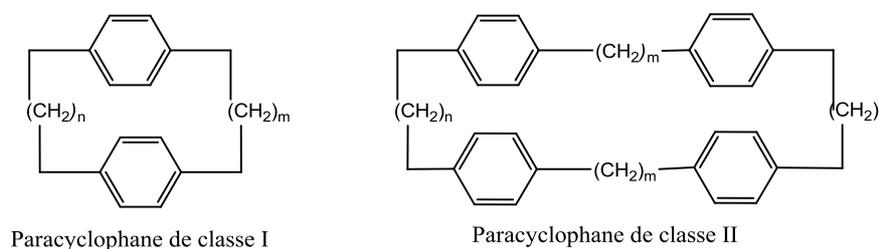


Schéma 10 Paracyclophanes étudiés par l'équipe de Cram⁴²⁻⁴³

Dans une étude plus étendue à des paracyclophanes multinoyaux de classe II (Schéma 10)⁴³ comparée à celle de macrocycles dissymétriques dans lesquelles il ne peut y avoir d'interactions entre deux noyaux benzéniques⁴⁴, l'équipe de Cram trouve une opportunité d'étudier certaine forme d'interaction électronique intramoléculaire sur les propriétés physiques et chimiques de ces molécules. En particulier, l'anormalité des spectres d'absorption des paracyclophanes de classe I de faible dimension est attribuée à la fois à des interactions électroniques entre deux noyaux benzéniques et à une distorsion des noyaux benzéniques de leur planarité.

Quelques dix années plus tard, les équipes de Hirayama⁴⁵ et de Yanari⁴⁶ mettent pour la première fois en évidence l'émission excimérique intramoléculaire de solutions de polystyrène. La fluorescence d'un excimère est caractérisée par des bandes d'émissions à plus haute longueur d'onde que celles du monomère correspondant et la perte de la structure vibronique.⁴⁷⁻⁴⁸ Pour aller plus loin dans cette étude, l'équipe de Hirayama étudie la fluorescence d'une série de diphényles et triphényles alcanes et en retire les premières règles liant la longueur des liens alcanes sur la possibilité d'interactions intramoléculaires à l'état excité (schéma 11).

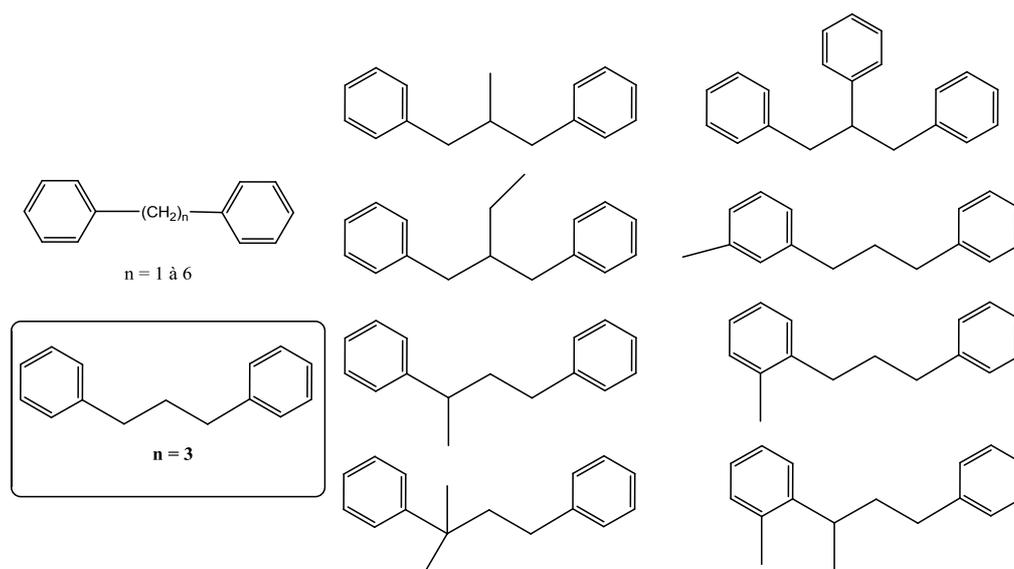


Schéma 11 Diphényl alcanes étudiés par l'équipe de Hirayama⁴⁵

De cette étude, l'équipe de Hirayama observe que des interactions intramoléculaires entre deux cycles benzéniques sont observables et s'accompagnent de l'émission d'excimères lorsque les deux noyaux phényles sont reliés par un pont propyle (règle du $n = 3$). L'explication donnée est que lorsque $n=3$, la configuration est de type « sandwich parallèle » avec un recouvrement des orbitales π des deux cycles. Lorsque n est plus grand, la configuration sandwich peut aussi exister mais les deux cycles sont plus éloignés l'un de l'autre et le recouvrement des électrons π des noyaux aromatiques est plus faible rendant inexistante l'interaction intramoléculaire entre des cycles aromatiques. Ces conclusions quant à la règle de $n=3$ entre deux unités aryles ont été vérifiées par l'équipe de Chandross pour des dinaphtylpropanes⁴⁹ et par l'équipe de Thistlethwaite pour des dipyrenylpropanes⁵⁰ avec des émissions à 420-425 nm pour les dinaphtylpropanes et à 490 nm pour le 1,3-bis(1-pyrenyl)propane. De façon étonnante, l'émission excimérique n'est pas observée dans le cas du dianthrénylethane alors qu'elle est importante dans le cas du dianthrénylethane.⁵¹

Des interactions intramoléculaires à travers l'espace ont aussi été mises en évidence dans le (Z)-2,2,5,5-tetraméthyl-3,4-diphénylhex-3-ène et l'effet de l'organisation spécifique des phényles face à face dans l'isomère cis a été mis en évidence par la présence d'une bande supplémentaire aux petites énergies dans le spectre photoélectronique du composé cis par rapport au composé trans (schéma 12).⁵²

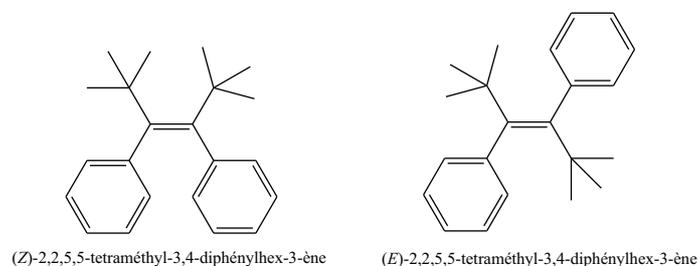


Schéma 12 Diphénylhexène étudiés par l'équipe de Gano⁵²

Les calculs théoriques des orbitales moléculaires des deux isomères décrivent une orbitale HOMO de l'isomère cis montrant des interactions entre les unités phényles face à face.

Une série de dérivés stilbéniques a été préparée et étudiée par l'équipe de Rathore en 1999 (schéma 13).⁵³

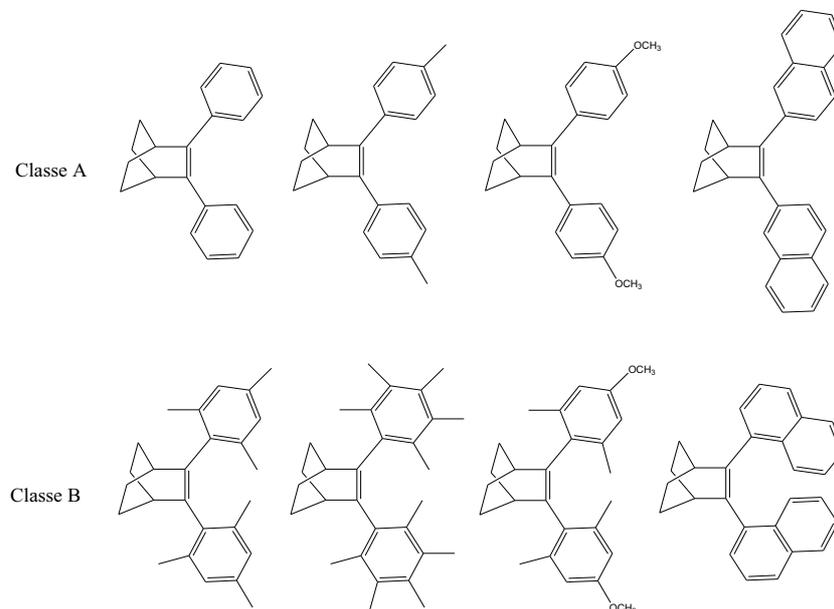


Schéma 13 Dérivés stilbéniques étudiés par l'équipe de Rathore en 1999⁵³

Deux classes de composés ont été étudiées : la classe A pour laquelle la rotation des phényles est libre de se faire et la classe B pour laquelle la rotation est empêchée par des groupements encombrants sur les phényles. Certains composés de la classe B ont pu être cristallisés et le

positionnement des unités phényles face à face a été mis en évidence à l'état solide par diffraction des rayons X, alors que pour les composés de classe A, les phényles se trouvent libres de tourner et leur positionnement l'un par rapport à l'autre peut être aussi bien face à face que perpendiculaires. Une étude des spectres d'absorption des radicaux-cations des deux séries de composés a été effectuée et les radicaux cations des composés de classe B présentent en plus des bandes d'absorption observées pour les composés de classe A, une bande d'absorption intense dans le proche infrarouge (1200-1400 nm). Cette bande intense provient d'interactions entre les deux noyaux aromatiques en position face à face, c'est la signature d'un radical-cation dimère.

Un exemple intéressant d'interaction aryle-aryle intramoléculaire est donné par l'étude de l'équipe de Lewis sur des diaryl-urée (schéma 14).⁵⁴

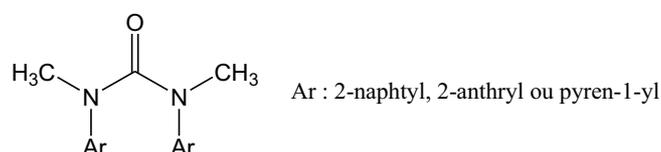


Schéma 14 Dérivés diarylurée étudiés par l'équipe de Lewis en 2002⁵⁴

Dans cette étude, les interactions aryle-aryle intramoléculaires sont mises en évidence par l'étude des spectres d'absorption et d'émission à température ambiante. La bande d'absorption de ces composés est plus large et plus décalée vers le bleu que celle des unités aryles « isolées » et les spectres de luminescence présentent tous une bande décalée vers le rouge et une forte diminution du rendement quantique de luminescence. L'émission observée à 480 nm pour le composé dipyrényl est en accord avec l'émission excimérique du 1,3-bis(1-pyrényl)propane (490 nm) observée par l'équipe de Thistlethwaite⁵⁰ (voir plus haut).

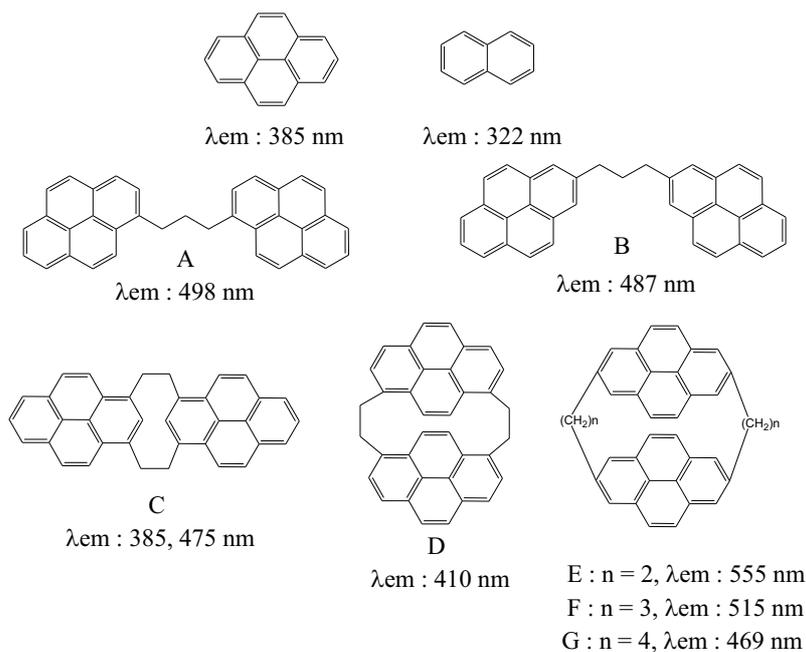


Schéma 15 Dérivés dipyrényl étudiés par l'équipe de Lewis en 2002⁵⁴

Prolongeant son étude sur l'émission des dipyrényl, l'équipe de Lewis étudie l'influence du lien interaryle sur la qualité de l'interaction et donc sur la valeur de la longueur d'onde d'émission de l'excimère (schéma 15). Elle montre que des systèmes dans lesquels les deux pyrénes sont forcés en position parallèles (E, F, G) et donc en forte interaction, l'émission excimérique est observée en solution à température ambiante. Pour les dipyrényls avec un faible recouvrement des deux pyrénes (C, D), c'est l'émission du monomère qui est observée à température ambiante. Enfin dans le cas des dipyrényls à lien flexibles (A, B), l'émission excimérique est observée en solution.

Une étude des interactions électroniques entre des unités biphényles a été mise en évidence par l'équipe de Tani en 1995, pour un biphénylophanes (Schéma 16).⁵⁵

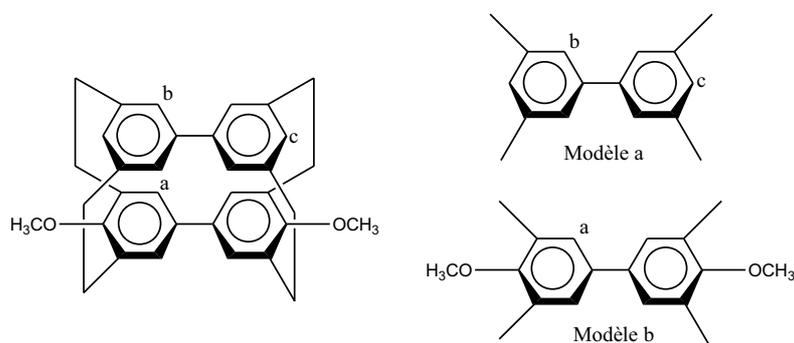


Schéma 16 Biphénylophanes étudiés par l'équipe de Tani⁵⁵

Pour ce composé dans lequel les deux unités phényles sont immobilisées face à face par quatre ponts éthane, le spectre d'absorption présente deux bandes à 274 nm et à 388 nm la seconde bande provenant de l'absorption des excimères. Dans cette étude, l'orientation parallèle des deux plans biphényles est mise en évidence par spectroscopie de RMN du proton qui montre un blindage des protons a, b et c par rapport aux déplacements chimiques de protons analogues dans les modèles a et b. Ce blindage est dû à l'effet du nuage électronique d'un biphényle sur l'autre biphényle en interaction. La mise en évidence de l'émission excimérique d'un biphényle a été faite par l'équipe de Iyoda⁵⁶ avec une molécule dont deux unités biphényles sont pontées par deux unités naphtyles (Schéma 17).

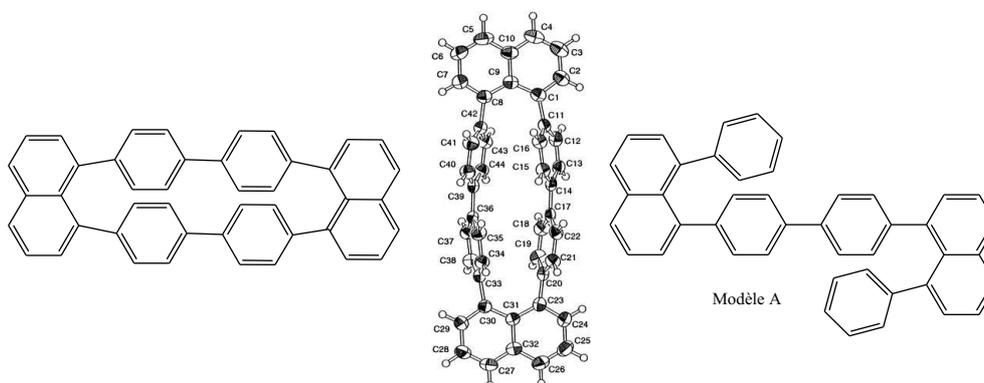


Schéma 17 Biphénylophanes étudiés par l'équipe de Iyoda ; structure RX de ce macrocycle et structure du composé modèle ouvert A

Les interactions entre les deux cycles biphényles ont été mises en évidence d'une part par la résolution de la structure RX de la molécule qui montre que les deux plans biphényles sont quasi parallèles et d'autre part par le spectre de fluorescence qui présente un déplacement de Stokes de 114 nm, un rendement de fluorescence plus faible (12%) comparé à celui du modèle ouvert A (41 %) et une bande d'émission à 427 nm décalée de 34 nm par rapport à l'émission du composé modèle A.

Des excimères intramoléculaires ont aussi été décrits pour des tétraaryles à cœur central biphényle (schéma 18). Dans ces composés cruciformes, les interactions aromatiques intramoléculaires ont été mises en évidence par spectroscopie RMN, par spectroscopie de fluorescence et par diffraction des rayons X.⁵⁷

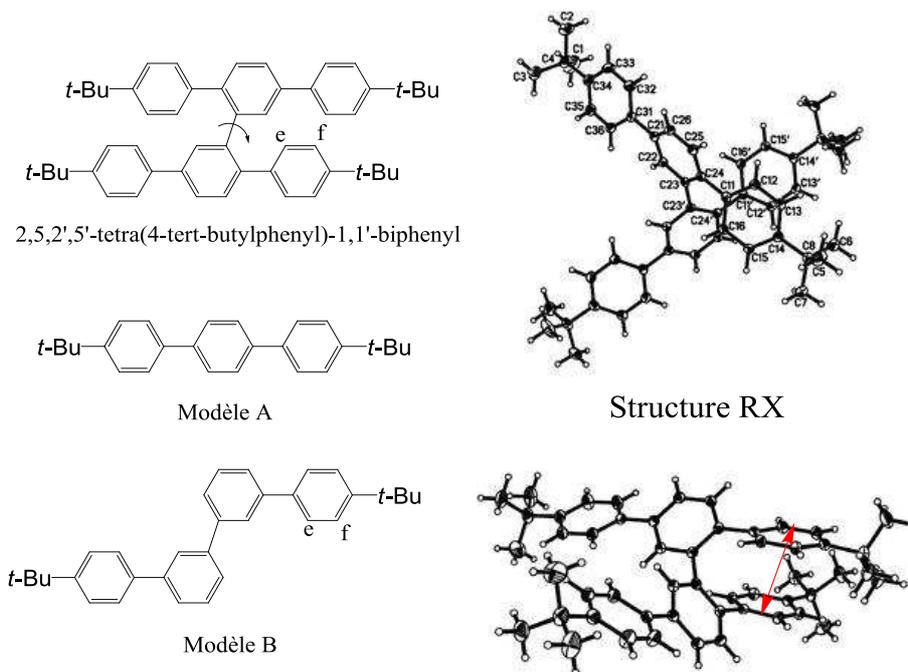


Schéma 18 Composé cruciforme étudié par l'équipe de Scherf ; structure RX de ce composé vu sous deux angles et structure des composés modèle A et B⁵⁷

La distance entre les deux unités phényles marquée par une flèche rouge sur la structure est de 3,16 Å. Cette distance est inférieure à 3,6 Å qui est la distance en dessous de laquelle, selon les critères de Janiak,^{40,58} on peut considérer les deux systèmes aromatiques en interaction. L'analyse par spectroscopie de RMN des protons montre un blindage des protons e et f dans le composé cruciforme par rapport aux protons analogue dans le modèle B. Ce blindage est du à un recouvrement des noyaux aromatiques. Enfin, alors que les spectres d'absorption en solution du composé cruciforme et du modèle terphényl A sont semblables, le spectre de fluorescence en solution du composé cruciforme présente une bande d'émission large avec un maximum à 394 nm et un large déplacement de Stokes alors que le spectre du modèle A est structuré avec un maximum à 352 nm et un déplacement de Stokes beaucoup plus faible. Toutes ces observations confirment des interactions intramoléculaires entre les unités phényles et donc l'émission de fluorescence de type excimérique dans le composé cruciforme.

Des interactions entre unités phényles ont aussi été mises en évidence dans des macrocycles [2+2] pyromellitique diimide (Schéma 19). Dans cette étude l'équipe de Shinmyozu montre que les interactions sont faibles et que l'émission provient à la fois des unités phényles libres et d'excimères de phényles en interaction.⁵⁹

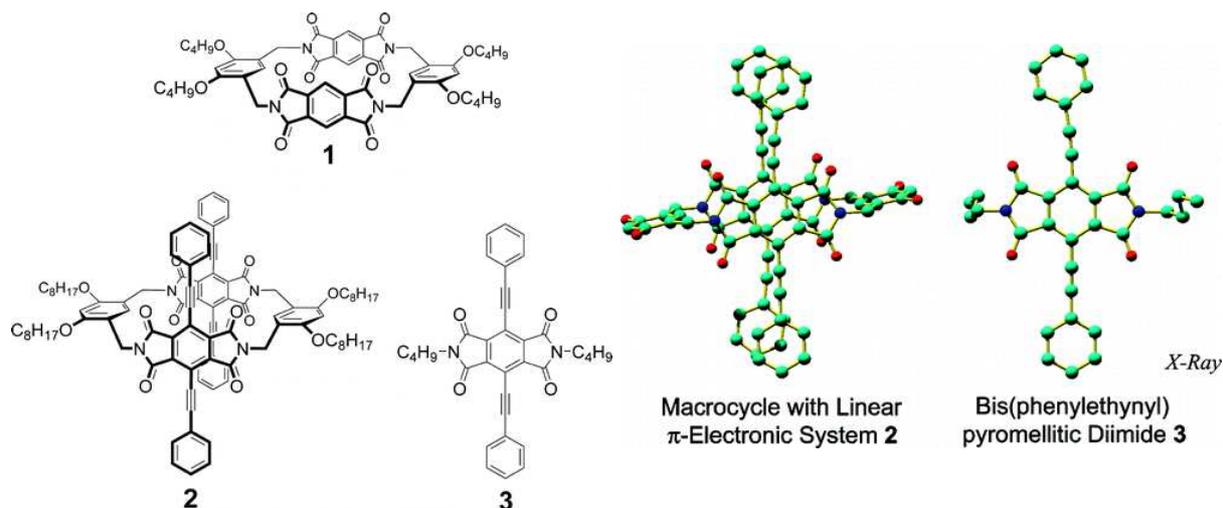


Schéma 19 Macrocycle 2 et composés modèles 1 et 3 étudiés par l'équipe de Shinmyozu; structure RX du macrocycle 2 et du composé modèle 3⁵⁹

Dans cette étude aucune interaction n'est mise en évidence lors de l'étude structurale puisque les distances entre unités phényles les plus faibles observées sont de 3,77 Å. Les spectres d'absorption des composés 2 et 3 sont semblables. Par contre, les spectres de fluorescences enregistrés dans le chloroforme ou dans le toluène montre que le composé 2 émet vers 460 nm, dans la zone d'émission du composé 3 mais présente une seconde émission vers 580/590 nm. Le rendement de fluorescence du composé 2 est beaucoup plus faible que celle du composé 3. L'émission à forte longueur d'onde du composé 2 a été attribuée à une émission d'excimères du fait d'interaction intramoléculaire des groupes phénylacétylènes.

Des phénomènes singuliers d'interactions aromatiques intramoléculaires ont été observés dans des molécules pouvant exister sous différents conformères en solution. Une molécule rigide de type « charnière » a été préparée par l'équipe de Sankararaman dans laquelle quatre unités pyrényles sont en interaction deux à deux (Schéma 20).⁶⁰ Ces interactions sont mises en évidence par spectroscopie RMN et de fluorescence.

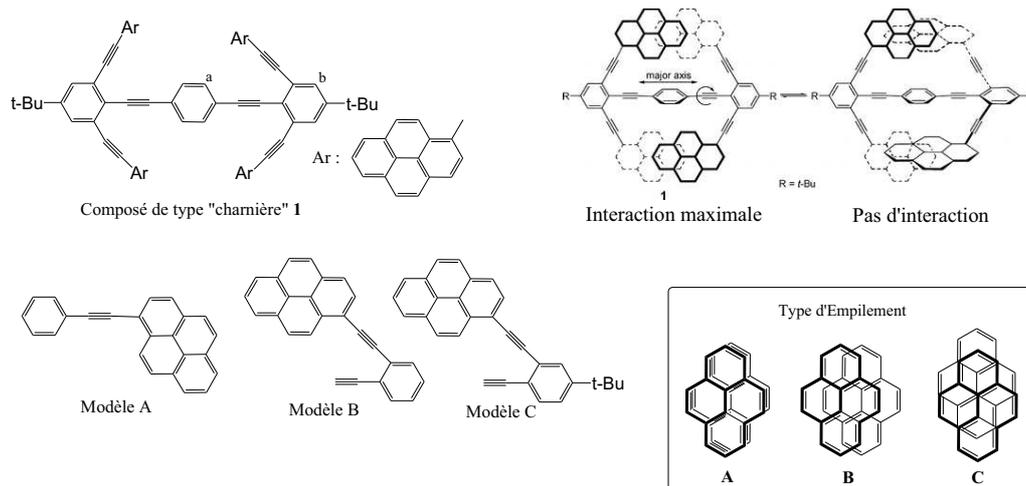


Schéma 20 Molécule rigide de type « charnière » **1** et composés modèles A, B, C étudiés par l'équipe de Sankararaman en 2007. Trois différents types d'empilement⁶⁰

Une grande différence est observée entre les spectres RMN du proton du composé **1** et des deux modèles A et B. En effet, les signaux des protons aromatiques des 4 unités pyrényles sont très bien résolus et apparaissent dans un seul jeu de signaux. Ceci montre que l'environnement chimique des protons des quatre unités pyrène est le même et est dû à l'empilement des unités pyrènes. Lorsque les spectres RMN sont enregistrés à différentes températures comprises entre la température ambiante et 135°C, les auteurs observent une modification des spectres RMN et principalement les protons des pyrènes sont graduellement déblindés montrant la disparition progressive de l'interaction pyrène-pyrène et le passage de la forme avec interaction maximale à la forme sans interaction. (Voir schéma 20). En conclusion de cette étude RMN on peut dire que la macromolécule **1** existe sous la forme de gauche avec un maximum d'interaction entre les unités pyrènes à basse température et à température ambiante. Cette conformation est stabilisée par les interactions entre les unités pyrène. A plus haute température, une rotation est possible le long de l'axe principal de la molécule ainsi que sur les 4 axes phényle-éthynyle-pyrène ce qui entraîne la suppression des interactions pyrène-pyrène et le changement de conformation. Le spectre d'absorption UV/visible du composé « charnière **1** » présente les mêmes bandes que le spectre du composé modèle C, avec une structure un peu plus large et un décalage bathochrome de 14 nm des bandes. L'intensité de bandes et donc le coefficient d'extinction molaire de **1** étant quatre fois plus intenses que pour le modèle C. Le spectre d'émission du composé modèle C présente une structure vibrationnelle fine avec des maxima à 400 et 421 nm dans le cyclohexane. Ces longueurs d'onde sont en accord avec l'émission du pyrène (380 nm). Le composé « charnière **1** » présente un spectre d'émission non résolu avec un maximum à 460 nm dans le dichlorométhane et à 485 nm dans le cyclohexane. Ces longueurs d'onde sont en accord avec la longueur d'onde d'émission d'un excimère du pyrène (480 nm). Le

déplacement de Stokes de 55-77 nm est observé. Ce déplacement est un peu plus faible que celui observé dans le cas de l'émission d'un excimère du pyrène pur ce qui peut s'expliquer par la nature de l'empilement entre les unités pyrènes (voir encart schéma 20). Dans le cas du pyrène, l'empilement peut être du type A alors que dans le cas du composé « charnière **1** » il sera plutôt de type C avec des interactions moins fortes entre les deux unités pyrènes.

La même équipe a aussi mis en évidence des interactions aromatiques intramoléculaires dans d'autres molécules de type charnières. Les nouvelles charnières sont des phényles pontés par un groupement diacétylène et les unités pendantes sont des pyrènes : composé **2** ou des triphénylènes : composé **3** (Schéma 21).⁶¹⁻⁶²

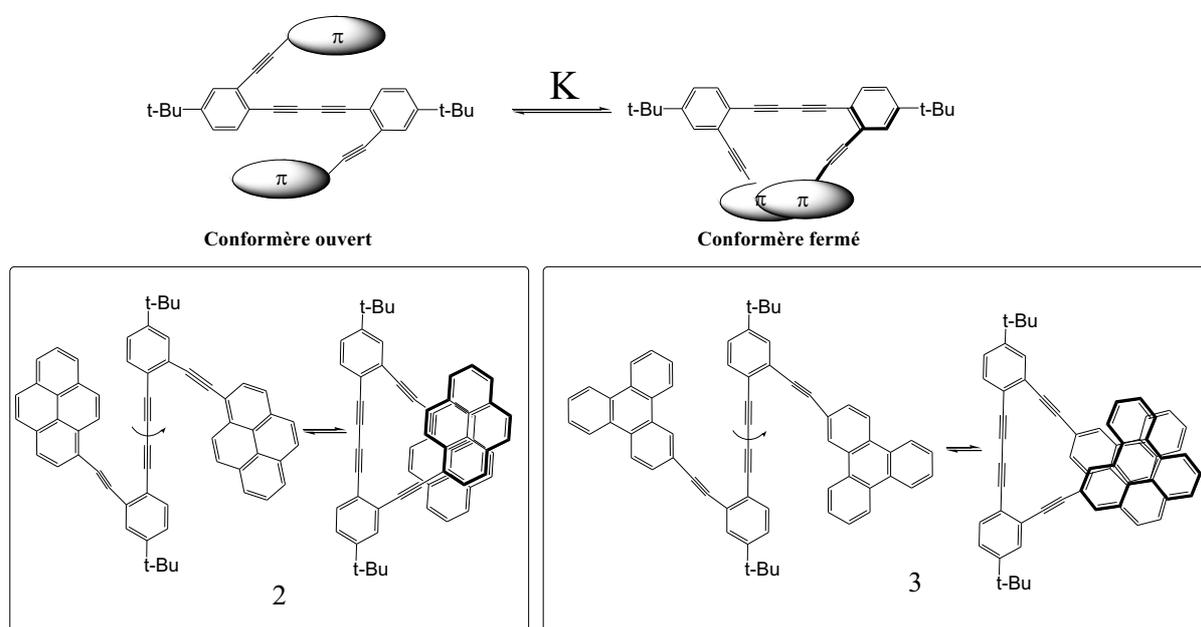


Schéma 21 Molécule rigide de type « charnière » **2** et **3** étudiés par l'équipe de Sankararaman en 2008 et 2010⁶¹⁻⁶²

La molécule **2** a été cristallisée dans l'hexane et montre deux modes de cristallisation de forme ouverte ou fermée. Dans la forme fermée, des interactions intramoléculaires entre les unités pyrènes sont mises en évidence. Les bandes d'absorption du composé **2** sont plus larges et décalées vers les plus grandes longueurs d'onde comparées au spectre d'absorption du composé modèle B du schéma 20. L'effet est encore plus important si l'on compare les spectres d'émission de la molécule **2** et du modèle B. Ce dernier présente un spectre d'émission avec une structure fine des bandes et des maxima à 401, 423 et 445 nm. Dans le cas du composé **2**, le spectre de fluorescence est large et sans structure avec un maximum d'émission à 483 nm dans le cyclohexane. Là encore, l'émission est caractéristique d'une émission d'excimère du pyrène.

Un résultat intéressant a été obtenu avec la molécule **3** (schéma 21) pour laquelle l'interaction entre les groupes triphénylènes a été mise en évidence par spectroscopie RMN. Les signaux des protons des cycles triphénylènes de la molécule **3** apparaissent mieux résolus et les protons sont plus blindés que les protons analogues de modèles où les interactions ne peuvent pas exister. Le blindage des protons est attribué à des interactions intramoléculaires entre deux unités triphénylènes se manifestant par un effet de courant de cycle (« ring current effect »). Cette interaction a aussi été mise en évidence par les spectres d'absorption et d'émission de la molécule. Concernant le spectre d'absorption de **3**, comparé à un composé modèle sans interaction triphénylène possible, une bande d'absorption supplémentaire large est observée à grande longueur d'onde et attribuée aux interactions intramoléculaire π - π provenant de la forme fermée du composé **3**. Le spectre de fluorescence de **3** dans le cyclohexane montre deux bandes d'émission à 411 et 438 nm, à l'état solide une seule bande est observée à 443 nm. La bande observée à 438 nm en solution est de nature excimérique et correspond probablement à un empilement décalé des triphénylènes puisque des excimères de triphénylène à empilement éclipsé ont été mis en évidence dans des gels organiques à 525 nm.⁶³

L'équipe de Rathore, qui avait déjà étudié les effets d'empilements intramoléculaires pour des dérivés de type stilbènes en 1999, a également préparé différents dérivés de type polyfluorènes contenant de deux à quatre unités 9,9-diméthylfluorène (schéma 22). Les effets de l'empilement de plusieurs unités fluorènes ont été étudiés par spectroscopie RMN, voltammétrie cyclique en solution et spectrométrie photoélectronique des rayons X en phase gazeuse (XPS).

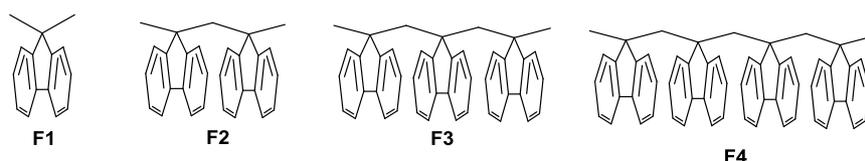


Schéma 22 Polyfluorènes contenant deux à quatre unités (F2-F4) 9,9-diméthylfluorène (F1) étudiés par l'équipe de Rathore⁶⁴

L'arrangement cofacial des unités fluorènes conduit en spectroscopie RMN ^1H à un blindage des protons des fluorènes. Le blindage de ces protons est attribué aux cônes de blindage anisotropes dus aux courants de cycle des fluorènes. Cet effet est particulièrement bien mis en évidence pour les protons des unités fluorènes centraux des dérivés **F3** et **F4** subissant les effets de deux fluorènes environnant. L'effet de l'empilement des unités fluorènes sur les propriétés redox a été étudié par voltammétrie cyclique et par XPS. Les potentiels d'oxydations diminuent avec l'augmentation du nombre d'unités fluorènes, soit 1,42 V pour **F2**, 1,25 V pour **F3** et 1,14V pour **F4**. Ces potentiels sont

moins anodiques que pour le 9,9-diméthylfluorène **F1** seul (1,74 V). Cette tendance des potentiels électrochimiques est aussi observée pour les potentiels d'ionisation déterminés par XPS, soit 7,85 eV pour **F1**, 7,52 eV pour **F2**, 7,33 eV pour **F3** et 7,28 eV pour **F4**.

Les différents exemples de la littérature cités ci-dessus ont montré les outils de caractérisations possibles pour la détermination des interactions π - π intramoléculaires. A l'état fondamental, ces interactions peuvent être mise en évidence par diffraction des rayons X, électrochimie, spectroscopie RMN ^1H , spectroscopie d'absorption UV-visible et spectrométrie photoélectronique des rayons X. A l'état excité, ces interactions peuvent être mises en évidence par spectroscopie d'émission de fluorescence (tableau 5).

| Méthode de caractérisation | Interaction π - π intramoléculaire |
|---------------------------------------|--|
| Diffraction des rayons X | Force des interactions quantifiées selon trois paramètres : Distance centroïde-centroïde Déplacements latéraux Déplacements verticaux |
| Spectroscopie RMN ^1H | Blindage des protons du aux effets magnétiques induits par les courants de cycles dans les cycles aromatiques |
| Electrochimie | Potentiels d'oxydations moins anodiques |
| Spectrométrie photoélectronique XPS | Diminution des potentiels d'ionisation |
| Spectroscopie d'absorption UV-visible | Elargissement de la dernière transition électronique |
| Spectroscopie d'émission | Emission excimérique, large et non structurée, décalée vers le rouge |

Tableau 5 Méthodes de caractérisation des interactions π - π intramoléculaires

Les deux familles d'isomères des DSF(R)₄-IFs possèdent des géométries bien distinctes et donc des propriétés physico-chimiques toutes différentes. Ces propriétés ont été étudiées par spectroscopies RMN (multinoyaux, 1D et 2D), par électrochimie, diffractions de rayons X, spectroscopies UV et de fluorescence en solution et à l'état solide. Puis nous avons comparé les différentes familles d'isomères entre elles et avec leurs modèles. En particulier les interactions entre unités « aryle-fluorène-aryle » sont analysées en détail. Pour une comparaison complète des propriétés physico-chimiques, plusieurs molécules synthétisés et caractérisées précédemment dans l'équipe ont été ajoutées à cette étude, à savoir le 9,9'-spirobifluorène (**SBF**), le **(1,2-b)-IF**, le **(1,2-b)-DSF-IF**, les isomères **(1,2-b)** et **(2,1-a)-DSF(Et)₄-IF** et les isomères **(1,2-b)** et **(2,1-a)-DSF(t-Bu)₄-IF**.

4.2 Analyse par spectroscopie RMN

Les différents composés ont été analysés par plusieurs techniques de spectroscopie RMN, ^1H , ^{13}C et RMN en 2 dimensions HMBC, HMQC et $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY, pour pouvoir attribuer avec précision les signaux obtenus aux atomes des molécules. La numérotation des atomes est donnée dans la figure 18.

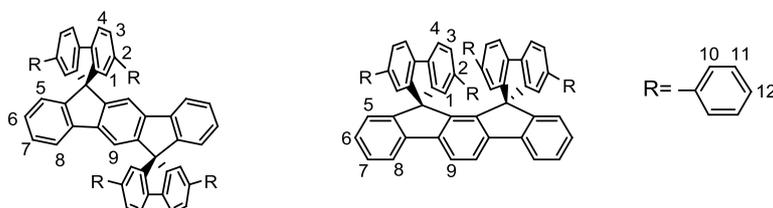


Figure 18 Numérotation utilisée pour l'attribution des protons en RMN ^1H des DSF(R)₄-IFs

La RMN ^1H en solution permet d'évaluer l'intensité des interactions π - π à l'état fondamental. Dans le benzène (et les composés aromatiques en général) les électrons π sont délocalisés de façon circulaire sur l'ensemble du cycle aromatique. Cette délocalisation cyclique, en présence d'un champ magnétique B_0 , génère un courant électrique appelé courant de cycle. Ce courant de cycle induit un champ magnétique qui est diamagnétique ($B_{\text{diamagnétique}}$ opposé à B_0) au centre du cycle et paramagnétique ($B_{\text{paramagnétique}}$ parallèle à B_0) à l'extérieur du cycle (figure 19). Ces effets magnétiques différents selon la direction dans l'espace autour du nuage électronique π sont définies comme étant anisotropes (par opposition à isotrope = mêmes effets magnétiques dans toutes les directions de l'espace). La résonance nucléaire d'un proton situé au-dessus ou en-dessous du plan du benzène se produit donc à champ plus faible ($B_0 - B_{\text{diamagnétique}}$), et ce proton est blindé. A l'inverse, la résonance d'un proton situé à l'extérieur du noyau benzénique se produit à champ plus fort ($B_0 + B_{\text{paramagnétique}}$), et ce proton est déblindé (figure 19).⁶⁵

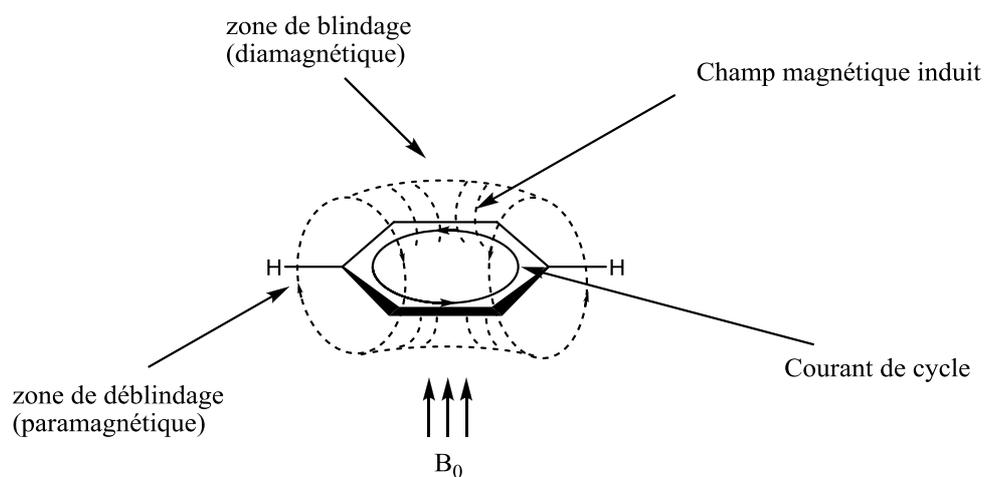


Figure 19 Zones de blindage et déblindage dues au champ magnétique induit par le courant de cycle aromatique

Dans le cas particulier des interactions intramoléculaires entre systèmes π , les protons portés par un cycle aromatique subissent l'influence des champs magnétiques induits par un autre cycle aromatique voisin. Ces protons peuvent être situés dans la zone de blindage diamagnétique de l'autre cycle aromatique et sont donc blindés par rapport à leur homologue monomère. Des interactions entre systèmes π accompagnées de blindage des signaux de RMN ^1H ont déjà été observées dans nombreux exemples de dérivés comme des acridylnaphtalènes,⁶⁶ des paracyclophanes,⁶⁷ des dérivés de polyfluorènes^{64,68} ou des composés de type tétrapyrényles (voir partie bibliographique).⁶⁰

Etude des déplacements chimiques des protons des corps indénofluorènes

La première partie de l'étude se concentre sur les protons portés par le corps central indénofluorène, soit les protons H5 à H9. Les différents DSF-IFs sont comparés à leur partie respective IF de géométrie (1,2-*b*) ou (2,1-*a*) puis les isomères des DSF-IFs sont comparés entre eux (tableau 6). Cette étude avait été débutée par le Dr Cyril Poriel en 2008 et a été poursuivie pendant mes travaux de thèses. Ainsi, l'assignation complète des hydrogènes pour huit couples d'isomères a été effectuée.

| | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 |
|--------------------------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| (1,2-<i>b</i>)-IF^b | 7,57 | 7,30 | 7,39 | 7,83 | 7,97 |
| (2,1-<i>a</i>)-IF^b | 7,60 | 7,31 | 7,39 | 7,83 | 7,83 |
| 1a^a | 6,64 | 7,03 | 7,23 | 7,54 | 7,18 ^c |
| 1b^a | 6,65 | 7,02 | 7,26 | 7,60 | 7,21 |
| 1c^b | 6,76 | 7,08 | 7,26 ^c | 7,60 | 7,26 ^c |
| 1d^a | 6,77 | 7,04 ^c | 7,24 ^c | 7,57 | 7,26 |
| 1e^a | 6,73 | 7,01 | 7,20 ^c | 7,55 | 7,24 ^c |
| 1f^a | 6,75 | 7,01 ^c | 7,21 | 7,56 | 7,28 |
| 1g^b | 6,80 | 7,09 | 7,28 ^c | 7,61 ^c | 7,24 ^c |
| 2a^b | 6,05 | 6,90 | 7,20 | 7,85 | 8,12 |
| 2b^b | 5,87 | 6,81 | 7,2 | 7,81 | 8,08 |
| 2c^b | 6,02 | 6,86 | 7,22 ^c | 7,83 | 8,15 |
| 2d^a | 6,10 | 6,85 | 7,23 ^c | 7,82 | 8,12 |

| | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 |
|---|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|
| 2e^b | 6,07 | 6,85 | 7,20 ^c | 7,82 | 8,11 |
| 2f^a | 6,10 | 6,85 | 7,23 ^c | 7,82 | 8,12 |
| 2g^b | 6,10 | 6,86 ^c | 7,21 ^c | 7,84 | 8,15 |
| $\delta_{(1,2-b)\text{-IF}} - \delta_{(2,1-a)\text{-IF}}$ | -0,03 | -0,01 | 0 | 0 | 0,14 |
| $\delta_{1a} - \delta_{2a}$ | 0,59 | 0,13 | 0,03 | -0,31 | -0,94 |
| $\delta_{1b} - \delta_{2b}$ | 0,78 | 0,21 | 0,06 | -0,21 | -0,87 |
| $\delta_{1c} - \delta_{2c}$ | 0,74 | 0,22 | 0,04 | -0,23 | -0,89 |
| $\delta_{1d} - \delta_{2d}$ | 0,67 | 0,19 | 0,01 | -0,25 | -0,86 |
| $\delta_{1e} - \delta_{2e}$ | 0,66 | 0,16 | 0 | -0,27 | -0,87 |
| $\delta_{1f} - \delta_{2f}$ | 0,65 | 0,16 | -0,02 | -0,26 | -0,84 |
| $\delta_{1g} - \delta_{2g}$ | 0,7 | 0,23 | 0,07 | -0,23 | -0,91 |

Tableau 6 Déplacements chimiques (δ H ppm) et différence de déplacement chimique $\delta_{1} - \delta_{2}$ des protons H5 à H9 des **(1,2-*b*)-DSF(R)₄-IFs**, **(2,1-*a*)-DSF(R)₄-IFs**, **(1,2-*b*)-IF** et **(2,1-*a*)-IF**
a. dans CDCl₃, b. dans CD₂Cl₂, c. recouvrement partiel avec un autre signal

On peut dans un premier temps noter que les déplacements chimiques des protons des deux isomères d'indénofluorène **(1,2-*b*-IF)** et **(2,1-*a*-IF)** sont quasiment identiques. Les deux isomères de position de l'indénofluorène possèdent donc des spectres RMN très similaires attribuables aux structures très voisines de ces deux molécules. La différence de substitution du cycle phényl central n'influence quasiment pas la résonance des hydrogènes. La plus grande différence se situe au niveau du proton H9 à 7,97 ppm pour l'isomère **(1,2-*b*-IF)** contre 7,83 ppm pour l'isomère **(2,1-*a*-IF)** (tableau 6). Cette différence s'explique assez facilement du fait de la différence d'environnement chimique.

Cependant les spectres RMN ¹H des deux familles d'isomères des DSF-IFs comporte des différences très prononcées.

Comparés à leur homologue **(1,2-*b*-IF)**, les dérivés **(1,2-*b*)-DSF-IFs** présentent un fort effet de blindage des deux protons en position β du carbone spiro, H5 et H9. La résonance de H5 est située à 7,57 ppm pour le **(1,2-*b*-IF)** alors que pour les **(1,2-*b*)-DSF-IFs** elle se situe autour de 6,7 ppm. De même, la résonance de H9 est située à 7,97 ppm pour le **(1,2-*b*-IF)** alors que pour les **(1,2-*b*)-DSF-IFs** elle se situe autour de 7,2 ppm. Cet effet de blindage dans tous les **(1,2-*b*)-DSF-IFs** est dû aux substitutions différentes des ponts, soit un CH₂ pour le **(1,2-*b*-IF)** soit un fluorène pour les **(1,2-*b*)-**

DSF-IFs qui induisent des effets électroniques différents en RMN. Ainsi, l'unité fluorène spiroconjugée à l'unité indénofluorényle induit un effet de blindage sur les protons du corps indénofluorényle. Cet effet de blindage est aussi observé de façon moins accentué, plus on s'éloigne du carbone spiro, sur les protons H6, H7 et H8. De plus, les DSF-IFs ne portant pas de groupements aryles sur les fluorènes, **1a-b**, et ceux substitués par des groupements aryles, **1c-g**, présentent des valeurs de déplacements chimiques très similaires pour les protons H5 à H9 de la partie indénofluorène (tableau 6). La substitution des positions 2 et 7 des fluorènes par des groupements aryles n'a donc qu'un effet mineur sur les déplacements chimiques des hydrogènes du corps indénofluorène.

De la même façon si on compare le **(2,1-a)-IF** avec les **(2,1-a)-DSF-IFs** correspondant, on retrouve le fort effet de blindage pour le proton H5 de l'indénofluorène (7,6 ppm) au DSF-IF (6,1 ppm) (tableau 6). Cet effet de blindage est encore plus important que pour les composés de géométrie (1,2-b). Comme précédemment pour les composés **1c-g**, la substitution des positions 2 et 7 des fluorènes par des groupements aryles n'a que peu d'influence sur les déplacements chimiques des protons du corps IF.

Si l'on compare maintenant les isomères des DSF-IFs entre eux, on note un blindage des protons H5 et H6 des isomères (2,1-a) par rapport aux isomères (1,2-b) de 0,6/0,7 ppm et 0,1/0,2 ppm respectivement (tableau 6). Cependant il est important de rappeler que ces deux protons possèdent des déplacements chimiques quasiment identiques dans les deux isomères de l'indénofluorène. Cet effet de blindage ne provient donc pas de la différence de géométrie du corps indénofluorène lui-même, (2,1-a) ou (1,2-b), mais plutôt de la différence des interactions dues aux fluorènes. Le corps central **(2,1-a)-IF** est influencé par les deux fluorènes face à face qui peuvent interagir entre eux dans les DSF-IFs de géométrie (2,1-a) alors que pour les DSF-IFs de géométrie (1,2-b), les fluorènes sont isolés de part et d'autre de l'indénofluorène et ne peuvent pas interagir. Le corps **(1,2-b)-IF** ne subit donc que l'influence de deux unités fluorène isolées.

Pour résumer les déplacements chimiques des protons des indénofluorènes, les **(1,2-b)-IF** et **(2,1-a)-IF** présentent des déplacements chimiques quasiment identiques alors que les DSF-IFs correspondants présentent des différences marquées. Ces différences sont liées à la présence (dans les isomères **(2,1-a)**) ou l'absence (dans les isomères **(1,2-b)**) d'interaction entre les unités fluorènes.

Etude des déplacements chimiques des protons des fluorènes

Les géométries très différentes des DSF-IFs (1,2-*b*) et (2,1-*a*) peuvent entraîner des différences de déplacements chimiques des protons portés par les fluorènes. Dans la partie bibliographique sur les interactions π - π , nous avons vu l'effet des champs magnétiques induits par les courants de cycles dans les dérivés aromatiques. Les unités fluorène sont constitués de deux cycles aromatiques (C1 et C2, figure 21 page 93), chacun possédant un courant de cycle induisant un champ magnétique et donc des zones de blindage et de déblindage des protons.

Pour attribuer correctement ces différences à des interactions entre fluorènes face à face, il nous a paru important de commencer à raisonner sur les exemples et modèles les plus simples. Nous avons pour cela comparé entre eux les DSF-IFs **1a-b** et **2a-b** ne portant pas de substituants aryles et un composé modèle, le **SBF** (tableau 7, figure 20).

| | 1a | 2a | SBF | 1b | 2b | $\delta_{1a} - \delta_{2a}$ | $\delta_{1b} - \delta_{2b}$ |
|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|
| H1 | 6,77 | 6,19 | 6,68 | 6,74 | 6,20 | 0,58 | 0,54 |
| H2 | 7,16a | 6,63 | 7,13 | - | - | 0,53 | - |
| H3 | 7,43 | 7,06 | 7,39 | 7,45 | 7,10a | 0,37 | 0,35 |
| H4 | 7,94 | 7,29 | 7,89 | 7,81 | 7,13a | 0,65 | 0,68 |

Tableau 7 Déplacements chimiques (δ H ppm, CD₂Cl₂) et différence de déplacement chimique $\delta_1 - \delta_2$ des protons H1 à H4 des DSF-IFs **1a-b**, **2a-b** et du **SBF**

a. recouvrement partiel avec un autre signal

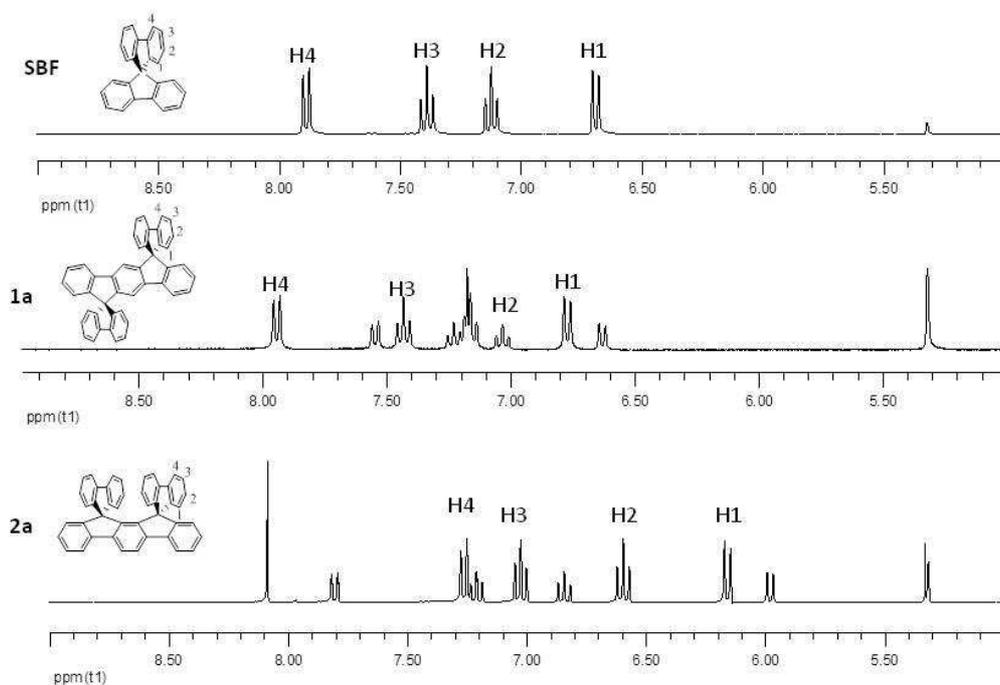


Figure 20 Spectres RMN ¹H du **SBF**, de **1a** et **2a**

Les protons des unités fluorènes de **1a** et du **SBF** possèdent des déplacements chimiques quasiment identiques, ce qui montre que les fluorènes de ces deux molécules sont dans des environnements chimiques similaires (figure 20). Le **SBF** apparaît donc comme un composé modèle cohérent pour étudier les interactions π - π . Pour **2a** on note un blindage de 0,3 à 0,7 ppm pour l'ensemble des signaux des protons portés par les fluorènes (tableau 7). Ce blindage peut être expliqué par le recouvrement plus important des cycles aromatiques des deux fluorènes face à face. En effet, comme exposé précédemment, nous avons démontré que malgré les différences géométriques des corps IF les déplacements chimiques des protons portés par ces unités étaient quasiment identiques, les différences de déplacement chimiques observées pour les unités fluorènes ne peuvent en aucun cas être attribuées aux corps indénofluorènes différents.

Nous en avons déduit que les protons portés par les fluorènes sont situés dans les zones de blindages diamagnétiques des cycles C1' et C2' du fluorène en face (figure 21). Le proton le plus influencé par les interactions π est le proton H4. Ce proton est situé dans les deux zones de blindage des cycles C1' et C2' de l'autre fluorène alors que H1, H2 et H3 ne subissent que l'influence du champ magnétique de C1' (figure 21).

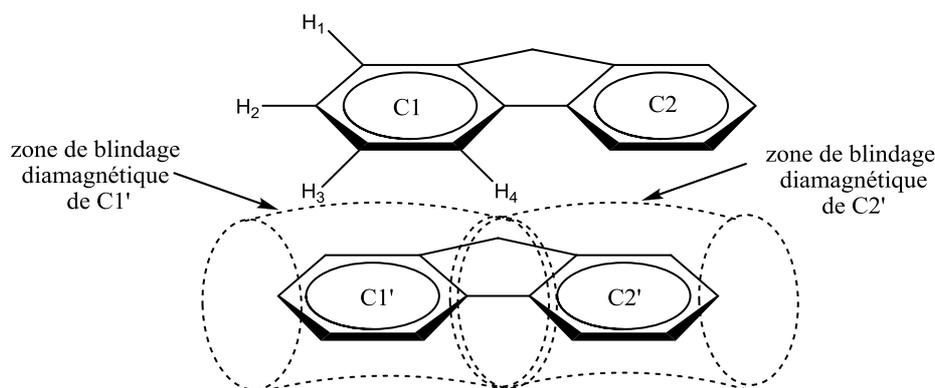


Figure 21 Zones de blindage et déblindage dues au champ magnétique induit par les courants de cycles aromatiques des fluorènes face à face

Les dérivés de DSF-IFs substitués par des *tert*-butyl **1b** et **2b** présentent des comportements identiques à leurs homologues non substitués **1a** et **2a**. La plus grande différence de déplacement chimique observée concerne toujours le proton H4 avec environ 0,65/0,68 ppm (tableau 7).

Pour confirmer les résultats de cette étude préliminaires sur les DSF-IFs substitués par des groupements alkyles **1a/2a** et **1b/2b**, nous avons étudiés de manière similaire les DSF-IFs substitués par des groupements aryles **1c-g/2c-g** et le composé modèle **m1**. En effet, le modèle **m1** peut être considéré comme une moitié de DSF-IF **1f** ou **2f**. Dans le spectre RMN ^1H de **m1** les déplacements

chimiques des protons H1 à H4 des fluorènes et H10, H11 des unités nonylphényles sont quasiment identiques à leurs homologues du DSF-IF **1f** (tableau 8). On peut en déduire que les unités « aryle-fluorène-aryle » de **m1** et **1f** sont dans des environnements chimiques similaires.

L'isomère **2f** présente cependant un comportement très différent car tous les signaux des protons des unités « aryle-fluorène-aryle » sont fortement blindés par rapport à ceux de l'isomère **1f**. Cet effet de blindage est attribué aux interactions entre les unités « aryle-fluorène-aryle » face à face. Cette tendance est observée pour tous les couples d'isomères substitués par des groupements aryles, **1c-g/2c-g**, les signaux des protons des unités « aryle-fluorène-aryle » étant toujours plus blindés pour les isomères (2,1-*a*). Si l'on compare attentivement les différents protons de chaque couple d'isomères, on note que pour chaque isomère (2,1-*a*) par rapport à son homologue (1,2-*b*):

- le proton le plus perturbé sur les fluorènes est le proton H4 (blindage de 0,5 ppm) (tableau 8).
- le proton le plus perturbé sur les groupements aryles est H10 (blindage de 0,4 ppm) (tableau 8).

Le raisonnement précédemment utilisé dans le cas des DSF-IFs **2a** et **2b** sur les effets magnétiques des cycles aromatiques peut aussi s'appliquer pour les composés **2c-g**. Les unités aryle-fluorène-aryle sont constituées de quatre cycles aromatiques, mais comme la molécule est symétrique, nous raisonnerons uniquement sur les trois cycles : C1 et C2 du fluorène et C3 du groupement aryle. Chaque cycle aromatique génère une zone de blindage (figure 22). Le proton H4 est situé dans les zones de blindages diamagnétiques de C1' et C2' et le proton H10 est situé dans les zones de blindage diamagnétiques de C1' et C3'. Les protons H1, H3 et H11 ne sont eux situés que dans une seule zone de blindage. Les protons H4 et H10 sont donc les protons les plus blindés dus aux effets magnétiques induits par des interactions entre fluorènes face à face (figure 22).

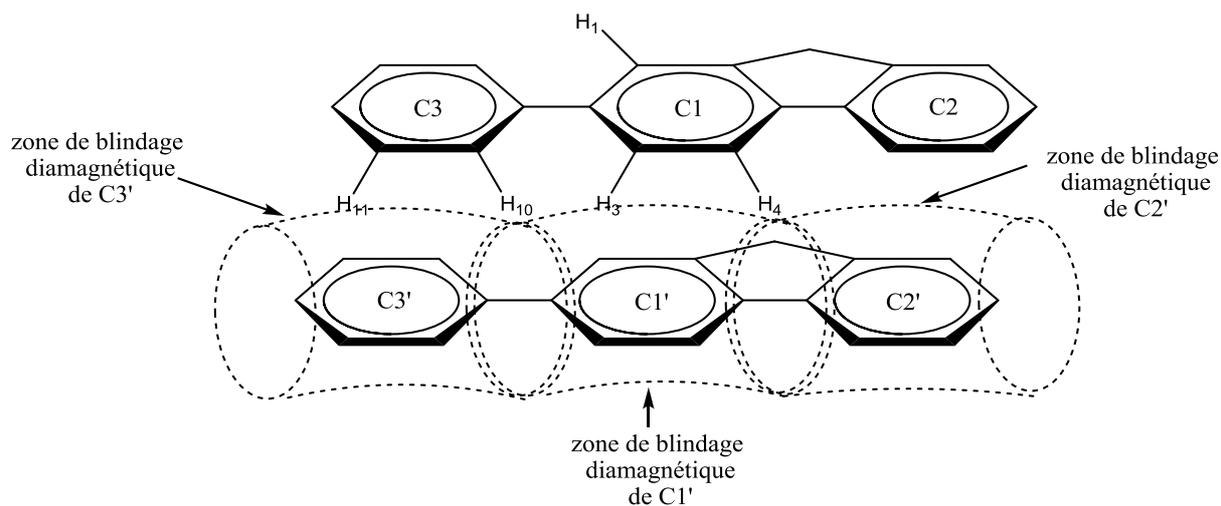


Figure 22 Zones de blindage et déblindage dues au champ magnétique induit par les courants de cycles aromatiques des unités « aryle- fluorène-aryle » face à face

| | H1 | H3 | H4 | H10 | H11 | H12 |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1c^b | 6,92 (s) | 7,65 (d) | 8,02 (d) | 6,57 (s) | - | - |
| 1d^a | 6,93 (s) ^c | 7,64 (d) | 7,98 (d) | 7,39 (m) | 6,96 (m) ^c | - |
| 1e^a | 6,99 (s) | 7,68 (d) | 7,97 (d) | 7,39 (d) | 7,30 (d) | - |
| 1f^a | 7,00 (s) | 7,68 (d) | 7,97 (d) | 7,36 (d) | 7,09 (d) | - |
| 1g^b | 6,90 (s) | 7,63 (d) ^c | 8,00 (d) | 7,14 | - | 7,29 (d) ^c |
| m1^a | 6,92 (s) | 7,63 (d) | 7,85 (d) | 7,34 (d) | 7,12 (d) | - |
| 2c^b | 6,47 (s) | 7,26 (d) ^c | 7,50 (d) | 6,19 (s) | - | - |
| 2d^a | 6,43 (s) | 7,17 (d) ^c | 7,39 (d) | 6,94 (m) | 6,76 (m) | - |
| 2e^b | 6,46 (s) | 7,20 (d) ^c | 7,39 (d) | 6,95 (d) | 7,11 (d) | - |
| 2f^a | 6,45 (s) | 7,17 (d) ^c | 7,34 (d) | 6,89 (d) ^c | 6,86 (d) ^c | - |
| 2g^b | 6,38 (s) | 7,18 (d) ^c | 7,47 (d) | 6,82(d) ^c | - | 7,12 (s) ^c |
| $\delta_{1c} - \delta_{2c}$ | 0,45 | 0,39 | 0,52 | 0,38 | - | - |
| $\delta_{1d} - \delta_{2d}$ | 0,5 | 0,47 | 0,59 | 0,45 | 0,2 | - |
| $\delta_{1e} - \delta_{2e}$ | 0,53 | 0,48 | 0,58 | 0,44 | 0,19 | - |
| $\delta_{1f} - \delta_{2f}$ | 0,55 | 0,51 | 0,63 | 0,47 | 0,23 | - |
| $\delta_{1g} - \delta_{2g}$ | 0,52 | 0,45 | 0,53 | 0,32 | - | 0,17 |

Tableau 8 Déplacements chimiques (δ H ppm), multiplicité et différence de déplacement chimique $\delta_1 - \delta_2$ des protons des « aryle-fluorène-aryle » des DSF-IFs **1c-g** et **2c-g** et du composé modèle **m1**
a. dans $CDCl_3$, b. dans CD_2Cl_2 , c. recouvrement partiel avec un autre signal

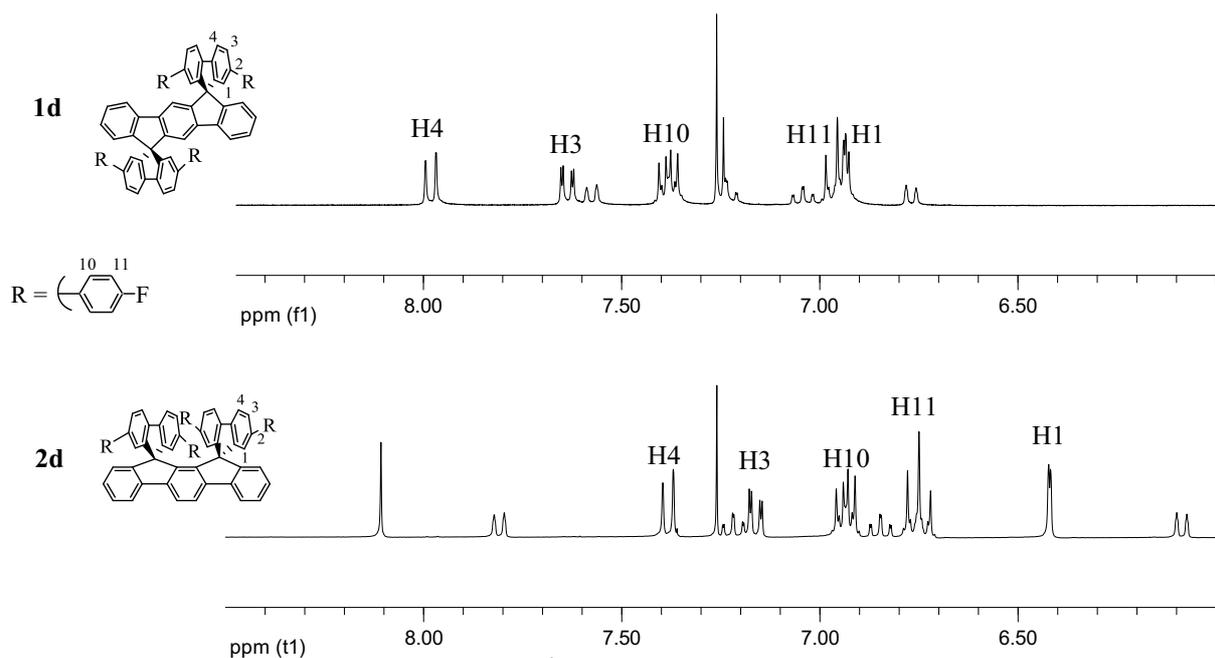


Figure 23 Spectres RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 des DSF-IFs **1d** et **2d**

Pour conclure sur cette étude par spectroscopie de RMN, nous avons mis en évidence les propriétés suivantes:

- Les deux isomères de position de l'indénofluorène, **(1,2-*b*)-IF** et **(2,1-*a*)-IF**, possèdent des spectres RMN ^1H très similaires attribuables aux structures très voisines de ces deux molécules. La différence de substitution du cycle phényle central n'influence quasiment pas la résonance des atomes d'hydrogène.
- L'effet de blindage des protons des unités indénofluorènes des composés **1c-g** et **2c-g** par rapport aux unités indénofluorènes seules, **(1,2-*b*)-IF** et **(2,1-*a*)-IF**, provient de l'agencement des fluorènes. L'agencement face-à-face des fluorènes dans les DSF-IFS de géométrie (2,1-*a*) conduit à des effets de blindage plus important que ceux observé pour les fluorènes « isolés » dans les DSF-IFS de géométrie (1,2-*b*).
- L'effet de blindage des protons des unités aryle-fluorène-aryle des composés **2c-g** par rapport aux composés **1c-g** provient des zones de blindages diamagnétiques dus aux champs magnétiques induits par les courants de cycles des cycles aromatiques des fluorènes face à face.

4.3 Etude cristallographique

Le but de l'étude présentée dans cette partie est d'étudier les possibles interactions π - π entre les fragments « aryle/fluorène-aryle » (**2c**, **2d** et **2e**) ou fluorène (**2a** et **2b**), non plus en solution mais à

l'état solide. Ainsi, nous analyserons, dans cette partie, à partir des données cristallographiques (enregistrées et résolues par le Dr Olivier Jeannin, UMR CNRS 6226, équipe MaCSE), l'agencement des cycles aromatiques les uns par rapport aux autres afin de rationaliser les interactions $\pi-\pi$ à l'état solide. Tous les dérivés de DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) synthétisés dans ce travail n'ont pas pu être cristallisés et étudiés par diffraction de rayons X, mais les composés **(2,1-*a*)-IF**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d** et **2e** présentés dans cette étude ont permis de mettre en évidence les caractéristiques principales des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) (tableau 9). Dans un souci de clarté, nous ne présenterons pas ici les études effectuées sur les dérivés (1,2-*b*)-DSF(R)₄-IF, qui ne présentent pas de fluorènes cofaciaux.

Le but de l'étude présentée dans ce travail est donc d'analyser l'agencement des fluorènes cofaciaux dans les molécules à géométrie (2,1-*a*) et donc de déterminer la « force » des possibles interactions $\pi-\pi$.

L'ensemble de notre travail est basé sur les travaux de l'équipe de Janiak.^{40,57-58,69-70} Cette équipe a ainsi réalisé une classification de la force des interactions $\pi-\pi$ entre deux cycles aromatiques en fonction de trois paramètres cristallographiques : La distance centroïde-centroïde d_{C-C} , l'angle de glissement θ et le déplacement vertical d .^{40,69} Ainsi, si on veut étudier deux phényles en interaction, on définira pour chaque phényle (Phényle 1 / Phényle 2, voir figure 24) un angle de glissement (θ_1 et θ_2) et un déplacement vertical (d_1 et d_2), en plus de la distance d_{C-C} entre les centroïdes¹ de chaque phényle. La distance entre centroïde-centroïde (d_{C-C}) est la distance entre les centres géométriques des deux cycles aromatiques en interaction. Les angles de glissements θ_1 et θ_2 sont définis comme les angles entre la projection normale d'un centroïde dans le plan moyen de l'autre cycle et le vecteur reliant les deux centroïdes. Les déplacements verticaux d_1 et d_2 sont définis comme étant la distance entre un centroïde et la projection normale de ce centroïde dans le plan moyen de l'autre cycle (figure 24).⁵⁸

¹ Le centroïde est le centre géométrique d'un cycle phényle.

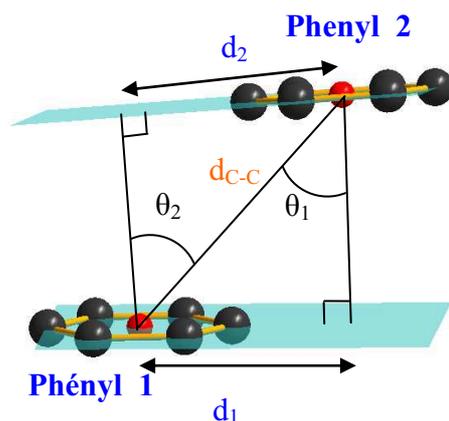


Figure 24 Définition des paramètres cristallographiques permettant d'étudier les interactions $\pi-\pi$: déplacement vertical, déplacement latéral et distance centroïde-centroïde⁵⁸

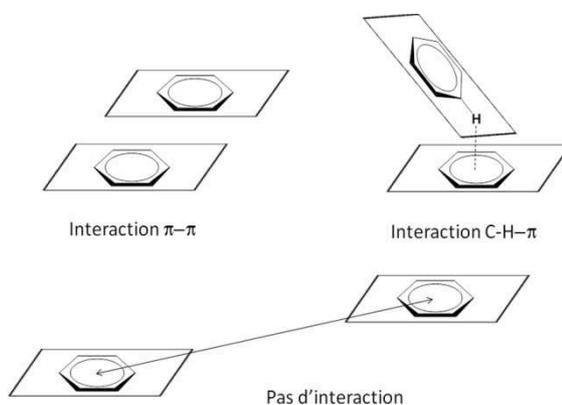


Figure 25 Représentation graphique de type d'interaction : $\pi-\pi$, C-H- π ou pas d'interaction⁵⁸

A partir des données cristallographiques, l'angle θ et le déplacement vertical sont calculés pour chaque phényle, avec les formules suivantes.

$$\cos \theta = \frac{\text{Distance centroïde du phényle étudié / plan moyen de l'autre phényle (\AA)}}{\text{Distance centroïde/centroïde } d_{c-c} (\AA)}$$

$$\sin \theta = \frac{\text{Déplacement vertical (\AA)}}{\text{Distance centroïde/centroïde } d_{c-c} (\AA)}$$

Selon les critères définis par le groupe de Janiak, l'intensité des interactions $\pi-\pi$ entre deux cycles aromatiques se définit ensuite comme suit :

Intéactions $\pi-\pi$ moyennes à faibles pour des distances centroïde/centroïde longues ($>4,0 \text{ \AA}$), de large angles de glissements ($>30^\circ$) et des déplacements verticaux importants ($d > 2,0 \text{ \AA}$).

Intéractions π - π fortes pour des distances centroïde/centroïde courtes (<3,8 Å), de petits angles de glissements (<25°) et des déplacements verticaux courts (<1,5 Å).

Il est important de noter que ces critères ont été définis à travers l'étude d'un très grand nombre de structures cristallographiques (couplé à leurs propriétés) rapportées dans la littérature.^{40,57-58,69-70}

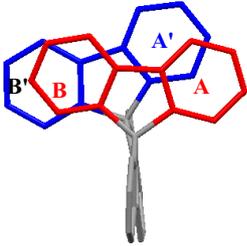
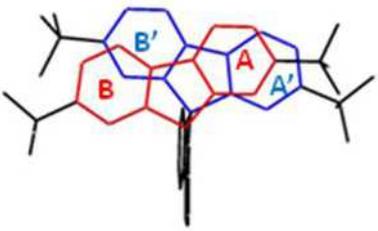
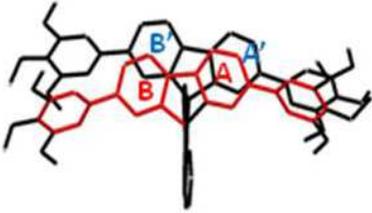
| Interaction | Distance centroïde centroïde d_{c-c} (Å) | Angles de glissement θ (deg) | Déplacement vertical d (Å) | Angle dièdre entre les plans (deg) | |
|-------------|--|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|
| A-A' | 3,65 | 23,78 | 1,47 | 4,97 | <p>2a</p>  |
| A'-A | 3,65 | 20,44 | 1,27 | | |
| B-B' | 3,81 | 22,10 | 1,43 | 8,74 | |
| B'-B | 3,81 | 26,49 | 1,70 | | |
| A-A' | 3,91 | 22,93 | 1,68 | 10,72 | <p>2b</p>  |
| A'-A | 3,91 | 30,53 | 1,99 | | |
| B-B' | 3,81 | 26,15 | 1,68 | 12,18 | |
| B'-B | 3,81 | 16,61 | 1,09 | | |
| A-A' | 3,65 | 15,92 | 1,00 | 9,55 | <p>2c</p>  |
| A'-A | 3,65 | 9,01 | 0,57 | | |
| B-B' | 3,55 | 17,26 | 1,05 | 4,34 | |
| B'-B | 3,55 | 19,56 | 1,19 | | |

Tableau 9 Données cristallographiques des composés **2a**, **2b** et **2c**

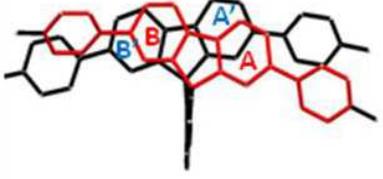
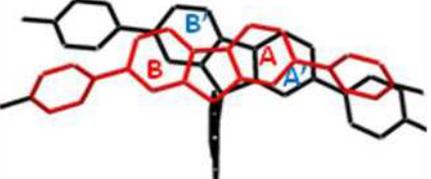
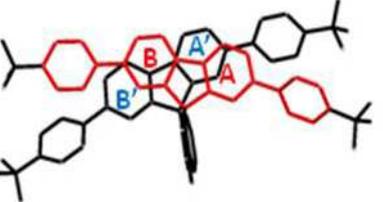
| Interaction | Distance centroïde centroïde d_{C-C} (Å) | Angles de glissement θ (deg) | Déplacement vertical d (Å) | Angle dièdre entre les plans (deg) | |
|-------------|--|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|
| A-A' | 3,47 | 15,91 | 0,95 | 2,14 | <p>2d- molécule1</p>  |
| A'-A | 3,47 | 16,15 | 0,96 | | |
| B-B' | 3,606 | 10,72 | 0,67 | 6,55 | |
| B'-B | 3,606 | 22,48 | 1,38 | | |
| A-A' | 3,75 | 25,06 | 1,59 | 8,89 | <p>2d- molécule2</p>  |
| A'-A | 3,75 | 18,17 | 1,17 | | |
| B-B' | 3,675 | 17,7 | 1,12 | 7,47 | |
| B'-B | 3,675 | 22,79 | 1,42 | | |
| A-A' | 3,94 | 32,95 | 2,14 | 5,85 | <p>2g</p>  |
| A'-A | 3,94 | 29,85 | 1,96 | | |
| B-B' | 3,89 | 35,55 | 2,26 | 6,67 | |
| B'-B | 3,89 | 25,3 | 1,66 | | |

Tableau 9 suite Données cristallographiques des composés **2d-molécule1**, **2d-molécule2** et **2e**

Des monocristaux du dérivé le plus simple de la série ne possédant pas de fluorène cofaciaux, **(2,1-*a*)-IF** ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **(2,1-*a*)-IF** dissous dans du chloroforme deutéré. Cette molécule, comme expliquée dans la partie précédente, correspond au corps central des molécules à géométrie 2,1-*a* et constitue ainsi un composé modèle très intéressant pour étudier l'effet des fluorènes cofaciaux. Ainsi, le dérivé **(2,1-*a*)-IF** cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace *P21/c*. Il présente une longueur de 10,8 Å et apparaît parfaitement plan (figure 26). Cette planéité est due aux ponts méthylènes, qui permettent de parfaitement rigidifier les cycles aromatiques, entraînant ainsi une meilleure délocalisation électronique par rapport à son homologue terphényle non ponté.⁷¹

Des mono cristaux de (2,1-*a*)-DSF(H)₄-IF **2a** ont été aussi obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **2a** dissous dans du chloroforme deutéré. **2a** cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace *P21/n* et possède une géométrie linéaire suprafaciale, avec les fluorènes spiro-conjugués du même côté du corps central indénofluorène.⁷² On note que la longueur du corps central indénofluorène est identique à celle de **(2,1-*a*)-IF**, 10,8 Å. La distance entre les carbones spiro de **2a** est de 3,43 Å, légèrement plus grande que celle observée entre les carbones des ponts méthylènes du **(2,1-*a*)-IF** (3,35 Å) (figure 26).

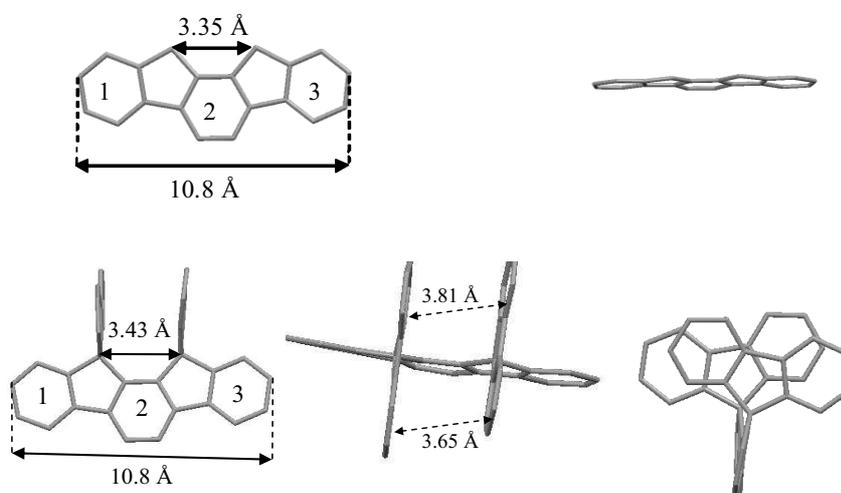


Figure 26 Structures cristallographiques de **(2,1-*a*)-IF** (en haut) et de **(2,1-*a*)-DSF-IF 2a** (en bas)

De plus, et contrairement à **(2,1-*a*)-IF**, les deux carbones des ponts spiro de **2a** ne sont pas parfaitement dans le plan du corps central indénofluorène. En effet, un des deux carbones spiro est au-dessus du plan du corps central indénofluorène, alors que le deuxième pointe en-dessous de ce même plan. Cette distorsion n'étant pas observée dans le cas de **(2,1-*a*)-IF**, les 2 carbones des ponts

méthylènes étant dans le plan de la molécule, on peut attribuer cette distorsion à la présence des deux unités fluorènes en face-à-face, et donc aux interactions résultantes entre les systèmes π qui entraînent ce décalage des carbones spiro. Les 2 unités fluorènes cofaciales ne sont donc pas dans une conformation éclipsée mais dans une conformation légèrement décalée (figure 26).

Le dérivé **2b** portant des groupements *tertio*-Butyle sur les positions 2 et 7 des fluorènes présente la même caractéristique, les 2 carbones spiro étant décalés par rapport au plan du corps indénofluorène. On note cependant dans cette molécule une légère déformation des fluorènes ("selle de cheval"), non observée pour **2a**, due vraisemblablement à la présence des groupements *tertio*-Butyle (figure 27). Ce phénomène est, à notre connaissance assez rare, la structure moléculaire du fluorène étant généralement parfaitement plane.



Figure 27 Structure cristallographique de **2b**

Dans le cas de **2a**, la distance entre les centroïdes de 2 cycles phényles des fluorènes cofaciaux est de 3,65 Å et 3,81 Å, les angles de glissements sont compris entre 20,44° et 26,49° et les déplacements verticaux entre 1,27 à 1,70 Å (tableau 9).

Dans le cas de **2b**, la distance entre les centroïdes de 2 cycles phényles des fluorènes cofaciaux est de 3,81 Å et 3,91 Å, les angles de glissements sont compris entre 16,61° et 30,53° et les déplacements verticaux entre 1,09 à 1,99 Å (tableau 9).

Même si certaines valeurs présentées ci-dessus sont très légèrement au dessus des critères définis par le groupe de Janiak, l'intensité des interactions π - π entre les fluorènes de **2a** et **2b** peut être considérée comme forte (distances centroïde/centroïde <3,8 Å), angles de glissements (<25°) et déplacements verticaux <1,5 Å).

De la même manière, nous avons ensuite étudié la série des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) substitués par des groupements aryles: 3,4,5-triméthoxyphényl (**2c**), 4-fluorophényl (**2d**) 4-*tert*-butylphényl (**2e**).

Tout d'abord en ce qui concerne les interactions entre les fluorènes face-à-face. Les DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) substitués par des groupements aryles cristallisent dans un système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ (**2c**) ou dans un système triclinique, groupe d'espace $P-1$ (**2d** et **2e**) (voir annexes). Ils ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **2c**, **2d** ou **2e** dissous dans du chloroforme deutéré.

2c, **2d** et **2e** (figure 28) possèdent des géométries linéaires suprafaciales comme leurs homologues **2a** et **2b**. On note dans un premier temps que les unités fluorènes de **2c**, **2d** et **2e** (figure 28) sont dans une conformation décalée, avec le décalage le plus important mis en évidence dans le cas de **2e**, (figure 28-bas). Ce décalage est dû à la présence de groupements très encombrants, 4-*t*-Buphényl, sur les unités fluorènes. Cette caractéristique entraîne dans le cas de **2e**, une distance entre les centroïdes de 2 cycles phényles des fluorènes cofaciaux plus grande (3,89 Å/ 3,94 Å) que dans le cas des composés **2c** et **2d** qui eux possèdent une distance semblable (comprise entre 3,47 Å et 3,75 Å) (tableau 9). De la même façon, les angles de glissements et les déplacements verticaux sont plus grand dans le cas de **2e** que dans le cas de **2d** et **2c**.

Ainsi, nous pouvons conclure que les interactions entre les fluorènes cofaciaux de **2c** et **2d** satisfont aux 3 critères définis par Janiak correspondant à des interactions π - π fortes à savoir une distance centroïde/centroïde inférieure à 3,8 Å, un angle de glissement inférieur à 25° et des déplacements verticaux inférieur à 1,5 Å (tableau 9). Il est important de noter que dans le cas des dérivés non substitués par des groupements aryles (**2a** et **2b**, voir plus haut), l'ensemble des valeurs ne satisfait pas aux trois critères. On peut donc conclure que les interactions π - π sont plus fortes dans le cas de **2c** et **2d** que dans celui de **2a** et **2b**.

Contrairement à **2c** et **2d**, les fluorènes cofaciaux de **2e** présentent plutôt des interactions π - π moyennes avec une distance centroïde/centroïde légèrement supérieure à 3,8 Å (3,89 Å/ 3,94 Å), un angle de glissement supérieur à 25° et des déplacements verticaux supérieur à 1,6 Å (tableau 9).

A travers l'étude des structures cristallines des dérivés DSF-IFs **2c**, **2d** et **2e** substitués par des groupements aryles, nous avons pu montrer l'importance de l'encombrement stérique induit par les substituants portés par les groupements aryles. L'encombrement induit par ces substituants permet donc d'agencer différemment les bras « aryle/fluorène/aryle » l'un par rapport à l'autre et donc de moduler la force des interactions π - π .

Cette modulation possible de l'intensité des interactions π - π par l'encombrement stérique aura des répercussions importantes sur les propriétés de ces molécules et tout particulièrement sur la couleur d'émission de fluorescence (voir partie propriétés optiques).

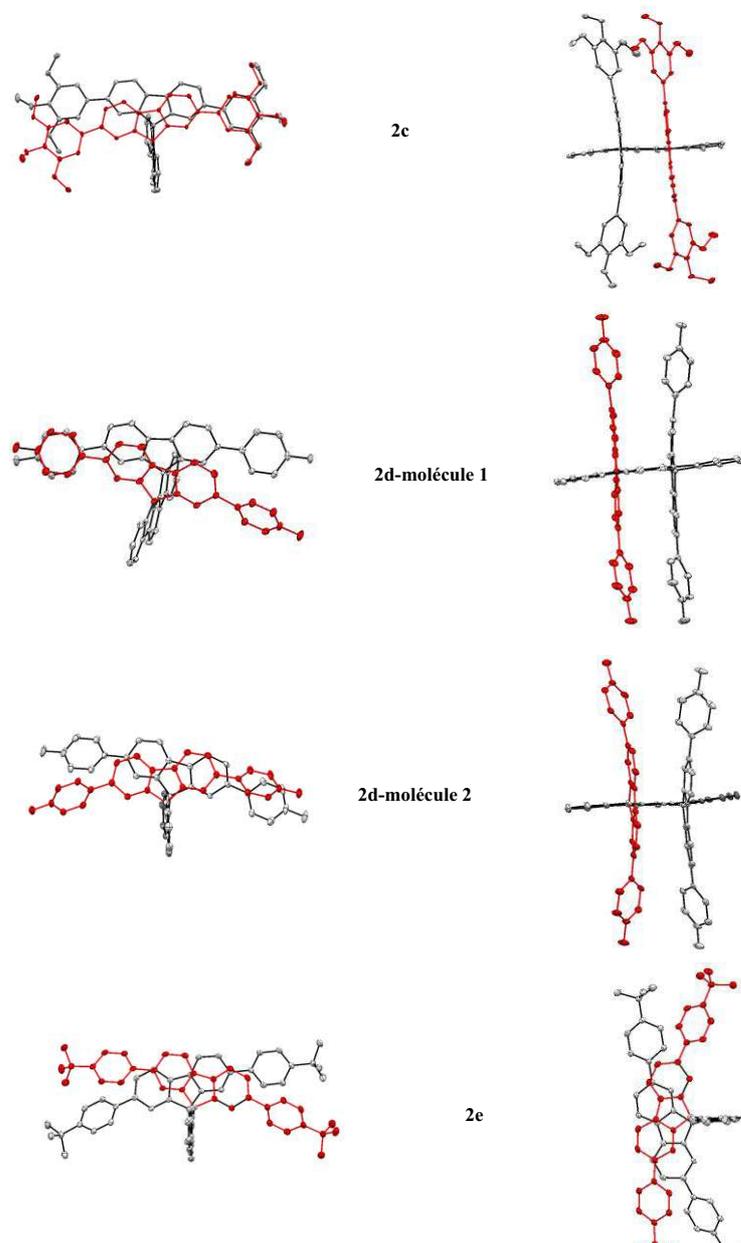


Figure 28 Structure cristallographique de **2c**, **2d** et **2e**

En ce qui concerne les interactions entre les aryles pendants, il est plus difficile de parfaitement les interpréter, de les rationaliser et surtout de les comparer aux résultats obtenus en solution par électrochimie, et spectroscopie de RMN, d'absorption UV-Visible et de fluorescence. En effet, ces phényles sont figés dans le cristal mais ne le sont pas en solution, entraînant donc de fortes différences entre les deux environnements. De plus, dans le cas de **2d** par exemple il y a deux

molécules indépendantes par unité asymétrique et ces 2 molécules possèdent des agencements des bras « aryle/fluorène/aryle » différents (figure 28). De plus, l'angle dièdre entre les plans passant par les cycles phényles est souvent de l'ordre de 20° ou très largement supérieur (66,82° pour **2d-molécule 1**, 81,56 et 72,53° pour **2d-molécule 2** et 51,56 et 19,94° pour **2e**, voir Tableau 10). L'agencement des cycles aromatiques dans ce cas conduit donc plus vraisemblablement à des d'interaction de type CH- π plutôt que π - π (figure 25 page 97). On note cependant deux valeurs angulaires faibles pour deux composés : 11,39° pour **2c** et surtout 3,16° pour **2d-molécule 1**. Dans le cas de **2c**, les distances entre les centroïdes des cycles phényles sont d'environ 4 Å, les angles de glissements sont compris entre 14° et 26° et les déplacements verticaux entre 1 et 1,84 Å (tableau 10). Les interactions π - π ces deux phényles sont donc considérées comme moyennes.

2d apparaît ici comme un cas particulier. En effet, dans le cas de **2d-molécule 1**, les distances entre les centroïdes des cycles phényles sont d'environ 3,76 Å, les angles de glissements sont compris entre 14° et 18° et les déplacements verticaux entre 0,94 à 1,14 Å (tableau 10). Ces valeurs conduisent à des phényles quasiment superposés avec donc de très faibles déplacements verticaux. On peut conclure dans ce cas à de très fortes interactions π - π dans le cas du composé **2d-molécule 1**.

Contrairement à **2d**, on ne peut pas dans le cas de **2e** conclure à des interactions π - π fortes, la distance centroïde/centroïde et les déplacements verticaux apparaissant trop élevés par rapport aux critères définis par Janiak.

On peut donc conclure qu'il existe dans les cristaux des interactions π - π moyennes (**2c**) et fortes (**2d**) entre certains phényles pendants de **2c** et **2d**. Ce phénomène n'apparaît pas dans la molécule **2e**, ou la présence des groupements *t*-Bu entraîne un éloignement des groupements phényles.

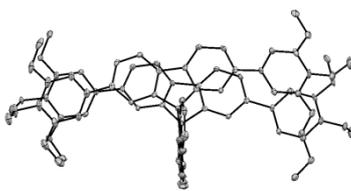
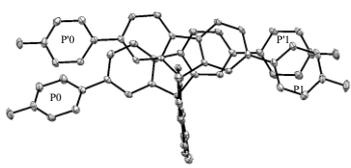
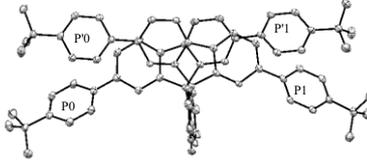
| Interaction | Distance Centroïde centroïde (Å) | Angle de glissement θ (deg) | Déplacement vertical (Å) | Angle dièdre entre les plans (deg) | |
|-------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|
| P0/P'0 | 4,1 | 14,96 | 1,06 | 11,39 | <p style="text-align: center;">2c</p>  |
| P'0/P0 | 4,1 | 26,09 | 1,80 | 11,39 | |
| P1/P'1 | 4,99 | 45,04 | 3,53 | 18,48 | |
| P'1/P1 | 4,99 | 49,85 | 3,82 | 18,48 | |
| P0/P'0 | 4,79 | 18,58 | 1,53 | 66,82 | <p style="text-align: center;">2d-molécule1</p>  |
| P'0/P0 | 4,79 | 62,29 | 4,24 | 66,82 | |
| P1/P'1 | 3,77 | 14,97 | 0,97 | 3,16 | |
| P'1/P1 | 3,77 | 18,04 | 1,16 | 3,16 | |
| P0/P'0 | 5,14 | 67,52 | 4,75 | 81,56 | <p style="text-align: center;">2d-molécule 2</p>  |
| P'0/P0 | 5,14 | 30,42 | 2,60 | 81,56 | |
| P1/P'1 | 4,92 | 23,35 | 1,95 | 72,53 | |
| P'1/P1 | 4,92 | 64,08 | 4,43 | 72,53 | |
| P0/P'0 | 4,74 | 25,97 | 2,08 | 51,56 | <p style="text-align: center;">2e</p>  |
| P'0/P0 | 4,74 | 62,48 | 4,21 | 51,56 | |
| P1/P'1 | 4,92 | 21,6 | 1,81 | 19,94 | |
| P'1/P1 | 4,92 | 35,13 | 2,83 | 19,94 | |

Tableau 10 Données cristallographiques de composés **2c**, **2d-molécule1**, **2d-molécule2** et **2e**

Ces études des interactions π - π à l'état solide, dans un cristal, ont été menées pour essayer de relier les effets observés en solution à l'agencement dans le solide. Cependant, il n'est pas possible de parfaitement relier ces études aux observations effectuées en solution ou en film mince, l'agencement des molécules étant certainement très différent.

Cependant à travers ces études nous avons montré que des interactions π - π considérées comme fortes existaient entre les unités fluorènes pour l'ensemble des molécules étudiées sauf pour le dérivé **2e**. En effet, cette molécule possède des groupements très encombrant (*t*-bu) sur les phényles des fluorènes qui entraînent une forte déformation du système et des fluorènes très décalés l'un par rapport à l'autre.

De la même manière, nous avons montré que certains groupements phényles pendants étaient eux aussi en interactions π - π moyennes ou fortes dans les molécules **2c** et **2d**. Là encore, **2e** apparaît très différent de ses congénères, les groupements *t*-bu-phényl étant assez éloignés les uns des autres du fait de l'encombrement stérique induit par le *t*-bu.

4.4 Electrochimie

Les études électrochimiques ont été effectuées principalement par voltammétrie cyclique (VC) et par voltammétrie différentielle pulsée (DPV), dans le dichlorométhane qui possède une fenêtre d'électroactivité de -2,5 V à +2,3 V vs ECS. Pour les molécules se réduisant au-delà de -2,5 V, les études cathodiques ont été réalisées dans le DMF dont la fenêtre d'électroactivité cathodique s'étend jusque -3,8 V vs ECS. Dans tous les cas, le sel de fond utilisé est le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) utilisé en concentration 0,2 M dans le CH_2Cl_2 et 0,1 M dans le DMF. L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 1 mm, la contre-électrode : un barreau de carbone vitreux et l'électrode de référence : un fil d'argent trempant dans une solution de nitrate d'argent (0,1 M dans l'acétonitrile). En fin d'expérimentation, du ferrocène est ajouté à la solution et son potentiel d'oxydation est mesuré afin de recalibrer tous les potentiels par rapport à ce dernier. Enfin, dans les études présentées ci-dessous et dans le tableau récapitulatif des résultats, tous les potentiels sont donnés par rapport à l'ECS *via* le potentiel d'oxydation du ferrocène qui a été calibré à 0,405 V vs ECS. La vitesse de balayage des potentiels est de 100 mV/s.

Outre la mise en évidence des différents systèmes d'oxydation et de réduction, de la réversibilité des processus et du nombre d'électrons échangés lors de ces réactions, les études électrochimiques ont été utilisées pour déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des différentes molécules et par

là même le gap HOMO-LUMO électrochimique ΔE^{EL} . Les niveaux d'énergie de l'orbitale la plus haute occupé (HOMO) et de la plus basse vacante (LUMO) ont donc été déterminés à partir des potentiels de seuils d'oxydation (E_{seuil}^{ox}) et de réduction (E_{seuil}^{red}) respectivement par les formules suivantes : LUMO (eV) = $-[E_{seuil}^{red} \text{ (vs ECS)} + 4,4]$ et HOMO (eV) = $-[E_{seuil}^{ox} \text{ (vs ECS)} + 4,4]$ en se basant sur le niveau d'énergie de l'ECS par rapport au vide : 4,4 eV.⁷³ Les potentiels de seuil ont été obtenus sur les voltammétries cycliques en traçant la tangente aux premières vagues d'oxydation et/ou de réduction puis en notant le potentiel d'intersection de cette tangente avec l'axe des potentiels qui est considérée comme le potentiel de seuil du processus électrochimique considéré. Le gap électrochimique ΔE^{EL} a été calculé selon la formule $\Delta E^{EL} = |HOMO - LUMO|$.

Comme précédemment pour les études RMN et cristallographiques, l'étude électrochimique a débuté par celle des molécules constituant les DSF-IFs aryles, soit les corps centraux **(1,2-b)-IF** et **(2,1-a)-IF** puis les DSF-IFs non substitués **1a** et **2a**.

Etude des corps indénofluorènes (2,1-a)-IF et (1,2-b)-IF

L'oxydation du **(2,1-a)-IF** se fait selon deux processus successifs (figure 29 A). La première oxydation est réversible (encart figure 29A) et présente un maximum de courant au potentiel E^1 de 1,31 V. Cette valeur de E^1 est identique au potentiel E^1 mesuré lors de l'étude de l'oxydation de son isomère **(1,2-b)-IF**.^{7,74} La seconde oxydation a lieu à plus haut potentiel, avec un maximum de courant à $E^2 = 1,98$ V, selon un processus irréversible d'intensité environ deux fois supérieure au premier échange électronique. Le potentiel de cette seconde oxydation est très proche de celui enregistré pour l'isomère **(1,2-b)-IF** ($E^2 = 2,01$ V). Cette seconde oxydation s'accompagne, au cours de balayages récurrents, de l'apparition et du développement progressif de deux nouvelles vagues d'oxydation quasi-réversibles, à des potentiels moins anodique que E^1 pour la première et entre E^1 et E^2 V pour la seconde (figure 29B). L'électrode de travail sortie du milieu électrolytique après ces cycles récurrents, rincée dans le CH_2Cl_2 , est recouverte d'un dépôt sombre insoluble dont le comportement électrochimique peut-être étudié dans une solution électrolytique en absence d'espèces électroactives. La mise en évidence de l'électroactivité du dépôt (voir encart figure 29B) nous permet de conclure à la formation d'un polymère conducteur électroactif sur l'électrode. Un processus de polymérisation avait aussi été mis en évidence pour lors de l'oxydation de l'isomère **(1,2-b)-IF**.⁷⁴ L'objectif de ces travaux étant l'obtention de petites molécules pour des utilisations en OLEDs, nous ne nous sommes pas intéressés en détail, dans ce travail, aux processus de polymérisation ni aux propriétés physico-chimiques des polymères électrogénérés.

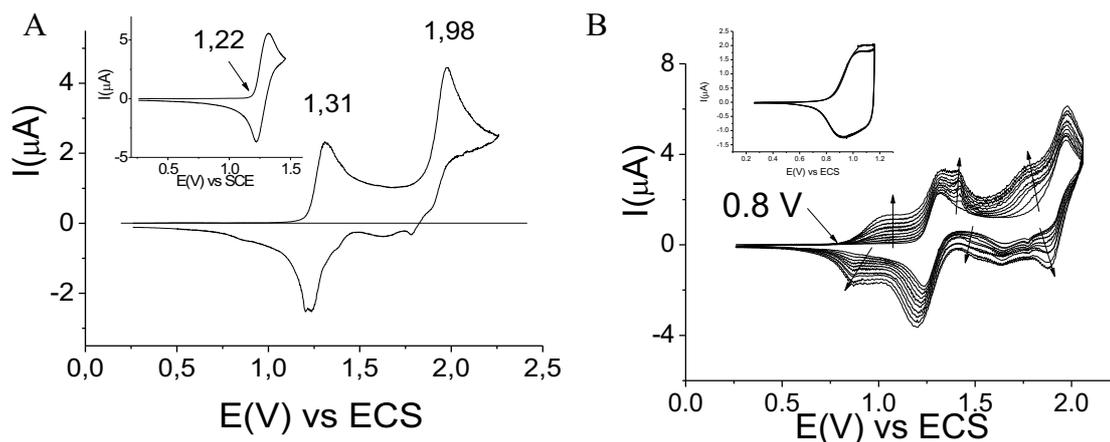


Figure 29 Voltammétries cycliques en oxydation dans le CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M). (A-B) En présence de **(2,1-a)-IF** (10^{-3} M), 1 cycle entre 0,2 et 2,2 V (A), 10 cycles entre 0,2 et 2,05 V (B). Encart dans A, 2 cycles entre 0 et 1,5 V. Encart dans B, étude, en absence de **(2,1-a)-IF** de l'électrode modifiée au cours des 10 cycles. Electrodes de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mV/s

L'étude cathodique du **(2,1-a)-IF** dans le DMF présente une vague réversible présentant un pic à -2,6 V (figure 30). Le potentiel de seuil de réduction est de -2,46 V.

A partir des potentiels de seuil d'oxydation et de réduction, nous avons pu déterminer les niveaux HOMO et LUMO du **(2,1-a)-IF** à -5,62 eV et -1,94 eV respectivement et donc son gap électrochimique ΔE^{El} : 3,68 eV (tableau 11). Ces valeurs sont quasiment identiques à celles obtenues lors de l'étude de l'isomère **(1,2-b)-IF** (HOMO : -5,61 eV, LUMO : -1,99 eV et ΔE^{El} : 3,62 eV).⁷

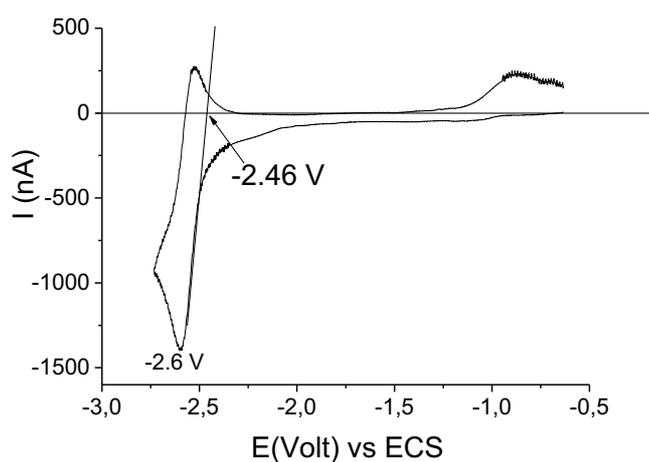


Figure 30 Voltammétrie cyclique en réduction du **(2,1-a)-IF** 10^{-3} M dans le DMF (Bu_4NPF_6 0,1 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs⁻¹

Etude des DSF-IFs non substitués 1a et 2a

Le comportement anodique de **2a** est présenté figure 31. L'oxydation de ce DSF-IF présente trois vagues d'oxydation successives entre 0,0 et 2,5 V. La première oxydation, dont le maximum est à $E^1 = 1,36$ V, est réversible et monoélectronique ($\Delta E_p = 80$ mV) (encart figure 31A). Elle est attribuée à l'oxydation du corps central indénofluorényle du DSF-IF. Cette vague est décalée vers les potentiels plus anodiques de 70 mV comparé à celle du **(2,1-a)-IF** montrant un effet électroattracteur des unités fluorènes sur le corps indénofluorène. Toutefois, ce décalage est plus faible que celui observé pour les dérivés **1a** vs **(1,2-b)-IF** (160 mV). Cette différence peut être une conséquence d'un effet électroattracteur plus faible des deux fluorènes en position face à face dans l'isomère **2a**, que celui des deux fluorènes isolés de part et d'autre du corps indénofluorène dans **1a**. L'équipe de House a décrit des phénomènes similaires pour des dérivés du diphénylanthracène pouvant avoir les phényles en interaction ou non.⁷⁵ Les potentiels d'oxydation pour les anthracènes possédant des phényles en interaction sont plus faibles que ceux possédant des phényles sans interactions (1,30 V contre 1,34 V vs ECS respectivement).⁷⁵

Les deuxième et troisième oxydations de **2a** sont observées respectivement à 1,69 V et 1,99 V. La seconde oxydation est isoélectronique à la première comme on peut le voir en DPV (figure 31C) alors que la troisième oxydation est plus intense. Au delà de cette troisième oxydation, au cours de balayages récurrents, on voit apparaître et croître de nouveaux systèmes d'oxydation réversibles (figure 31B) et l'électrode se recouvre progressivement d'un polymère conducteur dont le comportement électrochimique peut être mis en évidence dans une solution ne contenant pas d'espèce électroactive (encart, figure 31B). Pour les mêmes raisons que pour le dérivé **(2,1-a)-IF**, l'étude de l'électropolymérisation n'a pas été détaillée dans ce travail.

Une remarque concernant la seconde vague d'oxydation de **2a** mérite d'être faite. En effet, cette seconde vague dont le maximum de pic est à $E^2 = 1,69$ V, n'existe pas dans le cas de l'oxydation des deux corps indénofluorène ni dans celle de l'oxydation de l'isomère **1a**. Elle est, comme la vague E^1 , monoélectronique et a été attribuée à l'oxydation d'un dimère de fluorène intramoléculaire préformé dans la molécule **2a**. En effet, les deux fluorènes face à face dans cette molécule peuvent se retrouver en interaction lorsque la molécule **2a** est à l'état radical cation après la première oxydation du corps indénofluorène à E^1 (V). La littérature montre plusieurs exemples de fluorènes en interaction et tout particulièrement les études électrochimiques menées par l'équipe de Rathore sur des colliers de fluorènes montre que le potentiel d'oxydation de deux fluorènes en interaction est moins anodique que celui d'un fluorène isolé.⁶⁴

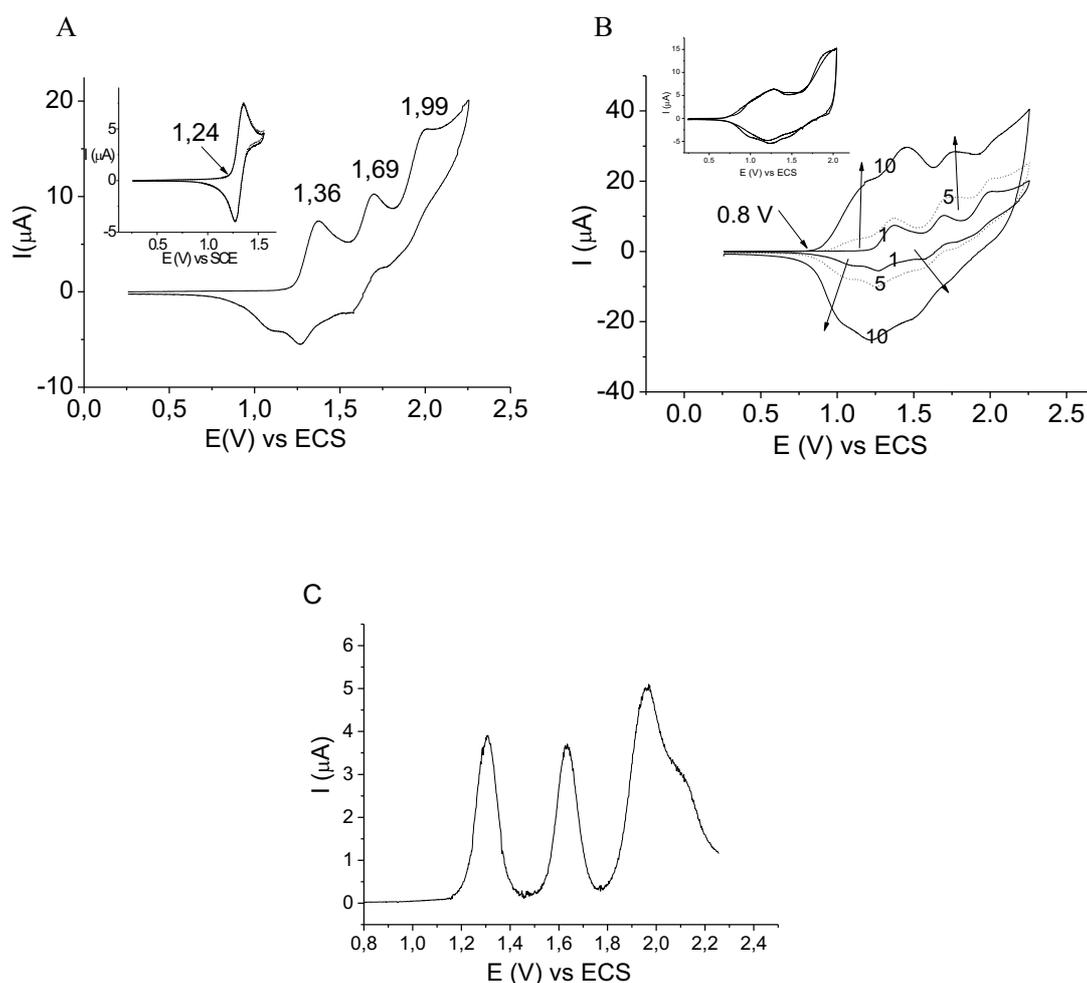


Figure 31 Voltamétries cycliques et DPV en oxydation dans le CH_2Cl_2 - $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M en présence de **(2,1-a)-DSF-IF** ($2 \cdot 10^{-3}$ M). (A) 1 cycle entre 0,2 et 2,25 V, (B) 10 cycles entre 0,2 et 2,25 V. Encart dans A, 2 cycles entre 0,25 et 1,55 V. Encart dans B, étude, en absence de (2,1-a)-DSF-IF de l'électrode modifiée au cours des 10 cycles. (C) DPV entre 0,8 et 2,25V. Electrodes de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre (A,B,C); Vitesse de balayage 100 mV/s

La réduction de **2a** a été enregistrée dans le DMF (figure 32A) et présente deux vagues de réduction successives avec des maxima à -2,48 V et -3,00V respectivement. On peut voir en DPV que la première vague de réduction est environ deux fois plus intense que la seconde (figure 32B). La réduction de l'isomère **1a** présentait aussi deux vagues de réduction à -2,23 et -2,32 V vs ECS mais ces vagues apparaissaient isoélectroniques.⁷ L'attribution des vagues de réduction du composé **2a** est donc plus difficile. La première vague doit probablement contenir la réduction du corps indénofluorène et peut-être aussi la réduction du dimère de fluorène préformé.

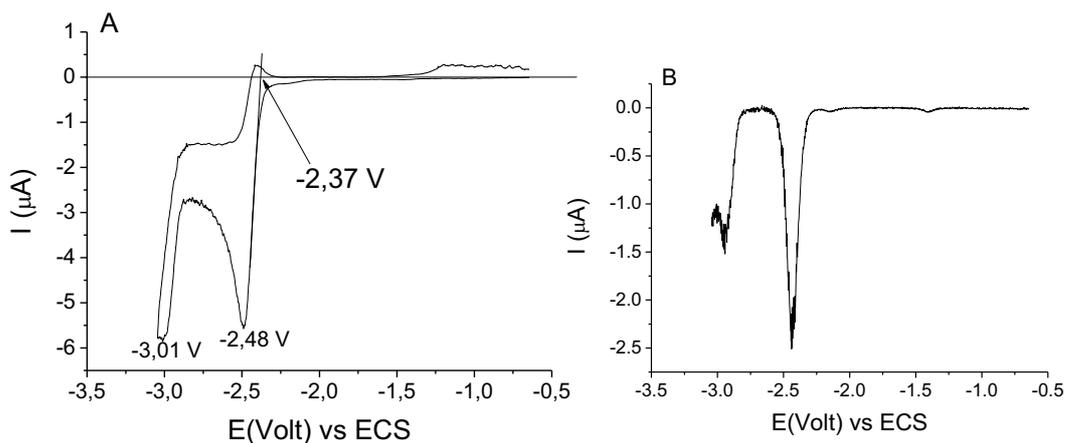


Figure 32 Voltammétrie cyclique (A) et DPV (B) en réduction du **(2,1-a)-DSF-IF** $2 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMF (Bu_4NPF_6 0,1 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

| | E_{ox} (V) | $E_{\text{seuil}}^{\text{ox}}$ (V) | $E_{\text{seuil}}^{\text{red}}$ (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE^{El} (eV) |
|-------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|
| (1,2-b)-IF | 1,31 (1e ⁻), 2,01 (>1e ⁻) | 1,21 | -2,41 | -5,61 | -1,99 | 3,62 |
| (2,1-a)-IF | 1,31 (1e ⁻), 1,98 (>1e ⁻) | 1,22 | -2,46 | -5,62 | -1,94 | 3,68 |
| 1a | 1,47 (1e ⁻), 1,95 (>1e ⁻) | 1,36 | -2,23 | -5,76 | -2,17 | 3,59 |
| 2a | 1,36 (1e ⁻), 1,69 (1e ⁻), 1,99 (>1e ⁻) | 1,24 | -2,37 | -5,64 | -2,03 | 3,61 |

Tableau 11 Propriétés électrochimiques et niveaux d'énergies des **(1,2-b)-IF**, **(2,1-a)-IF**, **1a** et **2a**

Les isomères **(1,2-b)-IF** et **(2,1-a)-IF** présentent des comportements électrochimiques très proches. Ces corps centraux indénofluorène gouvernent principalement les niveaux HOMO/LUMO des DSF-IFs correspondants. Cependant, comme vu précédemment dans les études RMN et RX, l'arrangement des unités fluorènes face à face dans **2a** ou de part et d'autre de l'unité indénofluorène dans **1a**, a une influence sur les propriétés physico-chimiques des DSF-IFs et par conséquent sur leurs niveaux HOMO/LUMO et sur leurs ΔE^{El} .

Etude des DSF-IFs aryles 1c-f² et 2c-g

Toutes les voltammétries cycliques et DPV nécessaires à la caractérisation des DSF-IFs **1c-f** et **2c-g** ont été réalisées et les caractéristiques électrochimiques de toutes ces molécules sont résumées dans le tableau 12.

Les voltammogrammes et DPV des dérivés **1f** et **2f**, dont les unités phényles sont substituées par des groupements nonyles, sont présentés à titre d'exemple de l'étude réalisée (figure 33).

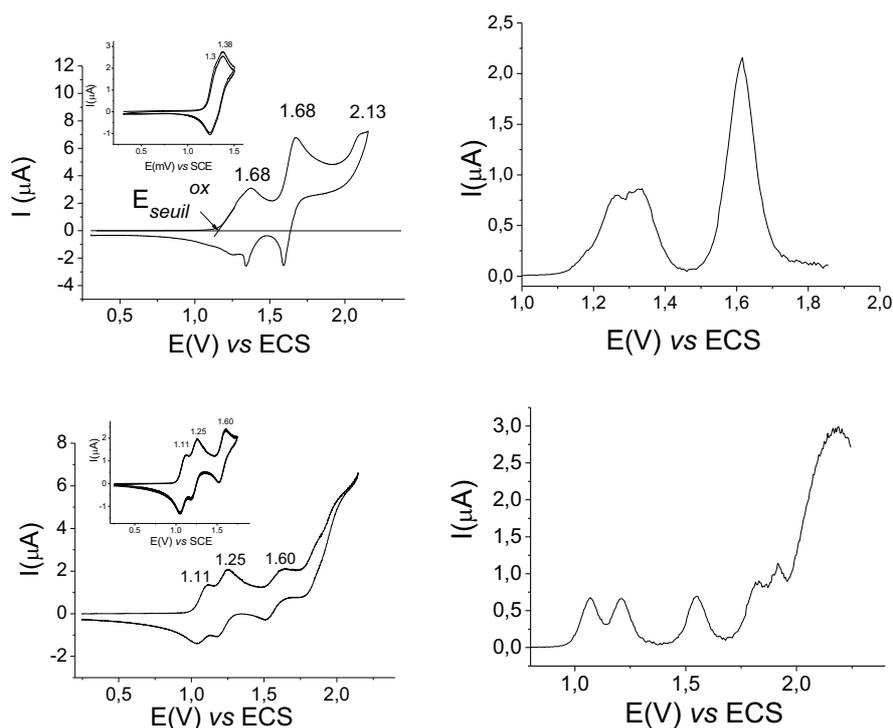


Figure 33 Voltammétries cycliques (à gauche) et DPV (à droite) du **DSF-IF 1f** (en haut) et du **DSF-IF 2f** (en bas) à 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), Encart dans la VC en haut, 2 cycles entre 0,25 et 1,5 V. Encart dans la VC en bas, 2 cycles entre 0,25 et 1,65 V. Electrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

Etudes des composés 1c-f

Les DSF-IFs aryles substitués **1c-f** présentent tous plusieurs vagues d'oxydation successives. Dans cette discussion, nous nous concentrerons sur les deux premiers transferts électroniques. Pour tous ces composés, la première vague d'oxydation présente un maximum de courant au potentiel E_{ox}^1 situé entre 1,28 V pour **1c** et 1,45 V pour **1d**. On constate que selon les substituants portés par les groupements aryles, ce premier potentiel de pic peut être légèrement décalé. Ceci peut être expliqué

² Le composé **1g** ayant été obtenu en trop faible quantité, il n'a pas été possible d'en faire son étude électrochimique.

par les effets électroattracteurs et/ou électrodonneurs des substituants des groupes phényles qui confèrent aux diaryle-fluorènes un pouvoir attracteur et/ou donneur plus ou moins important sur l'unité indénofluorényle centrale. En effet, **1c** portant trois groupements méthoxy électrodonneurs par unité phényle possède le potentiel d'oxydation le plus faible de la série (1,28 V). Au contraire, **1d** portant un atome de fluor électroattracteur par unité phényle possède le potentiel d'oxydation le plus élevé de la série (1,45 V). Le premier potentiel d'oxydation est donc variable en fonction de la nature et de la position des substituants portés par les groupements aryles.

Attribuer précisément la première oxydation des dérivés **1c-f** à l'oxydation de l'unité « aryle-fluorène-aryle » ou à l'oxydation du corps central indénofluorène (**1,2-b**)-IF est toutefois délicat. En effet, le DSF-IF **1a**, brique de base de **1c-f**, possède une première oxydation dont le maximum, situé à 1,47 V, a été attribuée à un transfert d'électron sur la partie indénofluorényle (voir plus haut). Cependant, des composés possédant des unités « aryle-fluorène-aryle », décrits dans la littérature, présentent des potentiels de première oxydation proches de 1,39 V vs ECS (voir par exemple le 2,7-bis-(4-*tert*-butylphényl)-9,9'-spirobifluorène⁷⁶ et le 2,2',7,7'-tétraphényl-9,9'-spirobifluorène⁷⁷). Les deux unités, indénofluorényle et « aryle-fluorène-aryle », possèdent donc des potentiels d'oxydations proches (1,47 V et 1,39 V resp.) et les DSF-IFs **1c-f** possèdent des potentiels d'oxydation se situant entre 1,28 V à 1,45 V.

Pour pouvoir attribuer avec précision le premier transfert électronique de la molécule **1f**, nous avons comparé son oxydation à celle d'un composé modèle **m1** possédant la même unité « aryle-fluorène-aryle » (figure 34).

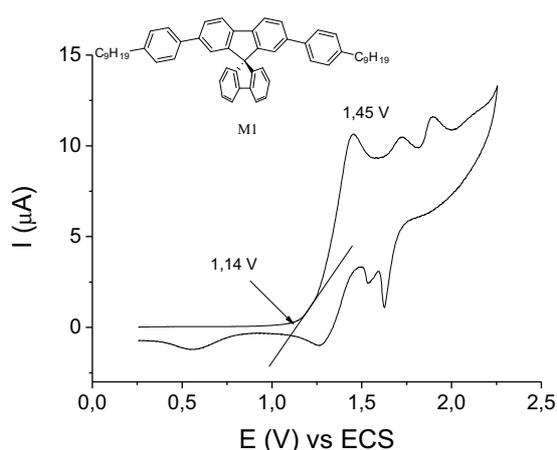


Figure 34 Voltammétrie cyclique de **m1** à 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

Le modèle **m1** possède une première oxydation multiélectronique à 1,45 V attribuée à l'oxydation de l'unité « aryle-fluorène-aryle ». Le composé **1f** s'oxyde lui à potentiel nettement moins anodique (1,30 V). Il semble donc logique d'attribuer le premier transfert d'électron dans **1f** à la partie indénofluorényle, plutôt qu'à l'unité « aryle-fluorène-aryle ». Cette attribution du premier transfert électronique à l'oxydation du corps central indénofluorène a aussi été faite pour les molécules **1d**, **1e** et **1f**.

En ce qui concerne la molécule **1c** dont les unités phényles portent trois groupements méthoxy, sa première oxydation est multiélectronique et présente un maximum à 1,28 V. Cette première oxydation est donc attribuée à un transfert électronique simultané sur les trois systèmes π .

Les composés **1d-f** présentent une seconde oxydation E_{ox}^2 dont le maximum est observé entre 1,38 V pour **1f** et 1,70 V pour **1e**. Dans le cas de **1f**, cette seconde oxydation est proche de la première oxydation de **m1** (1,45 V, voir figure 34). Nous avons donc attribué la deuxième oxydation du composé **1f** à celle de l'unité « aryle-fluorène-aryle ».

On peut, selon ces observations, conclure que les composés **1d-f** sont séquentiellement oxydés avec une première oxydation sur le cœur indénofluorényle puis une deuxième oxydation sur la partie « aryle-fluorène-aryle » ; le composé **1c** est oxydé directement à trois électrons dans une vague unique à 1,28 V.

Cependant, les deux oxydations successives à un électron des composés **1d-f** ne sont pas en accord avec le nombre d'électrons attendus pour oxyder à la fois le corps indénofluorène et les deux unités « aryle-fluorène-aryle ». Il est donc probable qu'après le second échange électronique, la répulsion des deux charges positives entraîne une stabilisation de ces dernières sur les unités « aryle-fluorène-aryle ». Des études plus approfondies méritent d'être faites sur les différentes formes oxydées de ces composés afin d'attribuer de manière certaine les différentes oxydations (spectroélectrochimie, électrocristallisation...).

Etudes des composés 2c-g

Les DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*), **2c-g**, présentent une première vague d'oxydation réversible dont le maximum se situe entre 1,07 V pour **2c** et 1,20 V pour **2d**. Comme précédemment pour les DSF-IFs **1c-f**, le premier potentiel d'oxydation est variable en fonction de la nature électrodonneuse ou électroacceptrice des substituants portés par les groupements aryles.

On peut remarquer que les DSF-IFs **2c-g** sont oxydés à des potentiels nettement moins anodiques (entre 1,07 et 1,2 V) que les potentiels d'oxydation de (i) leurs homologues **1c-f** (entre 1,28 et 1,42

V), (ii) leur brique de base **2a** dont la première oxydation centrée sur la partie indénofluorényl se produit à 1,36 V, et enfin de (iii) l'indénofluorène (**2,1-a**)-IF dont l'oxydation est à 1,31 V. La première oxydation de **2c-g** n'est donc pas centrée sur le corps central indénofluorène.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation des unités « aryle-fluorène-aryle » se produit à des potentiels plus anodiques que celle des indénofluorényles donc la première oxydation de **2c-g** n'est pas non plus centrée sur les « aryle-fluorène-aryle ».

C'est l'arrangement spécifique face à face des « aryle-fluorène-aryle » dans les composés **2c-g** qui conduit à des interactions de type π - π et donc à une augmentation de la conjugaison à travers l'espace (de type cyclophane) qui est à l'origine du décalage de cette première oxydation vers des potentiels moins anodiques (voir partie bibliographique).^{64,78} Pour tous les composés **2c-g**, la première oxydation est celle du dimère d'unités « aryle-fluorène-aryle » face à face.

Le second potentiel d'oxydation des composés **2c-g** est observé à un potentiel de 1,3 V ($\pm 0,01$ V), proche du premier potentiel d'oxydation du corps indénofluorène **2a** observé à 1,36 V. La seconde oxydation est donc attribuée à celle du corps indénofluorène.

En conclusion, les composés **2c-g** présentent tous une première oxydation monoélectronique centrée sur le dimère « aryle-fluorène-aryle » préformé du fait de la géométrie particulière de ces molécules, la seconde oxydation ayant alors lieu sur l'unité indénofluorène.

Après avoir analysé les comportements électrochimiques des composés, nous avons déterminé et comparé les propriétés électroniques des isomères et en particulier les valeurs des niveaux de leurs HOMO, LUMO et gap électrochimique.

Les potentiels seuils d'oxydation $E_{\text{seuil}}^{\text{ox}}$ des DSF-IFs de géométrie (1,2-*b*) **1c-f** sont toujours situés à des potentiels plus anodiques que ceux de leurs isomères (2,1-*a*) **2c-f**. Par conséquent, les niveaux HOMO de **1c-f** ($-5,59 \pm 0,17$ eV) sont à des énergies plus basses que les HOMO de **2c-f** ($-5,41 \pm 0,08$ eV). Les niveaux d'énergies des HOMO de **1c-f** s'étalent sur une faible gamme d'énergie ($-5,49$ eV pour **1c** à $-5,73$ eV pour **1d**) et sont tous plus élevés que le niveau de la HOMO du DSF-IF **1a** ($-5,76$ eV).

De la même manière, les niveaux d'énergies des HOMO de **2c-f** s'étalent sur une faible gamme d'énergie ($-5,33$ eV pour **2c** à $-5,50$ eV pour **2d**) et sont tous plus élevés que le niveau de la HOMO du DSF-IF **2a** ($-5,64$ eV). Ces observations nous ont permis de conclure que les niveaux HOMO des DSF-IFs **1c-f** et **2c-f** ne sont pas uniquement reliés aux propriétés des corps centraux indénofluorènes mais

aussi à l'influence des unités « aryle-fluorène-aryle » et au positionnement de ces unités dans les molécules, soit en face à face et en interaction, soit de part et d'autre du corps indénofluorène et donc sans interaction.

Il est important de noter également que les niveaux HOMO peuvent être aussi légèrement modulés en fonction des substituants portés par les groupements aryles. En effet, le couple d'isomères **1d/2d** présente les potentiels d'oxydation les plus anodiques et donc des niveaux HOMO les plus faibles de tous les composés étudiés. Ceci peut être attribué au pouvoir fortement électroattracteur des atomes de fluor portés par les groupements aryles.

Pour les deux séries de molécules, **1c-f** et **2c-g**, l'oxydation à plus haut potentiel permet d'observer des vagues d'oxydations multiélectroniques supplémentaires. Lors d'enregistrement de cycles récurrents en voltammétrie cyclique, l'apparition et la croissance de nouvelles vagues d'oxydation réversibles ainsi que le recouvrement des électrodes de travail par des dépôts insolubles dans le CH₂Cl₂ est la signature de processus de polymérisation. Ces processus de polymérisation et le comportement électrochimique des polymères électrogénérés n'ont pas été étudiés plus en détails dans le cadre de cette thèse.

| | E_{ox} (V) | E_{seuil}^{ox} (V) | E_{seuil}^{red} (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE^{El} (eV) |
|-----------|--|---|--|------------------|------------------|-----------------------------|
| 1c | 1,28 (3e ⁻), 1,53 (2e ⁻), 1,75 (1e ⁻), 1,96 (2e ⁻) | 1,09 | -2,40 | -5,49 | -2,00 | 3,49 |
| 2c | 1,07 (2e ⁻), 1,31 (1e ⁻), 1,51 (2e ⁻), 1,63 (2e ⁻), 1,93 (1e ⁻) | 0,93 | -2,42 | -5,33 | -1,98 | 3,35 |
| 1d | 1,45 (1e ⁻), 1,55 (1e ⁻), 1,66 (1e ⁻), 1,87 (>1e ⁻), 1,96 (>1e ⁻) | 1,33 | -2,24 | -5,73 | -2,16 | 3,57 |
| 2d | 1,20 (1e ⁻), 1,36 (1e ⁻), 1,58 (1e ⁻), 2,06 (>1e ⁻) | 1,10 | -2,39 | -5,50 | -2,01 | 3,49 |
| 1e | 1,42 (1e ⁻ , épaulement), 1,70 (>1e ⁻) | 1,17 | -2,4 | -5,57 | -2,00 | 3,57 |
| 2e | 1,13 (1e ⁻), 1,31 (1e ⁻), 1,57 (1e ⁻), 1,97 (2e ⁻) | 1,02 | -2,4 | -5,42 | -2,00 | 3,42 |
| 1f | 1,30 (1e ⁻), 1,38 (1e ⁻), 1,68 (2e ⁻), 2,13 (>1e ⁻) | 1,19 | -2,33 | -5,59 | -2,07 | 3,52 |
| 2f | 1,11 (1e ⁻), 1,25 (1e ⁻), 1,60 (1e ⁻), 1,87 (>1e ⁻), 2,02 (>1e ⁻) | 1,01 | -2,38 | -5,41 | -2,02 | 3,39 |
| 2g | 1,10 (1e ⁻), 1,32 (1e ⁻), 1,73 (1e ⁻), 1,96 (>2e ⁻) | 0,99 | -2,44 | -5,39 | -1,96 | 3,43 |

Tableau 12 Propriétés électrochimiques des composés **1c-f** et **2c-g**

Pour conclure, les investigations électrochimiques des **(2,1-a)-IF**, **1a,c-f** et **2a,c-g** ont permis de mettre en évidence les grandes différences de propriétés de ces deux familles d'isomères.

Les deux isomères **1a** et **2a** non substitués par des groupements aryles possèdent des propriétés très similaires et leur première oxydation est centrée sur le corps indénofluorène. Toutefois, une vague d'oxydation supplémentaire est observée lors de l'oxydation de **2a** et a été attribuée à l'oxydation du dimère formé par les deux unités fluorènes face à face (figure 35).

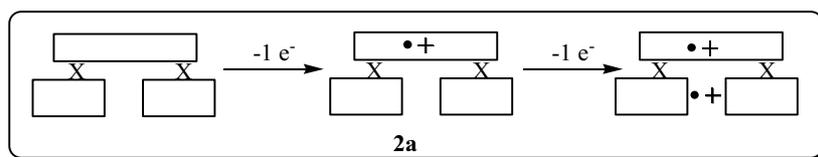


Figure 35 Mécanisme d'oxydation de **2a**

La seconde oxydation de **1a**, a lieu à potentiel plus anodique et a été attribuée à l'oxydation d'une unité fluorène (figure 36), toutefois, la répulsion des charges positives sur les unités spiroconjuguées doit probablement conduire à une stabilisation du dication sous une forme où les deux charges sont portées par les fluorènes.

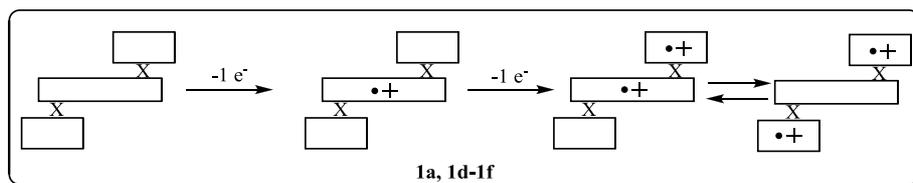


Figure 36 Mécanisme d'oxydation des composés **1a, 1d-f**

Un comportement analogue est observé lors de l'oxydation des composés **1d-f** qui ont eux aussi une première oxydation centrée sur le cœur indénofluorényle et une seconde oxydation sur une unité fluorène avec probablement une stabilisation du dication avec les deux charges sur les unités fluorènes (figure 36).

Un cas particulier a été mis en évidence pour le composé **1c**, qui s'oxyde en une seule vague à trois électrons conduisant directement au trication radical (figure 37).

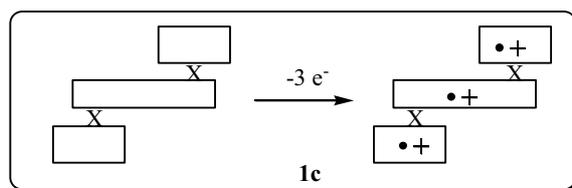


Figure 37 Mécanisme d'oxydation de **1c**

Les composés **2c-f** possèdent une première vague d'oxydation à potentiel moins anodique que celle du composé **2a**, cette première oxydation a été attribuée à celle du dimère « aryle-fluorène-aryle » préformé dans ces molécules par interactions intramoléculaires de type π - π entre les unités « aryle-fluorène-aryle » face à face (figure 38). La seconde oxydation est alors attribuée à celle du corps indénofluorène.

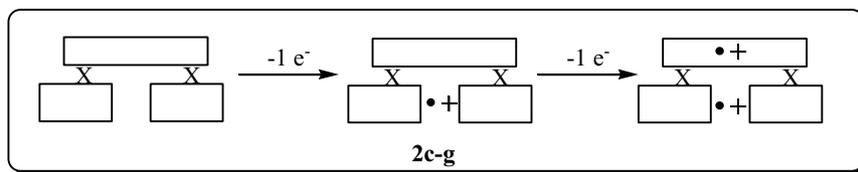


Figure 38 Mécanisme d'oxydation de **2c-g**

L'ensemble de ces résultats a été confirmé par des calculs théoriques effectués par le Dr. F. Barrière. Ces résultats ne sont pas développés ici.

4.5 Propriétés optiques

L'ensemble des résultats de spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence est résumé dans le tableau 13. En vue d'une application en tant que couche émissive dans des OLEDs, les mesures optiques ont été réalisées en solution mais aussi à l'état solide. Les dépôts solides ont été réalisés par spin-coating (voir partie expérimentale pour plus de détails).

Les rendements quantiques de fluorescence (nombre de photons émis/ nombre de photons absorbés) en solution (Φ_{sol})⁴⁷ ont été déterminés pour toutes les molécules en utilisant des procédures standards²⁴ par rapport à un référent de rendement quantique connu absorbant dans le même domaine de longueur d'onde (sulfate de quinine dans une solution de H₂SO₄ 1N ; Φ_{sol} = 0,546) et en appliquant l'équation suivante :

$$\Phi_{sol} = \Phi_{ref} \times 100 \times \frac{T_s \times A_r}{T_r \times A_s} \times \left(\frac{n_g}{n_r}\right)^2$$

Avec :

s : échantillon

r : référence

T : aire d'intégration de la bande d'émission (unité arbitraire)

A : densité optique de la longueur d'onde d'excitation utilisée

n : indice de réfraction du solvant

Absorption en solution

Les spectres d'absorptions UV-visible du **(1,2-*b*)-IF** et de **1a** avaient déjà fait l'objet d'études dans le groupe.⁷

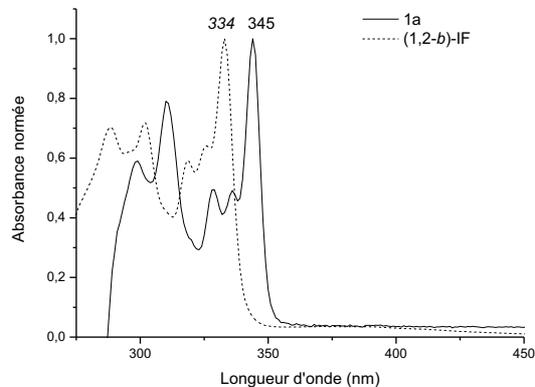


Figure 39 Spectres d'absorption UV-visible en solution (THF, normés) du **(1,2-*b*)-IF** et de **1a**

Le spectre d'absorption de **1a** dans le THF présente une structure vibronique fine avec un maximum à 345nm (figure 39). Cette dernière transition a été attribuée à l'absorption du chromophore (1,2-*b*)-indénofluorényl. Cependant, l'effet des unités fluorènes sur le corps indénofluorényl, en particulier la spiroconjugaison,⁷⁹⁻⁸¹ entraîne un déplacement bathochrome de l'absorption du dérivé **1a** de 11 nm comparé au **(1,2-*b*)-IF** seul ($\lambda_{\text{max}}=334\text{nm}$) (figure 39).

Les DSF-IFs substitués par des groupements aryles **1c-g** présentent, en solution dans le THF, un spectre d'absorption mal résolu entre 290 nm et 375 nm (figure 40).

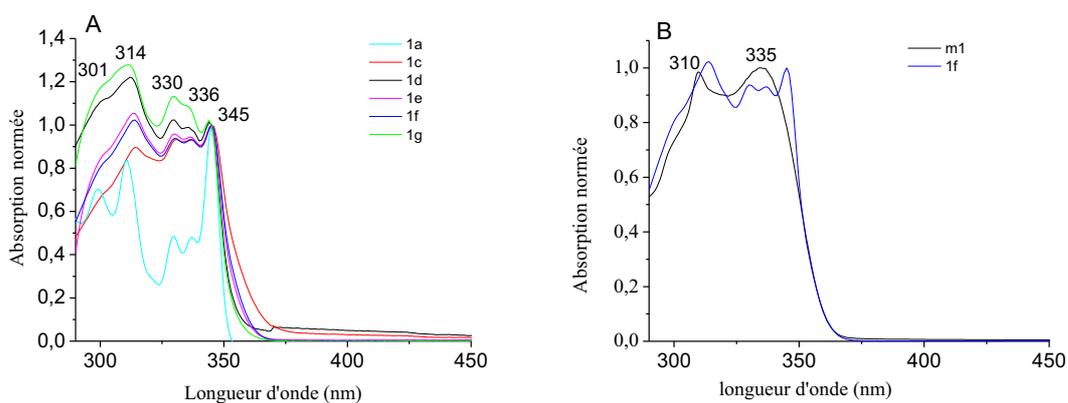


Figure 40 Spectres d'absorption en solution (THF, normés sur 345 nm) de **1a, 1c-g** (A) ; spectres d'absorption en solution (THF, normés) de **m1** et **1f** (B)

On peut toutefois distinguer sur ces spectres cinq maxima à 301 (épaulement), 314, 330, 336 et 345 nm en accord avec les maxima observés sur le spectre du DSF-IF **1a**, brique de base des DSF-IFs **1c-g** (figure 40A). Le manque de définition des spectres **1c-g** peut s'expliquer par la liberté de rotation des groupements aryles autour de la liaison carbone-carbone entre les unités aryles et le fluorène.

L'étude du composé modèle **m1** a permis de mieux détailler l'attribution des différentes transitions électroniques. Le spectre d'absorption de **m1** présente deux maxima à 310 et 335 nm que l'on retrouve dans le spectre d'absorption de son homologue DSF-IF **1f** (figure 40B). On remarque que le spectre de **m1** n'a pas la bande à 345 nm observées chez les DSF-IFs et attribuée à l'unité indénofluorényle. De plus, la bande à 314 nm et les deux bandes éclatées à 330 et 336 nm observées dans tous les DSF-IFs **1c-g** ont été attribuées aux unités « aryle-fluorène-aryle ». Ces bandes sont également présentes pour plusieurs dérivés oligoaryles reliés à des unités spirobifluorènes décrits dans la littérature.^{31,82} Par exemple, le 2,2',7,7'-tétraphényl-9,9'-spirobifluorène,⁸² qui peut être considéré comme la fusion de deux unités « phényl-fluorène-phényl » par un pont spiro, possède en solution une large bande d'absorption avec deux maxima à 313 et 333 nm, en accord avec les deux bandes observés dans **1c-g**. On peut conclure que tous les DSF-IFs **1c-g** présentent une combinaison des propriétés optiques des unités « aryle-fluorène-aryle » et du corps central (1,2-*b*)-indénofluorényle.

Les spectres d'absorptions en solution des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) et du **(2,1-*a*)-IF**, brique de base des DSF-IFs, ont ensuite été étudiés et comparés à leurs homologues (1,2-*b*). Le spectre d'absorption UV-visible du **(2,1-*a*)-IF** présente deux bandes d'absorption ayant des maxima à 307 et 322 nm (figure 41).

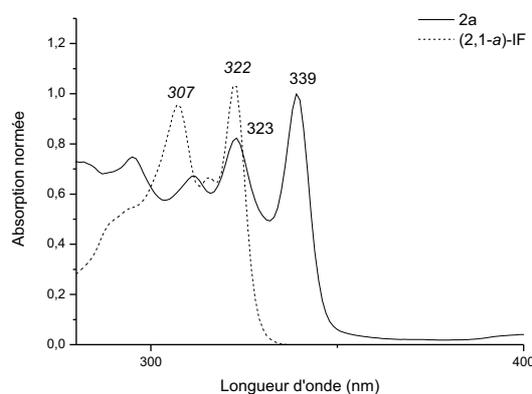


Figure 41 Spectres d'absorption UV-visible en solution (THF, normés) de **(2,1-*a*)-IF** et de **2a**

Le maximum d'absorption du **(2,1-a)-IF** est décalé de 12 nm vers le bleu comparé à son homologue (1,2-*b*). Ce décalage entraîne une augmentation du gap optique qui est de 3,76 eV pour le **(2,1-a)-IF** alors qu'il est de 3,61 eV pour le **(1,2-b)-IF**. Cette différence entre les gaps suggère une meilleure délocalisation des électrons π dans le **(1,2-b)-IF**. Le spectre d'absorption du **2a** présente aussi deux maxima distinct à 323 et 339 nm, décalés de 16-17 nm vers le rouge par rapport à **(2,1-a)-IF** (figure 41). Ce décalage vers le rouge est plus important que celui observé entre les dérivés IF et DSF-IF de géométrie (1,2-*b*) (10-11 nm) et peut-être attribué à la plus forte influence des unités fluorènes « face à face » dans les composés de géométrie (2,1-*a*). L'influence électronique sur l'indénofluorényle d'un dimère de fluorène (**2a**) est donc plus importante que celle de deux unités fluorènes qui ne sont pas en interaction (**1a**).

Les spectres d'absorption de **2c-g** substitués par des groupements aryles apparaissent eux aussi mal résolus entre 290 nm et 375 nm (figure 42A).

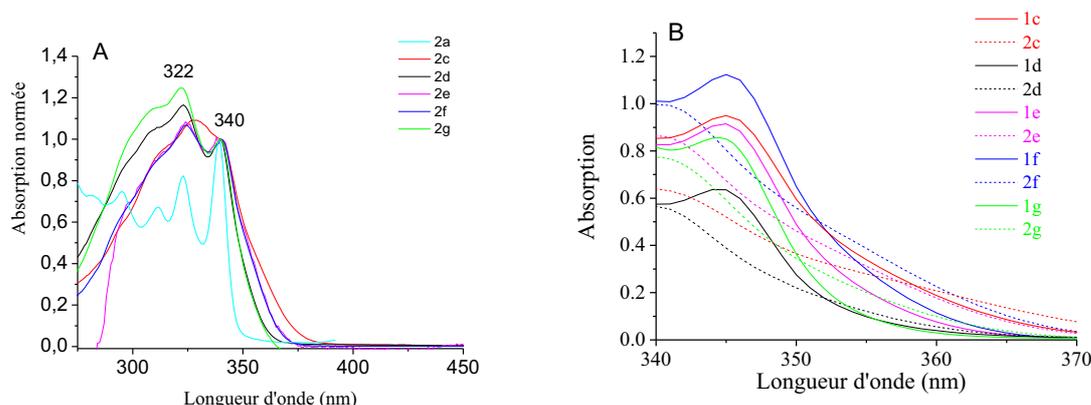


Figure 42 Spectres d'absorption en solution (THF, normés sur 340 nm) de **2a, 2c-g** (A) ; agrandissement de la zone entre 340 et 370 des spectres d'absorption en solution (THF, 10^{-5} M) de **1c-g** et **2c-g** (B)

On peut observer deux maxima à 322 et 340 nm. La transition à plus basse énergie (340 nm) correspond bien à celle de **2a**. Cette transition a donc été attribuée, comme précédemment pour les composés de géométrie (1,2-*b*), aux corps centraux indénofluorényles (2,1-*a*). Une observation fine des seuils d'absorbance des DSF-IFs (figure 42B) montre que pour tous les DSF-IFs **2c-g** le seuil d'absorbance est décalé vers le rouge relativement au seuil d'absorbance observé pour les homologues **1c-g**. Cette différence de seuil d'absorption a été rapportée dans la littérature pour d'autres systèmes de molécules présentant des interactions π/π entre chromophores face à face (voir partie bibliographique).^{54,83-84} A l'état fondamental, ces interactions π/π entre les chromophores face à face sont donc en accord avec les résultats obtenus en RMN et en électrochimie.

Absorption à l'état solide

Afin de déterminer la possible formation d'agrégats à l'état solide causés généralement par des interactions π/π ou CH- π intermoléculaires, des dépôts solides sur substrat de quartz ont été réalisés par « spin-coating » et les spectres d'absorption UV-visible et d'émission ont été enregistrés. En effet, ce type de comportement entraîne souvent des émissions parasites en fluorescence. Les DSF-IFs **1e** et **1g** n'ont pas pu être étudié à l'état solide pour des raisons de trop faibles solubilités. Les spectres à l'état solide ne présentent qu'un léger déplacement bathochrome d'environ 5 nm par rapport aux spectres en solution et une bande plus large. Ceci peut être expliqué par l'environnement possédant des constantes diélectriques différentes (figure 43).^{82,85}

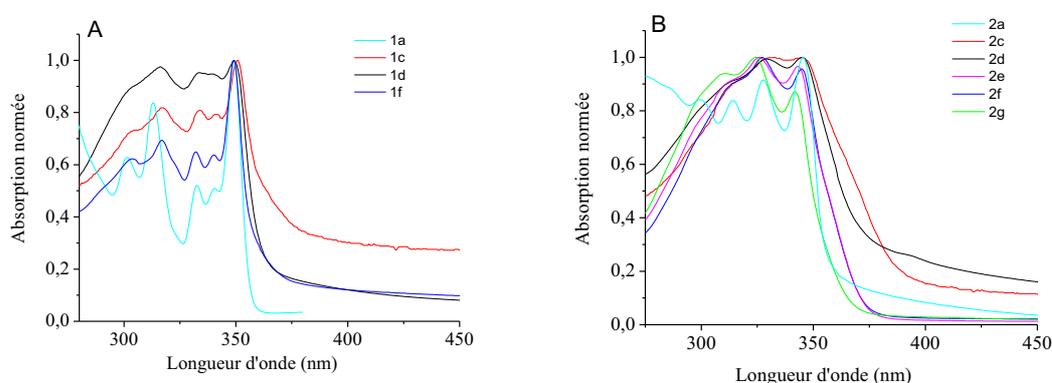


Figure 43 Spectres d'absorption à l'état solide (normés) de **1a**, **1c-d** et **1f** (A) ; spectres d'absorption à l'état solide (normés) de **2a**, **2c-g** (B)

La forte similarité entre les spectres à l'état solide et les spectres en solution montre clairement qu'il n'y a pas d'agrégation à l'état solide. Cette observation est de bon augure pour les applications futures en OLEDs.

Fluorescence en solution

Le spectre de fluorescence de **1a** en solution (THF) présente une structure vibronique fine avec un maximum d'émission à 348 nm (figure 44A). Ce spectre est très similaire à celui de **(1,2-b)-IF⁷** avec cependant un déplacement bathochrome de 9 nm, le maximum de l'IF étant à 339 nm. Ce décalage est lié à l'influence des deux unités fluorènes reliées par les ponts spiro sur le corps indénofluorényl.⁷

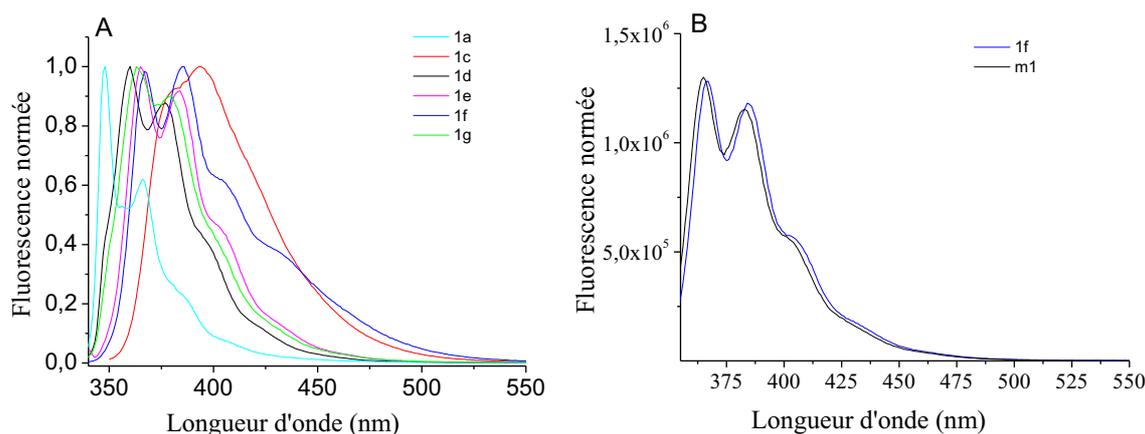


Figure 44 Spectres de fluorescence en solution (THF, normés) de **1a**, **1c-g** (A) ; spectres de fluorescence en solution (THF, 10^{-6} M) de **m1** et **1f** (B)

Les spectres de fluorescence des DSF-IFs substitués par des groupements aryles **1d-g** présentent deux bandes bien définies dans la zone proche UV, soit 360/368 et 377/385 nm (figure 44A). La première bande d'émission est décalée vers le rouge par rapport à celle de **1a** du fait de la forte contribution des groupements aryles entraînant un état excité de plus grande conjugaison. Cet effet a été démontré précédemment pour d'autres dérivés d'indénofluorènes.²⁴ Cette caractéristique est aussi confirmée par le fait que les spectres de fluorescence de **1d-g** sont mieux définis que leurs spectres d'absorption. Ceci suggère qu'à l'état excité, les liaisons carbone-carbone reliant les groupements aryles au fluorène présentent un certain caractère de double liaison soit une structure plus rigide et plane.⁸⁶

Le seul DSF-IF de géométrie (1,2-*b*) qui présente un comportement différent est le **1c**. En effet, le spectre de fluorescence de **1c** est plus large, moins bien défini et décalé vers le rouge par rapport à ses analogues **1d-g** (figure 44A). Ceci peut être expliqué par l'effet électrodonneur des groupements méthoxy portés par les groupements phényles. La substitution différente par des groupements électrodonneur ou électroattracteur peut permettre de moduler la longueur d'onde d'émission des DSF-IFs de géométrie (1,2-*b*).

Le spectre de fluorescence du composé modèle **m1** est quasiment identique à celui du DSF-IF **1f** (figure 44B). Sachant que les rendements quantiques de **m1** et **1f** sont très proches, respectivement 75 et 77%, et que les coefficients d'absorption molaires le sont également, autour de $1,15 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, il est raisonnable de conclure que l'émetteur principal en fluorescence de **1f** est l'unité « aryle-fluorène-aryle ».

De la même façon, la fluorescence de **1c-g** semble être principalement due à l'émission des unités « aryle-fluorène-aryle ». En effet, les spectres d'émission sont très différents de ceux des dérivés non substitués par des groupements aryles (**1a-b**). D'autre part, les coefficients d'absorption molaire et les rendements quantiques sont aussi différents. En effet, **1c-g** possèdent des coefficients d'absorption molaire nettement plus élevés (autour de 10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹ contre $1,5 - 3,5 \cdot 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour **1a-b**, voir annexes) et des rendements quantiques de 75-80% contre 62-70% pour **1a-b**.

Les déplacements de Stokes pour **1c-g** sont de 15 nm pour **1d** à 36 nm pour **1c**, et sont en accord avec une structure moléculaire rigide. Cependant, ces déplacements de Stokes sont plus larges que ceux observés pour les dérivés sans groupements aryles **1a** et **1b**, 3 et 4 nm respectivement. Cette différence de déplacement de Stokes a été attribuée à i) la liberté de rotation des groupements aryles dans **1c-g** qui conduit à une perte de rigidité et ii) à la différence d'émetteur de fluorescence, c'est-à-dire le cœur indénofluorényle pour **1a** et **1b** et les unités « aryle-fluorène-aryle » pour **1c-g**.

Les spectres de fluorescence des DSF-IFs de géométrie (2,1-*a*) et le (2,1-*a*)-IF ont aussi été étudiés en solution dans le THF (figure 45).

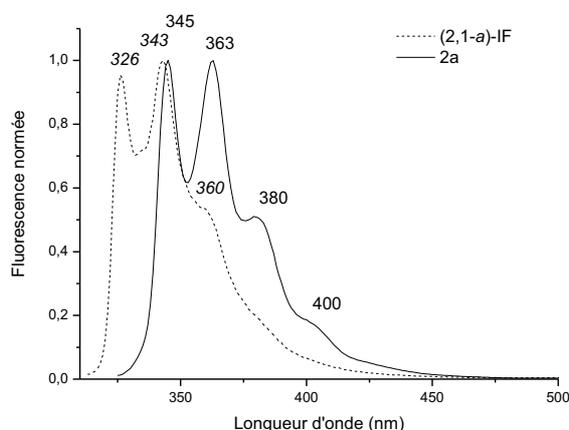


Figure 45 Spectres de fluorescence en solution (THF, normés) de (2,1-*a*)-IF et de **2a**

Le spectre d'émission du (2,1-*a*)-IF présente deux bandes bien définies à 326 et 343 nm et un épaulement à 360 nm, décalé vers le rouge de 13 nm par rapport à son isomère (1,2-*b*)-IF (figure 45). Ce décalage hypsochrome est semblable à celui observé en absorption UV-visible. Grâce à la structure rigide et plane du (2,1-*a*)-IF, le déplacement de Stokes n'est que de 4 nm. De plus le rendement quantique est élevé, de l'ordre de 60%, et proche de celui du (1,2-*b*)-IF. Le **2a** présente également deux bandes principales bien définies à 345 et 363 nm, une plus petite à 380 nm et un épaulement à 400 nm, décalés vers le rouge de 19-20 nm par rapport au (2,1-*a*)-IF. Ce décalage est

plus important que pour les composés **(1,2-*b*)-IF** et **1b**, à savoir 9 nm, et peut être expliqué par les différentes influences des fluorènes face à face de **2a** par rapport aux fluorènes à l'opposé de **1a**. Enfin, le DSF-IF **2a** présente également un faible déplacement de Stokes de 6 nm et un rendement quantique élevé de 60 %, très similaires à ceux du **(2,1-*a*)-IF**.

Les spectres de fluorescence des DSF-IFs **2c-g** sont très différents de ceux de leurs isomères **1c-g** et de celui de leur brique de base **2a** (figure 46).

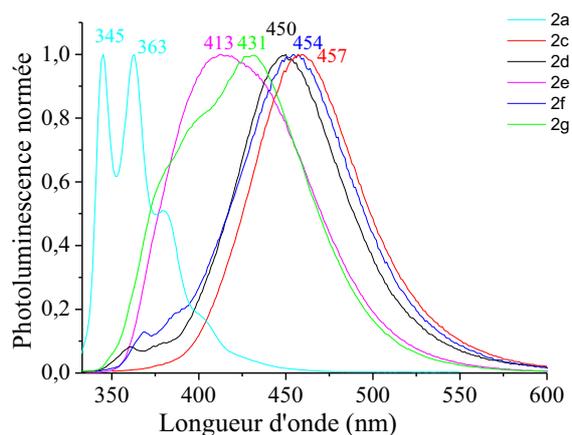


Figure 46 Spectres de fluorescence en solution (THF, normés) de **2a, 2c-g**

Les composés **2c-g** présentent une bande large non structurée et décalée vers le rouge par rapport aux **1c-g** et au **2a**, avec des maxima allant de 413 nm pour **2e** à 457 nm pour **2c** (figure 46). De plus, les déplacements de Stokes sont nettement plus importants que pour les isomères de géométrie **(1,2-*b*)**, avec des valeurs de 64 nm pour **2g** à 116 nm pour **2c**. Ceci souligne que les unités « aryle-fluorène-aryle » et leurs interactions ont une influence importante sur les spectres d'émissions.

Suites aux observations faites par électrochimie et par spectroscopie d'absorption UV-visible, nous avons émis l'hypothèse que les caractéristiques spécifiques de fluorescence des composés **2c-g** provenaient d'excimères intramoléculaires se formant à l'état excité du fait des interactions π entre unités « aryle-fluorène-aryle ». Plusieurs équipes de recherche ont rapportés des comportements similaires en spectroscopie de fluorescence, comme par exemple pour des molécules cruciformes basées sur des oligophényls,⁵⁷ des dérivés d'éthynyltriphenylène,⁶² des polymères de dibenzofulvène portant des chaînes fluorènes,⁸⁷ des carbazolophanes⁸⁸ et des dérivés de pyrènes.^{83,89} Il est important de préciser que les excimères sont formés suite à des interactions intramoléculaires et non intermoléculaires. En effet, i) les spectres de fluorescence de **2c-g** sont indépendants de la concentration, ii) les spectres liquides sont très proches des spectres solides (voir discussion plus bas

et figures 43 et 47) et iii) les spectres de fluorescence sont indépendants des longueurs d'ondes d'excitation. Il existe donc des interactions π - π dans les composés **2c-g** non seulement à l'état fondamental, mais aussi de manière plus forte encore à l'état excité.

Malgré le rendement quantique élevé de **2a** d'environ 60%, on note une diminution importante des rendements quantiques des DSF-IFs substitués par des groupements aryles **2c-g**, 30% pour **2d** à 48 % pour **2e**. Ce phénomène est l'opposé de ce qui est observé avec les isomères **1c-g** dont le rendement quantique est supérieur à celui de la brique de base **1a**. La baisse de rendement quantique due à la formation d'excimères est un phénomène classique observé dans la littérature,⁵⁷ et est en accord avec une émission d'excimères dans le cas de **2c-g**. Ceci met bien en évidence que la fluorescence des dérivés **2c-g** provient d'excimères intramoléculaires et non des unités « aryle-fluorène-aryle » indépendantes.

On notera aussi que, la substitution différente des groupements aryles portés par les fluorènes permet de moduler les longueurs d'onde d'émission et les rendements quantiques. En effet, les dérivés **2c**, **2d** et **2f** présentent en spectroscopie de fluorescence des bandes très similaires centrées sur 450 nm, des rendements quantiques d'environ 30% et des déplacements de Stokes d'environ 110 nm. Les dérivés **2e** et **2g** possèdent eux des propriétés différentes avec des déplacement de Stokes plus faibles (73 et 64 nm respectivement), des rendements quantiques plus élevés (48 et 38 % respectivement) et des maxima d'émission plus bas (413 et 431 nm respectivement). Les propriétés de fluorescence de **2e** et **2g** sont donc très différentes de leurs homologues **2c**, **2d** et **2f**. Ceci est expliqué par l'encombrement stérique plus important entre des groupements aryles en raison des groupements *tertio*-butyle portés par **2e** et **2g** (voir étude cristallographique). Cette gêne stérique entraîne des interactions π - π moins fortes entre unités « aryle-fluorène-aryle » donc des émissions à plus basses longueurs d'ondes et des rendements quantiques plus élevés. Substituer différemment les DSF-IFs aryles de géométrie (2,1-*a*) permet de moduler facilement la longueur d'onde d'émission de ce type de composés.

Fluorescence à l'état solide

Comme précédemment pour l'absorption UV-visible nous avons mesuré la fluorescence à l'état solide des DSF-IFs de géométrie (1,2-*b*) et (2,1-*a*). Cette étude est importante en vue de l'utilisation de ces composés comme couche émissive en OLED. Les spectres de fluorescence à l'état solide **1c**, **1d** et **1f** présentent un déplacement bathochrome plus important qu'en solution, de l'ordre de 24/25 nm (figure 47A).

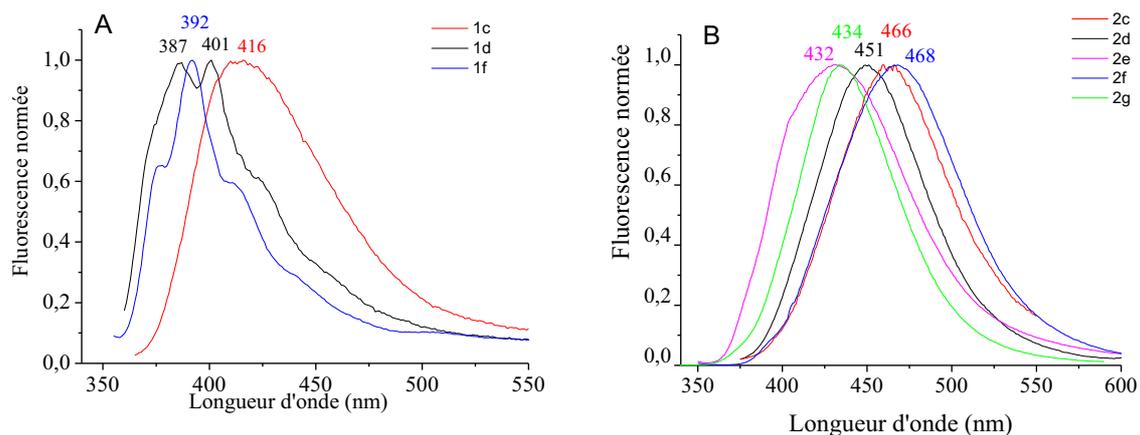


Figure 47 Spectres de fluorescence à l'état solide (normés) de **1c**, **1d** et **1f** (A) ; spectres de fluorescence à l'état solide (normés) de **2c-2g** (B)

Les spectres de fluorescence solide des composés **2c-g** sont légèrement décalés vers le rouge par rapport aux spectres liquides mais très similaires d'aspect (figure 47B). Le **2e** et le **2g**, substitués par les groupements les plus encombrants de la série, présentent les plus grandes variations. Une étude détaillée sur les effets entre taille des groupements des unités fluorènes et propriétés optiques à l'état solide est actuellement en cours au laboratoire.⁹⁰ Cependant, ces phénomènes n'ont pas encore été compris intégralement et ne seront pas discutés dans cette thèse.

Des spectres de fluorescence solide de **2c-g**, on peut néanmoins noter que la similarité entre spectres liquides et solides des composés **2c-g** est à nouveau une preuve que la fluorescence provient d'excimères intramoléculaires. Les spectres d'émission solides sont stables et les composés **2c-g** sont donc également des candidats intéressants pour des applications futures en OLEDs.

Ces composés présentent une émission bleu/violet stable sans bande d'émission parasite à plus basse énergie, comme généralement observé pour des dérivés de fluorènes.^{71,91} L'absence de bande parasite dans le vert s'explique facilement par :

- l'absence d'atome de carbone potentiellement oxydable dans les molécules que nous avons étudiées.
- l'absence d'empilement des molécules conduisant à des interactions π/π intermoléculaires du fait de la structure tridimensionnelle des composés **1a-g** et **2a-g**.^{71,91}

| | λ_{abs} liq (nm) | λ_{abs} film (nm) | $\lambda_{\text{em liq}}$ (nm) | λ_{em} film (nm) | λ_{Em^-} λ_{abs} liq (nm) | ϕ_{sol} (%) |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------|
| (1,2-b)-IF⁷ | 289, 302, 319, 328, 334 | - | 339, 347, 356 | - | 5 | 61 |
| (2,1-a)-IF | 307, 315, 322 | - | 326, 343, 360 | - | 4 | 60 |
| 1a | 299, 310, 328, 336, 345 | 301, 313, 332, 340, 349 | 348, 355, 366, 388 (ép), 405 (ép) | 355, 374, 386 | 3 | 62 |
| 2a | 295, 311, 323, 339 | 300, 314, 323, 339 | 345, 363, 380 (ép), 400 (ép) | - | 6 | 60 |
| 1b¹⁶ | 294, 302, 314, 330, 338, 346 | 305 (ép), 316, 333, 340, 350 | 350, 368, 390 (ép), 410 (ép) | 374, 394, 415 (ép) | 4 | 70 |
| 2b¹⁶ | 295, 307, 323, 340 | 285, 298 (ép), 308, 320, 326, 344 | 346, 365, 382 (ép), 404 (ép) | 350, 369, 388, 408 (ép) | 6 | 68 |
| 1c | 301 (ép), 314, 331, 337, 345 | 303 (ép), 317, 332, 341, 351 | 381 (ép), 393 | 416 | 36 | 75 |
| 2c | 314 (ép), 328, 340 | 314 (ép), 332, 345 | 457 | 466 | 116 | 35 |
| 1d | 301 (ép), 313, 330, 336, 345 | 301 (ép), 316, 333, 341, 349 | 360, 377, 397 (ép), 417 (ép) | 387, 401, 423, 448 (ép) | 15 | 77 |
| 2d | 311 (ép), 323, 340 | 312 (ép), 329, 345 | 450 | 451 | 110 | 30 |
| 1e | 301 (ép), 314, 330, 336, 345 | - | 365, 384, 403 (ép), 426 (ép) | - | 20 | 77 |
| 2e | 311 (ép), 324, 340 | 312 (ép), 326, 343 | 413 | 432 | 73 | 48 |
| 1f | 301 (ép), 314, 330, 337, 345 | 303 (ép), 317, 332, 340, 349 | 368, 385, 406 (ép), 432 (ép) | 377, 392, 411, 441 (ép) | 23 | 77 |
| 2f | 312 (ép), 324, 340 | 315 (ép), 327, 345 | 454 | 468 | 114 | 30 |
| 1g | 303 (ép), 312, 329, 334, 344 | - | 363, 380, 399(ép), 423 (ép) | - | 19 | 74 |
| 2g | 310 (ép), 322, 340 | 310, 324, 342 | 404 (ép), 431 | 434 | 64 | 38 |
| m1 | 310, 335 | - | 366, 384 | - | 31 | 75 |

Tableau 13 Propriétés optiques en solution et à l'état solide des **(1,2-b)-IF**, **(2,1-a)-IF**, **1a-g**, **2a-g** et du composé modèle **m1**

Pour conclure sur cette partie, les investigations par spectroscopie d'absorption UV-visible et par spectroscopie d'émission des **(2,1-a)-IF**, **1a,c-f** et **2a,c-g** ont permis de mettre en évidence les grandes

différences de propriétés de ces deux familles d'isomères. Les deux isomères **1a** et **2a** non substitués par des groupements aryles possèdent des propriétés très similaires alors que les deux familles d'isomères **1c-g** et **2c-g** substituées par des groupements aryles possèdent des propriétés optiques très différentes. L'élargissement de la bande correspondant à la dernière transition optique mise en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible, l'émission large et peu structurée et les plus faibles rendements quantiques des dérivés **2c-g** sont caractéristiques de fortes interactions intramoléculaires entre systèmes π .

5. Conclusion

Nous avons conçu et synthétisé à partir d'un intermédiaire commun deux familles de DSF-IFs substitués par des groupements aryles **1c-g** et **2c-g**. La voie de synthèse mise en place est rapide et efficace. L'étude expérimentale détaillée de l'étape de cyclisation intramoléculaire nous a permis de mettre en évidence les conditions favorables à la formation d'un isomère par rapport à l'autre. Cette étude a été couplée à des calculs de DFT et a conduit à la proposition d'une séquence réactionnelle du mécanisme de cette étape. En particulier, les intermédiaires clés rotamères et états de transition pro-1 ou pro-2 de cette séquence pouvant expliquer les ratios de formations des isomères **1/2** ont été mis en évidence.

Une seconde voie de synthèse a également été développée pour permettre d'accéder au composé **2a**. Cette voie de synthèse permet, à partir d'un même intermédiaire, la **(2,1-a)-IF(=O)₂**, d'obtenir avec des rendements corrects à la fois le **2a** et le **(2,1-a)-IF**, composé le plus simple de la série et correspondant au corps central des **(2,1-a)-DSF(R)₄-IF** substitués par des groupements aryles. Ces deux molécules sont à la fois intéressantes pour l'électronique organique et pour la compréhension des relations structure-propriétés des **(2,1-a)-DSF(R)₄-IF**.

Les propriétés des deux familles de DSF-IFs **1c-g** et **2c-g** ont été étudiées en détail par une combinaison de techniques expérimentales et théoriques et comparées à des composés modèles (**m1**, **SBF**) et des briques de base de DSF-IFs **1a/2a** et **(1,2-b)-IF/(2,1-a)-IF**. Du fait de la différence de géométrie des deux familles de DSF-IFs substitués par des groupements aryles **1c-g** et **2c-g**, leurs propriétés physico-chimiques sont très différentes.

En effet, la géométrie des composés **2c-g** ayant les unités « aryle-fluorène-aryle » en position face à face, entraîne des interactions π - π à l'état fondamental et à l'état excité. Les interactions à l'état fondamental ont été mises en évidence par spectroscopie de RMN ¹H, par diffraction des rayons X, par électrochimie et par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le comportement à l'état excité mis

en évidence par spectroscopie de fluorescence des composés **1c-g** est très différent de celui des **2c-g**. Les composés **1c-g** possèdent à la fois les propriétés des unités « aryle-fluorène-aryle » et celles de l'indénofluorényle. Pour les composés **2c-g**, l'arrangement face à face des unités « aryle-fluorène-aryle » conduit à la formation d'excimères intramoléculaires qui sont à l'origine des propriétés d'émissions des **2c-g**.

De plus, les propriétés optiques des composés **2c-g** sont modulables. Le contrôle de l'encombrement stérique des substituants portés par les groupements aryles permet de moduler l'interaction π entre les unités « aryle-fluorène-aryle » et par la même, la formation des excimères intramoléculaires. Ce type de fluorescence induit par des excimères intramoléculaires entre unités « aryle-fluorène-aryle » est, à notre connaissance, observé pour la première fois et n'avait à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature. Au vue de l'importance de ce type de molécules pour l'électronique organique, cette étude peut permettre une meilleure compréhension des propriétés de ces molécules dans des dispositifs électroniques.

Enfin, dans un but d'application future en tant que couche émissive en OLED, les composés **1c-g** et **2c-g** présentent des émissions stables et sans bandes parasites en fluorescence et une bonne stabilité thermique. Ce sont donc des candidats potentiels pour ce genre d'applications, ce que nous détaillerons dans le chapitre 4.

Références

- (1) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (2) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley: Weinheim, 2006.
- (3) Yang, Y.; Cohn, P.; Dyer, A. L.; Eom, S.-H.; Reynolds, J. R.; Castellano, R. K.; Xue, J. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 3580.
- (4) Fisher, A. L.; Linton, K. E.; Kamtekar, K. T.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1640.
- (5) Bredas, J. L.; Marder, S. R.; Reichmanis, E. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 309.
- (6) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Organic Letters* **2005**, *8*, 257.
- (7) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.
- (8) Cocherel, N., *Thèse de l'université de Rennes1*, **2010**.
- (9) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 11328.
- (10) Cocherel, N.; Poriel, C.; Vignau, L.; Bergamini, J.-F. o.; Rault-Berthelot, J. I. *Organic Letters* **2009**, *12*, 452.
- (11) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chemistry – A European Journal* **2011**, n/a.
- (12) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240.
- (13) Hadizad, T.; Zhang, J.; Wang, Z. Y.; Gorjanc, T. C.; Py, C. *Organic Letters* **2005**, *7*, 795.
- (14) Keivanidis, P. E.; Jacob, J.; Oldridge, L.; Sonar, P.; Carbonnier, B.; Balushev, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Wegner, G. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650.
- (15) Preis, E.; Scherf, U. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1105.
- (16) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barriere, F.; Slawin, A. M. Z. *Organic Letters* **2008**, *10*, 373.
- (17) Sandmeyer, T. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1884**, *17*, 1633.
- (18) Hodgson, H. H. *Chemical Reviews* **1947**, *40*, 251.
- (19) Amara, J. P.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5753.
- (20) Dewhurst, F.; Shah, P. K. J. *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1969**, 1503.
- (21) Vak, D.; Lim, B.; Lee, S.-H.; Kim, D.-Y. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4229.
- (22) Kimura, M.; Kuwano, S.; Sawaki, Y.; Fujikawa, H.; Noda, K.; Taga, Y.; Takagi, K. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2393.
- (23) Luo, J.; Zhou, Y.; Niu, Z.-Q.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11314.
- (24) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y. *Organic Letters* **2002**, *4*, 2157.
- (25) Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.-i.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2615.
- (26) Friedel, C. C., J. M. *Compte Rendu des Scéances de l'Académie des Sciences* **1877**, *84*.
- (27) Zhao, C.; Zhang, Y.; Ng, M.-K. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 6364.
- (28) Yang, J.-S.; Huang, H.-H.; Ho, J.-H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 8871.
- (29) Kishner, N. *Journal of the Russian Chemiacal Society* **1911**, *43*.
- (30) Wolff, L. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1912**, *394*, 86.

- (31) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1011.
- (32) Yang, C.; Jacob, J.; Müllen, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5696.
- (33) Covion Organic Semiconductors, E. P. A., EP 1491568, **2004**.
- (34) In *IUPAC compendium of Chemical Terminology*; 2 ed. **1997**.
- (35) Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, *661*, 1.
- (36) Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; 3 ed.; Wiley-VCH **2003**.
- (37) Wheland, G. W. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 900.
- (38) Vollhardt, P.; Schore, N. *Traité de chimie organique*, 2004.
- (39) Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chemical Reviews* **1999**, *100*, 143.
- (40) Janiak, C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3885.
- (41) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 5525.
- (42) Cram, D. J.; Steinberg, H. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 5691.
- (43) Steinberg, H.; Cram, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 5388.
- (44) Cram, D. J.; Allinger, N. L.; Steinberg, H. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6132.
- (45) Hirayama, F. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 3163.
- (46) Yanari, S. S.; Bovey, F. A.; Lumry, R. *Nature* **1963**, *200*, 242.
- (47) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH, **2001**.
- (48) Birks, J. B. *Reports on Progress in Physics* **1975**, *38*, 903.
- (49) Chandross, E. A.; Dempster, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 3586.
- (50) Snare, M. J.; Thistlethwaite, P. J.; Ghiggino, K. P. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 3328.
- (51) Rettig, W.; Paeplow, B.; Herbst, H.; Mullen, K.; Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H. *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*, 453.
- (52) Gano, J. E.; Park, B. S.; Subramaniam, G.; Lenoir, D.; Gleiter, R. *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 4806.
- (53) Rathore, R.; Kochi, J. K. *Canadian Journal of Chemistry* **1999**, *77*, 913.
- (54) Lewis, F. D.; Kurth, T. L.; Liu, W. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1*, 30.
- (55) Tani, K.; Seo, H.; Maeda, M.; Imagawa, K.; Nishiwaki, N.; Ariga, M.; Tohda, Y.; Higuchi, H.; Kuma, H. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 1883.
- (56) Iyoda, M.; Kondo, T.; Nakao, K.; Hara, K.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M.; Matsuyama, H. *Organic Letters* **2000**, *2*, 2081.
- (57) Nehls, B. S.; Galbrecht, F.; Bilge, A.; Brauer, D. J.; Lehmann, C. W.; Scherf, U.; Farrell, T. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, 3213.
- (58) Yang, X.-J.; Drepper, F.; Wu, B.; Sun, W.-H.; Haehnel, W.; Janiak, C. *Dalton Transactions* **2005**, 256.
- (59) Kato, S.-i.; Nonaka, Y.; Shimasaki, T.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 4063.
- (60) Nandy, R.; Subramoni, M.; Varghese, B.; Sankararaman, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 938.
- (61) Sankararaman, S.; Venkataramana, G.; Varghese, B. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 2404.
- (62) Nandy, R.; Sankararaman, S. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, *8*, 2260.
- (63) Ikeda, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Chemical Communications* **2003**, 1354.

- (64) Rathore, R.; Abdelwahed, S. H.; Guzei, I. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8712.
- (65) Kemp, W. *Organic Spectroscopy*, **1991**.
- (66) Mei, X.; Wolf, C. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2299.
- (67) Wang, W.; Xu, J.; Lai, Y.-H. *Organic Letters* **2003**, *5*, 2765.
- (68) Stevenson, C. D.; Kiesewetter, M. K.; Reiter, R. C.; Abdelwahed, S. H.; Rathore, R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5282.
- (69) Dorn, T.; Janiak, C.; Abu-Shandi, K. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 633.
- (70) Craven, E.; Zhang, C.; Janiak, C.; Rheinwald, G.; Lang, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 2282.
- (71) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1676.
- (72) Xie, L.-H.; Hou, X.-Y.; Tang, C.; Hua, Y.-R.; Wang, R.-J.; Chen, R.-F.; Fan, Q.-L.; Wang, L.-H.; Wei, Peng, B.; WeiHuang, W. *Organic Letters* **2006**, *8*, 1363.
- (73) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4556.
- (74) Rault-Berthelot, J.; Poriel, C.; Justaud, F.; Barriere, F. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1259.
- (75) House, H. O.; Koepsell, D.; Jaeger, W. *The Journal of Organic Chemistry* **1973**, *38*, 1167.
- (76) Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Hung, W.-Y.; Chen, W.-J. *Chemical Communications* **2007**, 1831.
- (77) Londenberg, J.; Saragi, T. P. I.; Suske, I.; Salbeck, J. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4049.
- (78) Chebny, V. J.; Shukla, R.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. *Organic Letters* **2009**, *11*, 1939.
- (79) Schweig, A.; Weidner, U.; Hill, R. K.; Cullison, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 5426.
- (80) Schweig, A.; Weidner, U.; Hellwinkel, D.; Krapp, W. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, *12*, 310.
- (81) Johansson, N.; Santos, D. A. d.; Guo, S.; Cornil, J.; Fahlman, M.; Salbeck, J.; Schenk, H.; Arwin, H.; Brédas, J. L.; Salanek, W. R. *Journal of Applied Physics* **1997**, *107*, 2542.
- (82) Salbeck, J.; Yu, N.; Bauer, J.; Weissörtel, F.; Bestgen, H. *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 209.
- (83) Lewis, F. D.; Kurth, T. L. *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*, 770.
- (84) Person, R. V.; Peterson, B. R.; Lightner, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 42.
- (85) Etori, H.; Jin, X. L.; Yasuda, T.; Mataka, S.; Tsutsui, T. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1090.
- (86) Belletête, M.; Ranger, M.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Chemical Physics Letters* **2000**, *316*, 101.
- (87) Nakano, T.; Yade, T. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15474.
- (88) Benten, H.; Ohkita, H.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Sakumoto, N.; Hori, K.; Tohda, Y.; Tani, K.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19681.
- (89) Mansell, D.; Rattray, N.; Etchells, L. L.; Schwalbe, C. H.; Blake, A. J.; Bichenkova, E. V.; Bryce, R. A.; Barker, C. J.; Diaz, A.; Kremer, C.; Freeman, S. *Chemical Communications* **2008**, 5161.
- (90) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2011**, in press.
- (91) Scherf, U.; List, E. J. W. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477.

Chapitre 3 : Vers un émetteur bleu ambipolaire à base de
DiSpiroFluorène-Indénofluorène

Chapitre 3 : Vers un émetteur bleu ambipolaire à base de DiSpiroFluorène-Indénofluorène

Le développement et la synthèse de molécules possédant toutes les caractéristiques pour pouvoir être utilisées en tant que couche émissive dans des OLEDs monocouches de couleur bleue est un défi considérable, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1. Les molécules utilisables dans les OLEDs monocouches doivent posséder des mobilités de porteurs de charges élevées et équilibrées, combinées à des propriétés de fluorescence (longueur d'onde bien définie, couleur stable, rendement quantique élevé) et à des qualités morphologiques (formation de films amorphes, stabilité thermique) indispensables à cette utilisation.¹⁻³ Utiliser un composé unique comme couche émettrice de lumière dans des OLEDs permet de simplifier grandement les procédés de fabrication et d'éviter des problèmes liés aux dispositifs multicouches.

C'est dans ce contexte que l'équipe s'est intéressée à la conception de dérivés ambipolaires d'architecture 3 π -2spiro. L'objectif de mon travail était de fonctionnaliser un dérivé DSF-IF par des groupements à caractère donneur et accepteur d'électrons pour obtenir une molécule pouvant servir de couche unique dans une OLED émettrice de lumière bleue.

Les deux molécules cibles **DA1** et **DA2** sont constituées d'un corps DSF(*t*-Bu)₄-IF fonctionnalisé sur l'unité centrale indénofluorène par un groupement phénylbenzimidazole (accepteur d'électrons)⁴⁻⁵ et un groupement diphenylamine (donneur d'électrons)⁶ pour le **DA1** ou di(4-méthoxyphényl)amine (donneur d'électrons)⁷ pour le **DA2**. Le DSF(*t*-Bu)₄-IF a été choisi en tant que structure centrale pour plusieurs raisons :

- les groupements *tertio*-butyles bloquent les positions réactives des fluorènes (positions 2 et 7 du fluorène) et permettent ainsi d'éviter des réactions parasites de fonctionnalisation lors de la synthèse et tout particulièrement lors de l'étape de bromation du corps indénofluorène.
- les groupements *tertio*-butyles empêchent les réactions de polymérisation au sein des dispositifs.⁸⁻⁹
- les groupements *tertio*-butyles améliorent la solubilité du composé par rapport au DSF(H)₄-IF.⁹
- l'architecture 3 π -2spiro empêche les interactions π/π intermoléculaires responsables d'émissions parasites.

- l'espaceur π -conjugué indénofluorène possède un rendement quantique élevé.
- l'utilisation de cet espaceur dans un composé D- π -A représente le premier exemple de dérivé indénofluorényl dissymétrique.

Les couples donneur-accepteur ont été retenus pour les raisons suivantes :

- le transfert de charge faible pour ne pas décaler la longueur d'onde d'émission vers la région rouge.⁴
- les bonnes propriétés morphologiques.^{1,5}

Le choix de ce couple donneur-accepteur d'électrons a été effectué à la lumière des récents excellents résultats rapportés dans la littérature utilisant ce couple.⁴

De plus, pour des structures complexes comme les composés **DA1** et **DA2**, il est important de réaliser des études structures/propriétés afin de parfaitement comprendre leurs propriétés. Pour ceci, nous nous sommes intéressés à la synthèse des différentes briques moléculaires constituant les composés DA, c'est-à-dire l'unité centrale DSF(*t*-Bu)₄-IF, l'unité accepteur d'électrons phénylbenzimidazole (**A**) et l'unité donneur d'électrons di(4-méthoxyphényl)amine (**D**) (Schéma 1). Enfin, différents dérivés constitués d'une unité centrale DSF(*t*-Bu)₄-IF fonctionnalisée par deux groupements identiques, soit deux accepteur d'électrons phénylbenzimidazole (**AA**) soit deux donneurs d'électrons di(4-méthoxyphényl)amine (**DD**) ont été également synthétisés et étudiés (Schéma 1). En effet, ces deux molécules sont des composés modèles très intéressants mais constituent également des molécules pouvant potentiellement être utilisées dans des OLEDs : soit en tant que couche émissive de lumière, soit en tant que couches de transports de trous ou d'électrons.

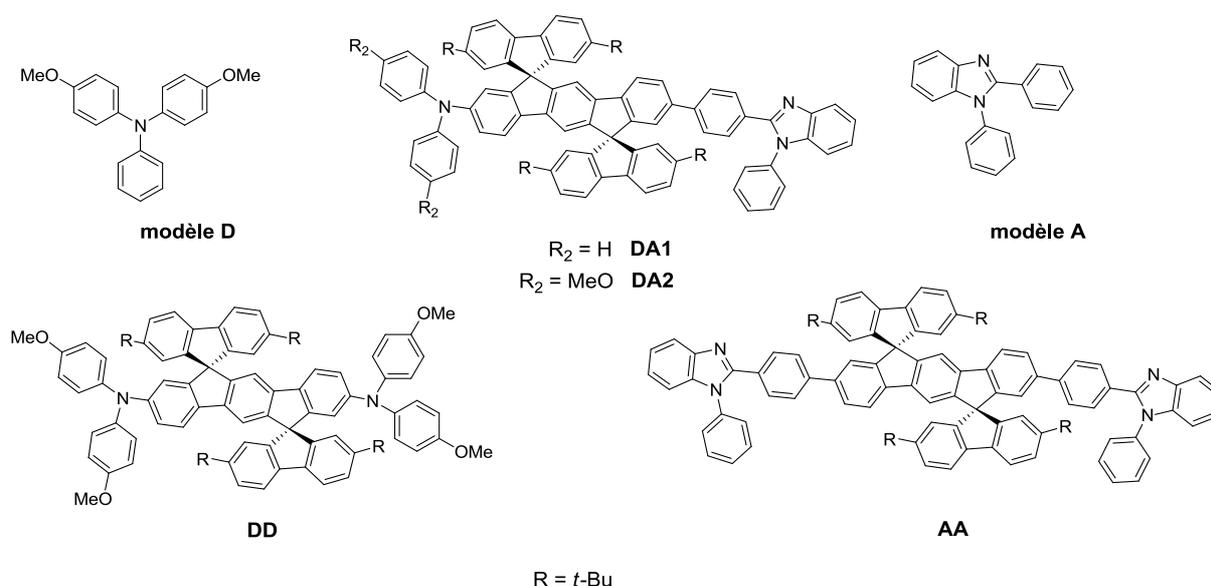


Schéma 1 Molécules cibles étudiées dans ce chapitre

L'ensemble des molécules étudiées dans ce chapitre a été synthétisé selon une approche rétrosynthétique croisée utilisant des molécules clés communes. Au vue de la complexité des molécules envisagées, la première phase primordiale de ce travail a été de mettre en place une approche rétrosynthétique simple et efficace permettant l'accès à toutes les molécules cibles envisagées.

Dans ce chapitre, nous exposerons l'approche rétrosynthétique permettant l'accès à toutes les molécules cibles envisagées. Ensuite nous présenterons la synthèse des composés dissymétriques donneur-accepteur suivi des synthèses des molécules symétriques accepteur-accepteur et donneur-donneur. Nous présenterons ensuite l'étude des propriétés physico-chimiques et tout particulièrement l'étude du transfert de charge dans les dérivés DA. Les OLEDs réalisés à partir de certaines des molécules synthétisées seront finalement étudiées dans le chapitre 4.

Approche rétrosynthétique

L'approche rétrosynthétique des différents composés substitués par des groupements donneur et accepteur est basée sur la voie de synthèse développée par l'équipe de Lin et Wu utilisant un couple diphénylamine-phénylbenzimidazole substitué sur une unité centrale SBF (figure 1).¹⁰

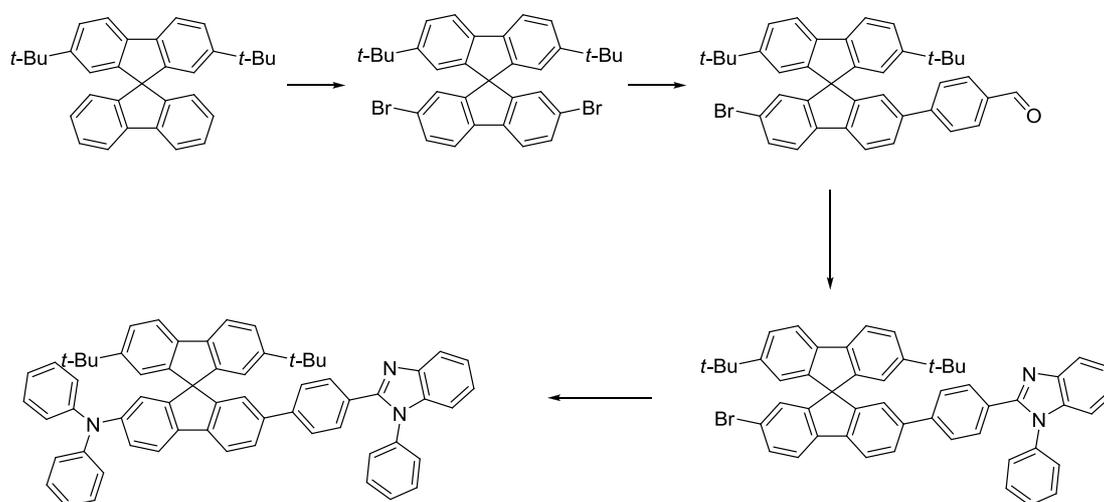


Figure 1 Voie de synthèse du dérivé SBF donneur-accepteur de l'équipe de Lin et Wu¹⁰

Un SBF possède une structure proche de celle d'un DSF-IF, il est ainsi raisonnable de considérer une approche similaire pour les molécules cibles de ce travail. L'intermédiaire clé de cette voie de synthèse est le DSF(*t*-Bu)₄-IF(Br)₂ **10** permettant différentes substitutions sur le corps indénofluorène (groupements accepteurs ou donneurs d'électrons). Ce dérivé dibromé **10** peut être synthétisé à partir du DSF(*t*-Bu)₄-IF **1b** (Schéma 2). La synthèse de **1b** a été décrite précédemment dans le

chapitre 2, en particulier les conditions optimales de cyclisation pour synthétiser l'isomère **1b** ont pu être mises en évidence.

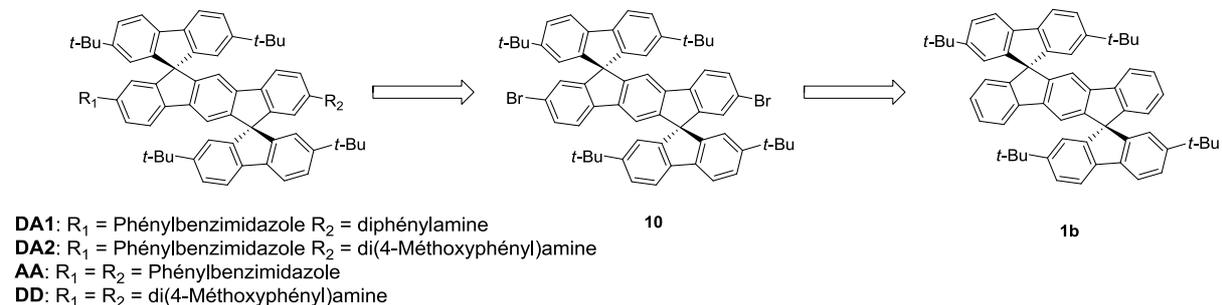


Schéma 2 Approche rétrosynthétique commune des composés **AA**, **DD**, **DA1** et **DA2**

L'approche synthétique retenue dans ce travail consiste donc :

- à synthétiser la plateforme de base **1b**, possédant des groupements fluorènes dont les positions réactives 2,2'' et 7,7'' (figure 2) ont été protégées.
- à fonctionnaliser cette plateforme par des atomes de brome sur les positions 2' et 7' de l'unité indénofluorène central.
- à introduire, via différentes réactions de couplages croisés au Palladium, les groupements donneurs et accepteurs d'électrons désirés.

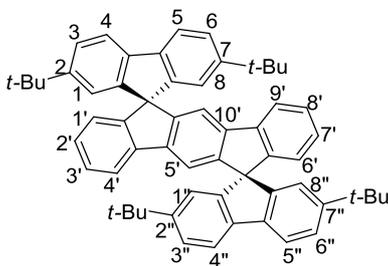


Figure 2 Numérotation utilisée pour **1b**

Nous exposerons dans cette première partie l'ensemble de nos investigations synthétiques vers les dérivés dissymétriques **DA1** et **DA2**. En effet, les voies de synthèse se sont avérées plus difficile que prévue et l'optimisation de l'ensemble des étapes a été nécessaire. Nous exposerons donc dans cette partie les différentes optimisations réalisées.

L'ensemble des dérivés synthétisés a été, sauf exception, caractérisé par spectroscopie de RMN ¹H, spectroscopie de RMN ¹³C, point de fusion, spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse haute résolution.

1. Synthèse

1.1 Synthèse de **1b**

La synthèse de **1b** à partir du diiodoterphényl **DITP** (voir chapitre 2) a été développée précédemment dans l'équipe.⁹ La réaction d'échange halogène-métal entre le **DITP** et le *n*-butyllithium suivie de l'ajout de la 2,7-di-*tert*-butyl-9-fluorénone conduit au difluorénol(*t*-Bu)₄ **3b** avec un rendement de 50% (figure 3). Dans le chapitre 2, l'étude mécanistique de la réaction de cyclisation des difluorénols en DSF-IFs nous a permis de déterminer les conditions optimales pour obtenir les isomères (1,2-*b*) ou (2,1-*a*). Dans ce cas, la réaction de cyclisation dans le dichlorométhane à température ambiante en présence d'éthérate de trifluorure de bore conduit à la formation de **1b** avec un rendement de 74% (figure 3).

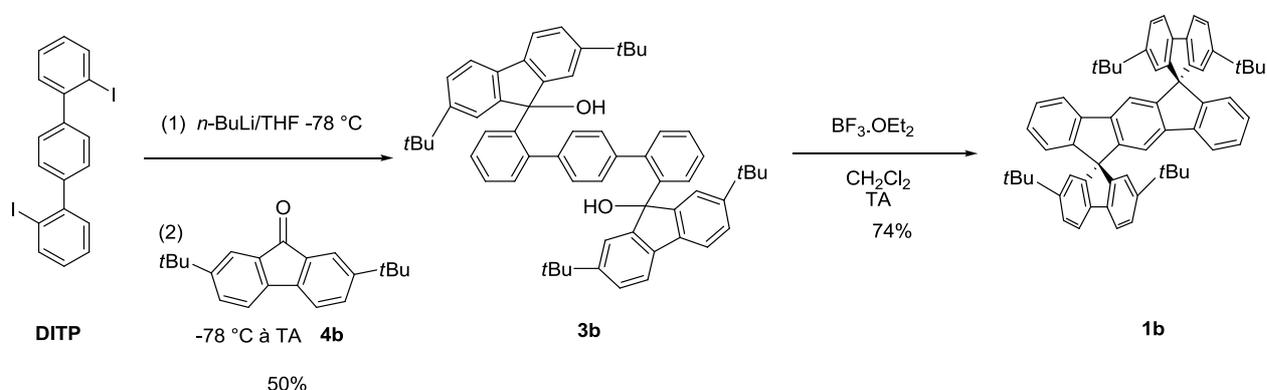


Figure 3 Voie de synthèse de **1b** à partir du **DITP**

1.2 Synthèse de **10**

La première étape de cette voie de synthèse à partir de **1b** est la réaction de substitution de l'unité indénofluorène par deux atomes de brome. De nombreuses méthodes de bromation de dérivés du fluorène, spirobifluorène mais aussi de l'indénofluorène ont été décrites dans la littérature (Schéma 3).¹¹⁻¹⁴ Dans un premier temps, des conditions de synthèse similaires ont donc été mises en place.

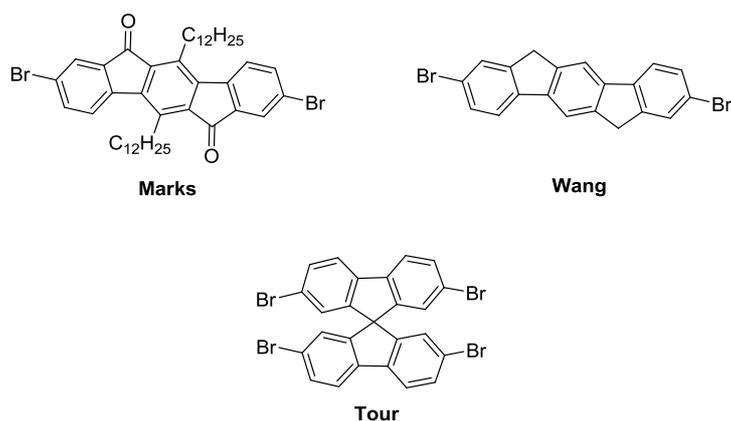


Schéma 3 Exemples de dérivés fluorènes, spirobifluorènes et indénofluorènes bromés¹²⁻¹⁴

Nos différents essais de synthèse utilisant un système à base de brome catalysé par du trichlorure de fer (FeCl_3)¹¹⁻¹² n'ont cependant conduit à aucune réaction, le produit de départ **1b** étant récupéré intégralement. Ces conditions classiques de bromation électrophile n'ayant pas donné de résultats, la réaction a été effectuée dans des conditions plus drastiques. Ainsi, le **1b** a été ajouté directement dans du dibrome pur en très large excès (>100 équivalents).¹⁵ Le **1b** a conduit à la formation d'un seul produit. Malheureusement, l'analyse par spectrométrie de masse a révélé la présence dans ce composé de quatre atomes de brome au lieu des deux souhaités. L'analyse par spectroscopie de RMN ^1H a permis de déterminer les positions substituées par les quatre atomes de bromes :

- deux atomes de brome sont substitués sur les positions 2' et 7' symétriques de l'indénofluorène (schéma 4)
- Deux atomes de bromes sont substitués sur les positions 4 et 5'' des deux fluorènes (schéma 4)

L'équipe de Salbeck avait synthétisé un dérivé spirobifluorène hexabromé dans des conditions similaires (très large excès de dibrome en présence de FeCl_3 catalytique) dont les positions bromés sur les fluoroènes sont également les positions 4 et 5'' (en plus des positions 2 et 7, dans notre cas protégé par des *tertio*-butyles, Schéma 4).¹⁶ Ces conditions très drastiques permettent donc de substituer des positions généralement difficiles à atteindre.

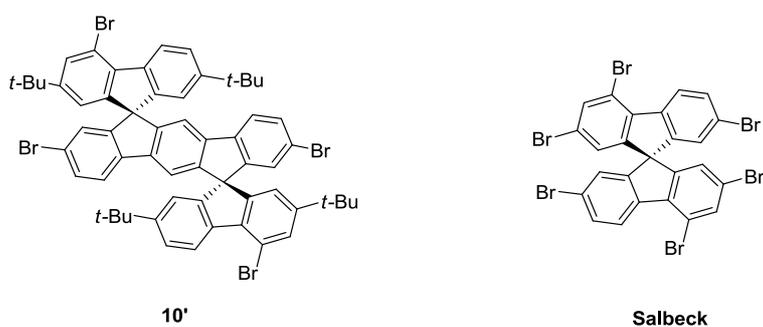


Schéma 4 Dérivé tétrabromé **10'** et SBF hexabromé de l'équipe de Salbeck¹⁶

Nous avons alors changé de réactif et réalisé des réactions de bromation n'utilisant pas de dibrome. Les réactions ainsi réalisées avec des systèmes *n*-bromosuccinimide (NBS)¹¹ ou tribromure de tétrabutylammonium ((Bu)₄NBr₃)¹⁷ en milieu acide (AcOH/HCl) ou dans des solvants halogénés (CH₂Cl₂, CHCl₃) ont conduit à des mélanges complexes de produits. Ces mélanges se sont avérés quasi inséparables et le composé **10** désiré ne faisait pas partie des produits majoritaires analysés (figure 4). Une autre approche également développée dans la littérature consiste à utiliser un système dibrome/bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène.¹⁸ L'utilisation de ces conditions expérimentales n'a malheureusement pas conduit à la formation du composé **10** désiré (figure 4).

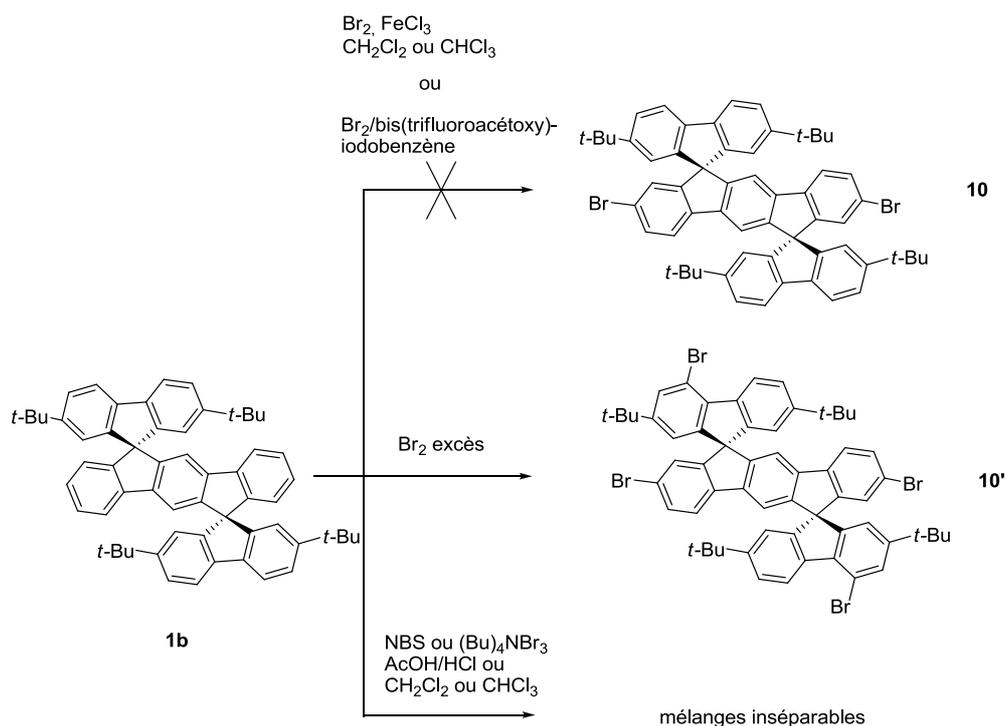


Figure 4 Conditions de synthèse essayées pour la synthèse du composé **10**

Finalement une voie de synthèse décrite dans un brevet de la société Covion¹⁹ à base de dibrome en présence d'une quantité catalytique d'iode et de carbonate de sodium dans un mélange dichlorométhane/eau à l'abri de la lumière conduit au dérivé **10** désiré avec un rendement de 90% (figure 5). Le composé **10** ainsi obtenu est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques classiques, ce qui a permis sa purification par précipitation dans un mélange dichlorométhane/hexane.

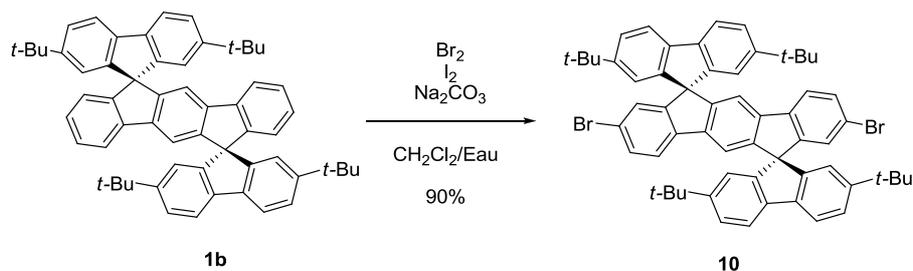


Figure 5 Synthèse du composé **10** par la voie de synthèse de Covion¹⁹

Ainsi, les unités spirofluorènes entraînent une désactivation des positions réactives de l'indénofluorène vis-à-vis des substitutions électrophiles aromatiques du fait de leurs caractères électroattracteurs (déjà mis en évidence par électrochimie).

L'analyse du spectre RMN ¹H du composé **10** met en évidence la disparition du triplet à 7,0 ppm correspondant aux hydrogènes de la position 2' et 7' de l'indénofluorène, confirmant donc la substitution des hydrogènes par des atomes de brome. De plus, les hydrogènes adjacents aux atomes de bromes H1'(H6') et H3'(H8') sont maintenant déblindés de 0,13 et 0,16 ppm respectivement du fait de l'effet inductif des atomes de brome. En spectrométrie de masse, la présence de deux atomes de brome est aisément identifiable à travers l'existence des deux isotopes du brome, le ⁷⁹Br (50,69 %) et le ⁸¹Br (49,31 %).

1.3 Désymétrisation : Synthèse de **11** et de **14**

L'étape clé de cette synthèse est l'obtention d'une molécule dissymétrique à partir du composé **10**, en ne faisant réagir qu'un seul atome de brome. Deux approches sont possibles pour synthétiser un dérivé dissymétrique, selon que l'on greffe la partie D ou la partie A en premier. Nous avons décidé de suivre la séquence réactionnelle élaborée dans l'équipe de Lin et Wu et donc réaliser la synthèse de la partie A en premier.¹⁰ La partie phénylbenzimidazole désirée est synthétisée en deux étapes, la première étant le couplage de Suzuki-Miyaura entre le composé **10** et l'acide 4-formylbenzène boronique. Les couplages au palladium de Suzuki-Miyaura sont parmi les réactions les plus utilisées en chimie organique, ce qui a valu à Suzuki, Heck et Negishi le prix Nobel de chimie en 2010.²⁰⁻²² Ce type de couplage est très courant dans la chimie des dérivés de fluorènes et est très sensible au système catalytique utilisé (base/catalyseur/solvant).^{16,23-24}

| Catalyseur | Solvant | Température | Rendement de formation de 11 |
|---|--------------------|---------------|-------------------------------------|
| Pd(PPh ₃) ₄ | Toluène/eau | Reflux | Traces |
| Pd(PPh ₃) ₄ | THF/eau | 40°C | <10% |
| Pd(PPh ₃) ₄ | THF/eau | Reflux | <10% |
| Pddppf.Cl ₂ (0,1 eq) | Toluène/eau | Reflux | Traces |
| Pddppf.Cl ₂ (0,04 eq) | THF/eau | 40°C | 15% |
| Pddppf.Cl ₂ (0,04 eq) | THF/eau | Reflux | <10% |
| Pddppf.Cl ₂ (0,1 eq) | THF/eau | 40°C | Produit 11' |
| Pd ₂ dBa ₃ /P(<i>t</i> -Bu) ₃ | THF/eau | 40°C | Traces |
| Pd₂dBa₃/P(<i>t</i>-Bu)₃ | Toluène/eau | Reflux | 30% |

Tableau 1 Conditions de réaction essayées pour le couplage de Suzuki sur le composé **10**

Ainsi, nous avons cherché à optimiser cette réaction afin d'obtenir le dérivé **11** avec le meilleur rendement possible. Il est important de rappeler qu'il n'existait, au moment du début de ces travaux, aucun exemple de dérivé d'indénofluorène non symétrique et que ce travail visait donc à en étudier le premier exemple. Le composé **10** en présence de palladium tetrakis triphénylphosphine (Pd(PPh₃)₄), d'acide 4-formylbenzène boronique et de carbonate de sodium dans un mélange toluène/eau ne conduit qu'à la formation de traces du composé **11** (tableau 1). L'utilisation d'un mélange THF/eau permet d'améliorer légèrement le rendement, qui reste toutefois inférieur à 10% quelles que soient la durée et la température de la réaction (tableau 1).

La réaction a ensuite été réalisée en remplaçant le Pd(PPh₃)₄ par le Pddppf.Cl₂ (palladium diphenylphosphine ferrocène dichlore).²⁵ Dans le toluène, seules des traces de **11** sont décelées (tableau 1). Dans le THF, le rendement de formation de **11** atteint 15% pour une température de 40°C et un temps de réaction de 3h (tableau 1). Pour des temps de réactions plus long et/ou des températures plus élevées, le rendement de **11** diminue logiquement en faveur de la formation du dérivé symétrique **12**. De plus, dans certaines réactions, le produit **11'** ne possédant plus d'atome de brome est obtenu, ce qui rend bien entendu impossible le greffage ultérieur de la partie donneuse. Pour valoriser ce composé **11'** débromé, la voie de synthèse vers le composé **DA1** finale a été poursuivie (figure 6). Deux approches ont été essayées, soit par la bromation directe du dérivé **11'** soit via la synthèse du dérivé **12'** portant la partie phénylbenzimidazole et ensuite la bromation de ce dernier (figure 6). Malheureusement les deux approches ont échoué, la bromation de **11'** n'a conduit qu'à des traces de composé **11** bromé et la bromation du dérivé **12'** a conduit à un mélange inséparable de plusieurs composés différents de **12** (figure 6).

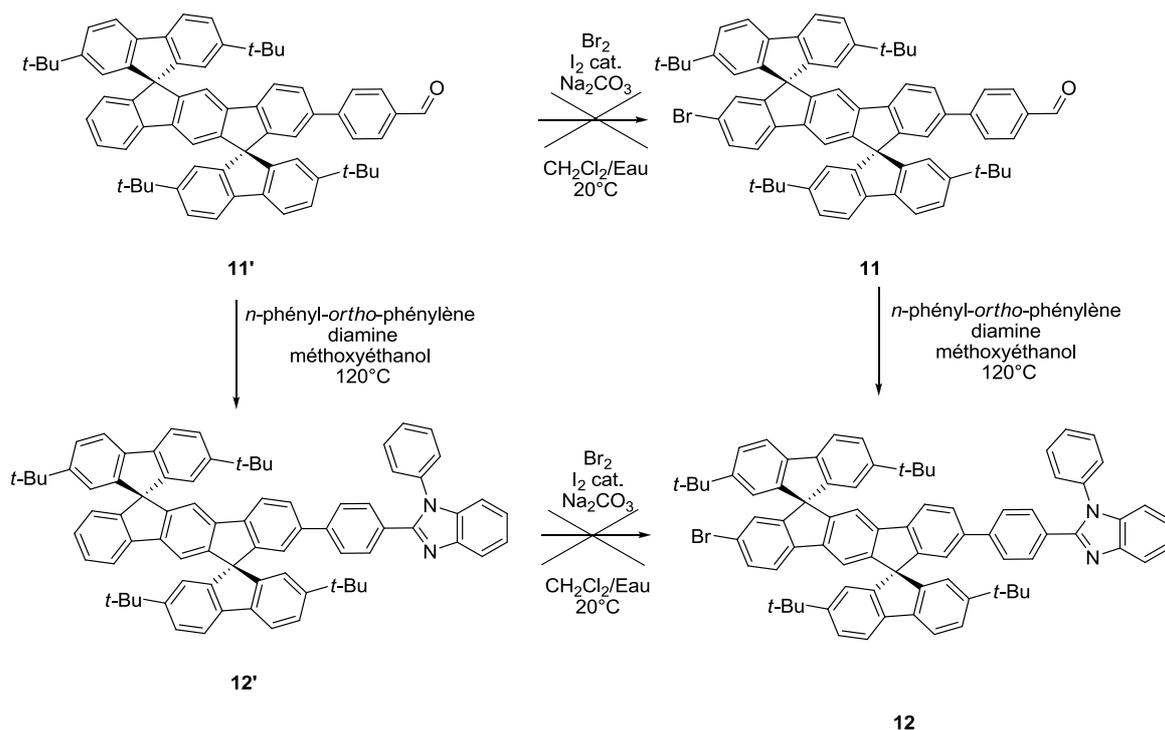


Figure 6 Essais de rebromation des composés **11'** et **12'**

Nous avons donc cherché d'autres conditions de réaction. Le troisième système catalytique essayé met en réaction le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium (0) (Pd_2dba_3) et de la tributylphosphine, qui génère un Pd^0 *in situ*, en présence de carbonate de sodium dans un mélange THF/eau ou toluène/eau.²⁶ Dans le mélange THF/eau aucune réaction ne se produit, en revanche dans le mélange toluène/eau le composé **11** désiré se forme avec un rendement de 20 à 30%. Pour un temps de réaction de 6h et à reflux du solvant, le meilleur rapport entre formation de dérivé monobenzaldéhyde **11**, de dérivé dibenzaldéhyde **13** et de réactif de départ **10** a été obtenu, respectivement 30, 25% et 40% pour 1,4 équivalent d'acide boronique (Figure 7). Dans aucun cas, ces conditions expérimentales ne conduisent au composé **11'** débromé. Le dérivé **13** obtenu avec 25% de rendement lors de cette étape est le précurseur du composé cible **AA** (schéma 1 page 136). La fraction de composé **10** de départ n'ayant pas réagi, environ 40%, peut être repurifiée et réengagée dans une autre réaction de couplage. Ce recyclage permet donc d'optimiser au mieux ce type de réactions.

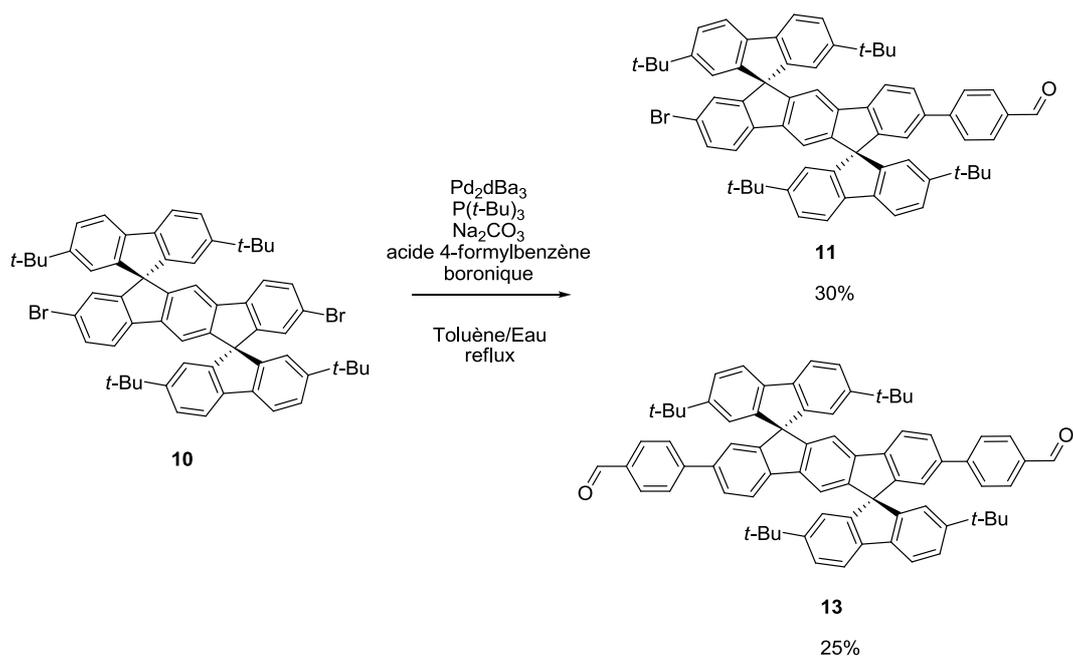


Figure 7 Synthèse des composés **11** et **13**

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C du composé **11** sont très différents et plus complexes que ceux de son précurseur **10**. En effet, le composé **11** étant dissymétrique, le nombre de signaux est doublé. En RMN ^1H , on peut noter le singulet caractéristique de l'aldéhyde à 9,93 ppm et la présence de deux singulets de même intégration à 1,18 et 1,16 ppm caractéristiques des deux systèmes *tertio*-butyles se trouvant dans des environnements chimiques différents du fait de la désymétrisation de la molécule. En RMN ^{13}C , le carbone de la fonction aldéhyde résonne à 191,9 ppm et on remarque le dédoublement des signaux caractéristiques des carbones spiro à 66,4 et 66,6 ppm. Le composé **11** est caractérisé en spectroscopie infrarouge par la présence d'une bande intense à 1703 cm^{-1} mettant en évidence la présence de la fonction aldéhyde ($\nu_{\text{C=O}}$).

Cette première approche nous a donc permis de synthétiser le composé **11** avec un rendement acceptable de 30% (pour une réaction sélective). Cependant, afin d'améliorer le rendement de cette étape clé consistant à désymétriser le corps indénofluorène, la deuxième approche consistant à greffer la partie donneuse diphénylamine avant la partie acceptrice, a également été envisagée (figure 8).

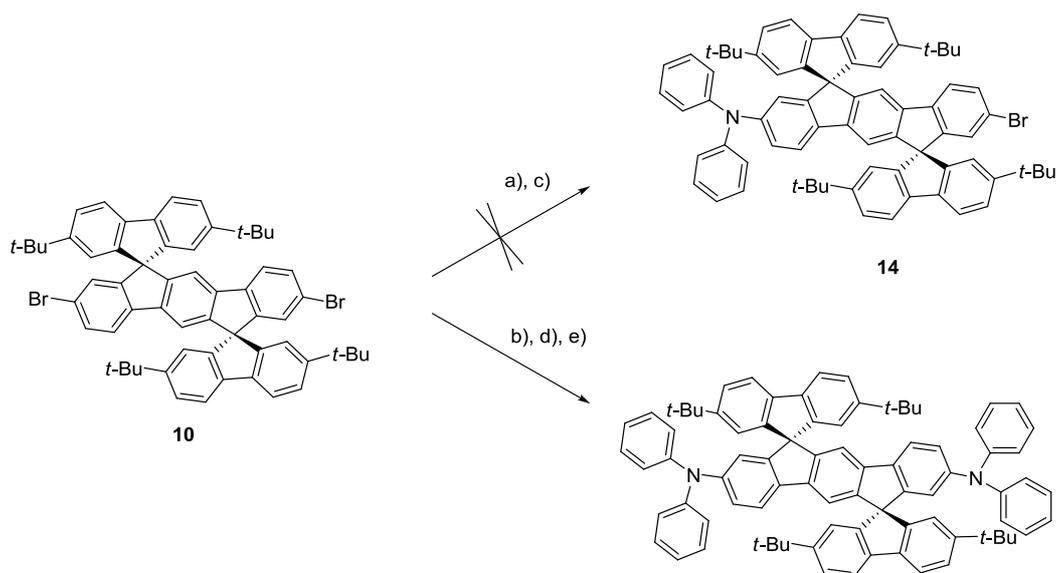


Figure 8 Essai de synthèse du composé **14** dans les conditions suivantes : a) PdOAc₂, P(*t*-Bu)₃, NaOt-Bu, toluène, reflux¹⁰ ; b) PdOAc₂, P(*t*-Bu)₃, KOt-Bu, toluène, reflux ; c) Pd₂dBa₃, P(*t*-Bu)₃, NaOt-Bu, toluène, reflux²⁷ ; d) Pd₂dBa₃, P(*t*-Bu)₃, KOt-Bu, toluène, reflux ; e) Pd₂dBa₃, Binap, KOt-Bu, toluène, reflux²⁸

Différentes conditions de réaction pour le couplage de Hartwig/Buchwald²⁸⁻²⁹ entre le composé **10** et la diphenylamine ont été testés, à savoir :

- a) PdOAc₂, P(*t*-Bu)₃, NaOt-Bu, toluène, reflux¹⁰
- b) PdOAc₂, P(*t*-Bu)₃, KOt-Bu, toluène, reflux
- c) Pd₂dBa₃, P(*t*-Bu)₃, NaOt-Bu, toluène, reflux²⁷
- d) Pd₂dBa₃, P(*t*-Bu)₃, KOt-Bu, toluène, reflux
- e) Pd₂dBa₃, Binap, KOt-Bu, toluène, reflux²⁸

Les réactions utilisant le tertibutylate de sodium n'ont conduit à aucune formation de produits, le composé **10** étant récupéré intégralement. Les différents systèmes catalytiques ont donné des rendements très similaires, le système PdOAc₂/P(*t*-Bu)₃ étant légèrement plus efficace. Pour un faible excès de diphenylamine, uniquement des traces de dérivé **14** ont été obtenues. Des ajouts successifs de diphenylamine n'ont conduit qu'à la formation du dérivé didonneur, le dérivé **14** étant très minoritaire. La synthèse du dérivé **14** s'étant avérée trop complexe, cette approche a été abandonnée.

1.4 Synthèse de **12**

Le dérivé **11** synthétisé possède une fonction aldéhyde précurseur de l'imidazole. Le dérivé **11** en présence de *N*-phényl-*ortho*-phénylène diamine dans du méthoxyéthanol à 120°C conduit, par condensation et élimination d'eau, à la formation du composé **12** désiré avec un rendement de 70% (figure 9).³⁰ L'utilisation de montage de type Soxhlet permettant d'éliminer l'eau formée au cours de

la réaction, a permis d'augmenter légèrement les rendements de la réaction par rapport à des réactions effectuées en milieu fermé (tube de schlenk) ou sous atmosphère ambiante.

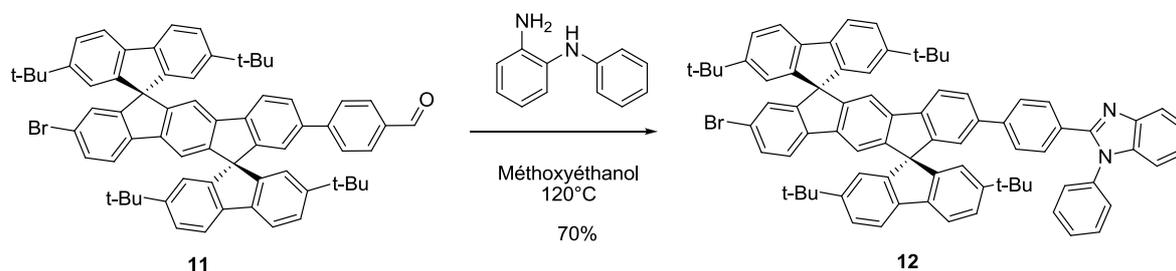


Figure 9 Synthèse du composé **12**

Le dérivé **12** est caractérisé en RMN ^1H et ^{13}C par la disparition des signaux de l'aldéhyde. En RMN ^{13}C , du fait d'une pseudo-symétrie du groupement benzimidazole, les carbones en position γ des azotes sont dans des environnements chimiques quasi identiques et on n'observe que 48 signaux au lieu de 49 attendus. En spectroscopie infrarouge l'absence d'une bande intense vers 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) permet de confirmer la disparition de la fonction aldéhyde.

1.5 Synthèse de DA1 et DA2

La dernière étape de cette voie de synthèse vers le dérivé ambipolaire **DA1** est le couplage de Hartwig-Buchwald entre le dérivé **11** et la diphenylamine.

Lors des essais de synthèse du dérivé **14**, plusieurs conditions de réactions pour ce type de couplage ont été essayées. Nous avons vu lors de ces essais que la réactivité de la plateforme bromée était faible. Le dérivé **12** en présence d'un excès de diphenylamine, de PdOAc₂, de P(t-Bu)₃ et de KOt-Bu dans du toluène à reflux conduit à une réaction incomplète du composé **DA1**, le réactif de départ **12** n'est jamais intégralement consommé (figure 10). L'analyse du brut de réaction en RMN ^1H montre que le produit **DA1** s'est formé à environ 60% de rendement, malheureusement toutes les tentatives de purification et de séparation du **DA1** des sous-produits et des réactifs de départ ont échoué (colonne chromatographique, plaque de silice préparative, cristallisation, filtration). Sur plaque de chromatographie en couche mince (CCM), les rapports frontaux du **DA1** et de son précurseur **12** sont quasiment identiques quels que soit les mélanges de solvants utilisés. Le **DA1** n'a de ce fait pu être isolé avec une pureté satisfaisante qu'en très faible quantité (8 milligrammes).

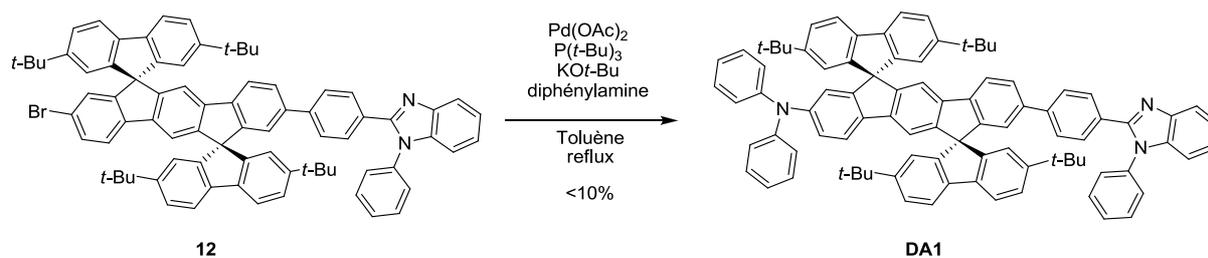


Figure 10 Synthèse du composé **DA1**

Pour remédier à ce problème nous avons changé de composé cible final, en modifiant la structure du groupement donneur à travers l'ajout de fonctions polaires de type méthoxy. Nous étions cependant conscients que l'ajout de ce type de groupements donneurs sur les unités phényles de l'amine allait certainement entraîner un transfert de charge intramoléculaire plus fort et donc décaler la longueur d'onde d'émission de ce composé.

Le dérivé cible **DA2** est ainsi obtenu à partir du dérivé **12** et de la di(4-méthoxyphényl)amine dans les mêmes conditions que précédemment avec un rendement de 50% (figure 11). L'ajout des groupements polaires méthoxy permet d'obtenir des différences suffisantes de rapports frontaux entre **DA2** et **12** pour permettre la séparation et purification sur colonne chromatographique.

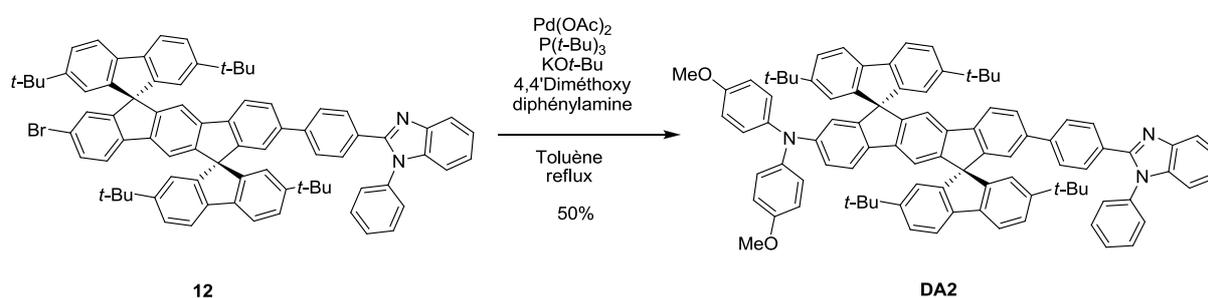


Figure 11 Synthèse du composé **DA2**

Les groupements méthoxy possèdent des signaux caractéristiques en RMN ^1H (CD_2Cl_2) avec un singulet à 3,68 ppm et en RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) avec un signal à 55,6 ppm. En spectroscopie IR, une bande d'intensité moyenne à 2832 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation C-H des groupements méthoxy. Des monocristaux de **DA2** ont pu être obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **DA2** dissout dans du chloroforme deutéré. Les données cristallographiques ne seront cependant pas discutées dans cette thèse, mais elles sont ajoutées en annexes.

Les propriétés du **DA2** seront détaillées dans la partie 2 de ce chapitre.

Molécules symétriques AA, DD et modèles A et D

Une fois la voie de synthèse des composés donneur-accepteur réalisée et optimisée, nous avons employé ces conditions de réactions pour synthétiser différents composés symétriques donneur-donneur et accepteur-accepteur et des molécules modèles accepteur et donneur.

1.6 Synthèse de AA et du modèle A

Lors de la synthèse du dérivé dissymétrique **11**, nous avons mis en évidence qu'il y avait également formation de 25% du composé **13**, disubstitué par des groupements 4-formylbenzène. Le rendement de cette réaction de couplage peut être augmenté jusqu'à 85% de formation de **13** avec trois équivalents d'acide 4-formylbenzène boronique (par rapport à **10**). A partir du composé **13**, la réaction de condensation sur la *N*-phényl-*ortho*-phénylène diamine conduit alors au composé **AA** avec un rendement de 70%.

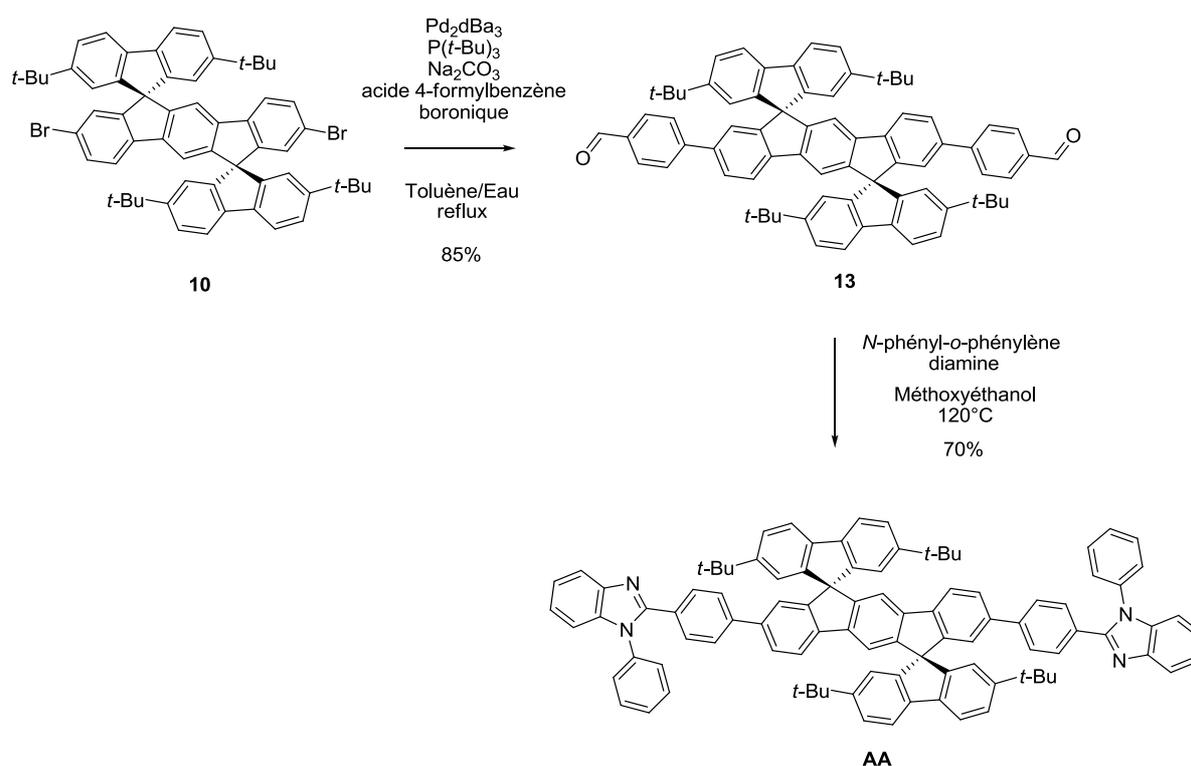


Figure 12 Synthèse du composé **AA**

Les dérivés symétriques possèdent des spectres RMN ^1H et ^{13}C plus simples que leurs dérivés apparentés dissymétriques. Comme le dérivé **11**, le composé **13** possède en RMN ^1H un singulet à 9,93 ppm et en RMN ^{13}C un signal à 192,1 ppm caractéristiques du carbone de la fonction aldéhyde. En spectroscopie infrarouge une bande intense à 1705 cm^{-1} met en évidence la fonction carbonyle de l'aldéhyde ($\nu_{\text{C=O}}$).

Le composé **AA** est caractérisé en RMN ^1H , RMN ^{13}C et spectroscopie infrarouge par la disparition des signaux de la fonction aldéhyde. Comme pour le dérivé **12**, du fait d'une pseudo-symétrie du groupement benzimidazole, les carbones en position γ des azotes sont dans des environnements chimiques quasi identiques et on n'observe en RMN ^{13}C que 32 signaux au lieu des 33 attendus pour le **AA**.

Le composé modèle **A** a également été synthétisé selon une approche identique. Ainsi, la réaction du benzaldéhyde sur la *n*-phényl-*ortho*-phénylène diamine dans du méthoxyéthanol à 120°C conduit à la formation du phénylbenzimidazole (modèle **A**) avec un rendement de 80%.

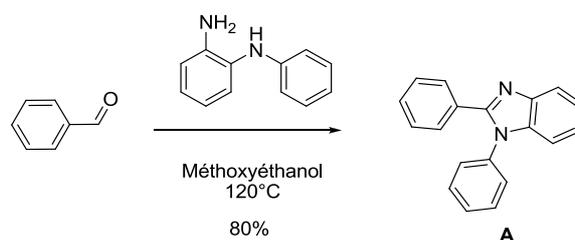


Figure 13 Synthèse du modèle **A**

Ce composé modèle **A** est la partie acceptrice des composés **DA** et **AA**, et est un composé important dans le cadre de la compréhension des propriétés physico-chimiques des composés **DA** et **AA**.

1.7 Synthèse de **DD** et du modèle **D**

La deuxième molécule symétrique d'intérêt après le composé diacepteur **AA** est son homologue didonneur **DD**, possédant deux groupements di(4-méthoxyphényl)amine. Le dérivé **10** en présence de 4,4'-diméthoxydiphénylamine, de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, de $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ et de $\text{KO}t\text{-Bu}$ dans du toluène à reflux conduit à la formation du composé **DD** désiré avec un rendement de 50%.

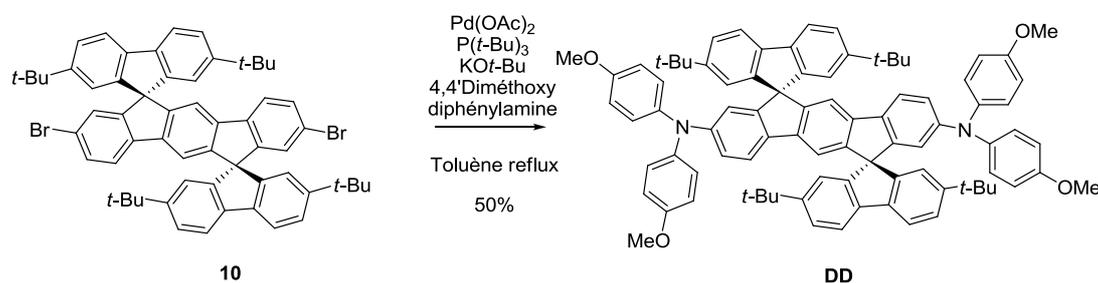


Figure 14 Synthèse du composé **DD**

Les groupements méthoxy possèdent des signaux caractéristiques en RMN ^1H (CD_2Cl_2) avec un singulet à 3,68 ppm et en RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) avec un signal à 55,6 ppm. En spectroscopie IR, une bande d'intensité moyenne à 2832 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation C-H des groupements méthoxy.

De la même manière que pour le dérivé **A**, le dérivé **D** a également été préparé. Ainsi, la réaction du bromobenzène sur la 4,4'-diméthoxydiphénylamine en présence de Pd(OAc)₂, de P(*t*-Bu)₃ et de KO*t*-Bu dans du toluène à reflux conduit à la formation du composé **D** avec un rendement de 85%. On notera la forte différence de rendement entre les réactions de formation de **DD** (50%) et du modèle **D** (85%).

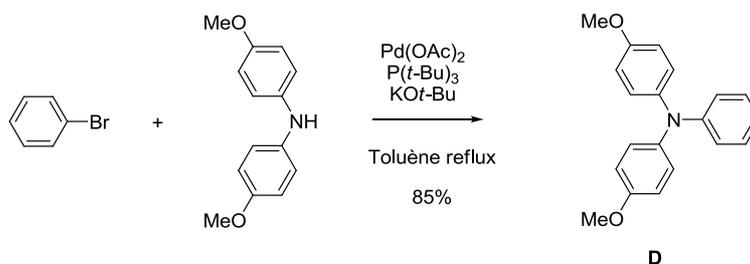


Figure 15 Synthèse du modèle **D**

Ce modèle **D** est quasiment, à un phényle près, la partie donneuse des composés **DA** et **DD**, et est important dans le cadre de la compréhension des propriétés physico-chimiques des composés **DA** et **DD**.

En conclusion, nous avons mis en évidence dans cette partie que la plateforme DSF-IF était très peu réactive vis-à-vis de réactions de bromations électrophiles. Ce résultat apparaît surprenant. En effet, de nombreux dérivés IF (décrit en début de ce chapitre) ont été impliqués dans des réactions de bromation électrophiles avec d'excellent rendements. Cependant, tous ces dérivés possèdent des ponts alkyls et non des ponts spiro comme dans les cas des DSF-IFs. Il semblerait que ces ponts spiro, dû à leur caractère électroattracteur, entraînent une désactivation de l'unité indénofluorényle vis-à-vis de réactions électrophiles. Nos investigations synthétiques ont néanmoins permis de déterminer des conditions de réactions efficaces pour la synthèse de la plateforme dibromée **10**.

L'étape clé de désymétrisation par le couplage de Suzuki-Miyaura de l'acide 4-formylbenzène boronique sur une seule position de **10** a ensuite pu être réalisée avec un rendement acceptable de 30%. Nous avons cependant mis en évidence que les catalyseurs classiques (Pd(PPh₃)₄ et Pd(dppf).Cl₂) étaient très peu réactifs dans cette réaction. Là encore ce résultat apparaît très surprenant au vu de la littérature.

Le composé final **DA1** initialement ciblé n'a malheureusement pas pu être obtenu avec des rendements satisfaisants du fait de problèmes de purification. Un autre dérivé D- π -A, le composé **DA2**, a été obtenu avec un rendement global de 10% à partir de **1b**. Enfin, nous avons synthétisés deux composés symétriques **DD** (45% à partir de **1b**) et **AA** (54% à partir de **1b**), et les molécules modèles **A** et **D**.

2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés et performances d'une OLED sont directement liées aux propriétés physico-chimiques de la couche émettrice de lumière utilisée. Tout particulièrement, la longueur d'onde de la couleur émise et la tension de fonctionnement de la diode dépendent de ses propriétés optiques et électrochimiques. Par ailleurs, la stabilité de la diode en fonctionnement dépend aussi de la stabilité thermique de cette couche émissive, c'est-à-dire de la stabilité de la molécule ainsi que de l'organisation des molécules entre elles à l'état solide. L'étude complète de **DA2**, **AA** et **DD** a donc été effectuée afin d'évaluer les différentes propriétés de ces molécules en vue de leurs utilisations dans des dispositifs électroniques. Ainsi chaque molécule a été étudiée :

- Par électrochimie pour déterminer ses potentiels d'oxydo-réduction. Ces potentiels permettent d'accéder aux niveaux HOMO/LUMO ainsi qu'au gap électrochimique (ΔE^{El}).
- Par spectroscopie UV-visible pour déterminer les propriétés d'absorption et le gap optique (ΔE^{Opt}) et par spectroscopie de fluorescence pour déterminer la couleur d'émission et le rendement quantique de fluorescence. Les études optiques dans le cas des composés **DA** est un outil majeur pour étudier les phénomènes de transfert de charge (voir chapitre 1).
- Par analyse thermo-gravimétrique (ATG) pour déterminer la température de décomposition des molécules et donc leur stabilité thermique.
- Par microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la morphologie des molécules à l'état solide et la stabilité des surfaces, voire leur évolution éventuelle sous stress thermique.

Dans cette partie, nous procéderons de façon systématique à une étude des briques de base avant d'étudier les composés plus complexes constitués de plusieurs de ces briques. Pour ceci, nous commencerons par étudier les propriétés des molécules modèles **A**, **D** et DSF(*t*-Bu)₄-IF **1b** puis des molécules symétriques **AA**, **DD** pour terminer finalement par le composés **DA2**. Ce type d'étude structure/propriétés est essentiel pour mieux connaître ces nouveaux matériaux et leur potentiel pour des applications futures en électronique organique.

2.1 Propriétés électrochimiques

Les études électrochimiques ont été effectuées principalement par voltammétries cycliques (VC) et par voltammétries différentielles pulsées (DPV) dans le dichlorométhane et/ou dans le THF lors de certaines études cathodiques. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 2 (pages 107-108). Afin de mieux comprendre le comportement des composés **AA**, **DD** et **DA2**, nous présenterons dans un premier temps l'étude de **1b**, brique commune aux trois composés,

et l'étude des molécules modèles **A** et **D**. Les caractéristiques électrochimiques de tous ces composés seront rassemblées dans le tableau 2 (page 160).

Etude électrochimique de 1b

Le comportement électrochimique de **1b** a été étudié dans l'équipe lors de précédents travaux.⁹ Le voltammogramme de **1b** présente quatre vagues d'oxydations à E^1_{ox} : 1,33 V, E^2_{ox} : 1,61 V, E^3_{ox} : 1,79 V et E^4_{ox} : 2,03 V. Les trois premières oxydations sont réversibles et monoélectroniques. La quatrième oxydation à plus haut potentiel est irréversible et multiélectronique. La première oxydation a été attribuée à celle de l'unité indénofluorène, la seconde oxydation à celle d'une unité fluorène. Ces deux oxydations ont lieu à plus bas potentiel que celles rapportées pour **1a** (1,47 V, 1,95 V) du fait de la présence des groupements *tertio*-butyls électrodonneurs. Ici, comme dans le cas des composés **1d-f** du chapitre 2, la répulsion électrostatique des deux charges positives doit entraîner la répartition des charges sur les deux unités fluorènes dans le dication **1b²⁺** (voir figure 36 chapitre 2 page 118). Le niveau d'énergie de la HOMO a été déterminé à partir du potentiel de seuil d'oxydation à -5,61 eV. L'étude cathodique de **1b** a été effectuée dans le THF et présente une vague de réduction réversible présentant un maximum à -2,61 V. Le niveau d'énergie de la LUMO a été déterminé à partir du potentiel seuil de réduction à -1,89 eV. Le gap électrochimique de **1b** est de 3,72 eV.

Composé modèle A

Le voltammogramme de l'oxydation anodique de **A** présente une première vague d'oxydation faiblement réversible à 1,73 V suivi d'une seconde vague d'oxydation irréversible dont le potentiel de pic n'est pas observable avant le seuil d'oxydation limite du milieu électrolytique (figure 16A). En réduction, le voltammogramme présente une vague de réduction irréversible présentant un maximum à -2,61 V (figure 16B). A partir des potentiels de seuils d'oxydation et de réduction nous avons pu déterminer les niveaux HOMO et LUMO de **A** à -5,96 eV et -1,98 eV respectivement et donc un gap électrochimique de 3,98 eV.

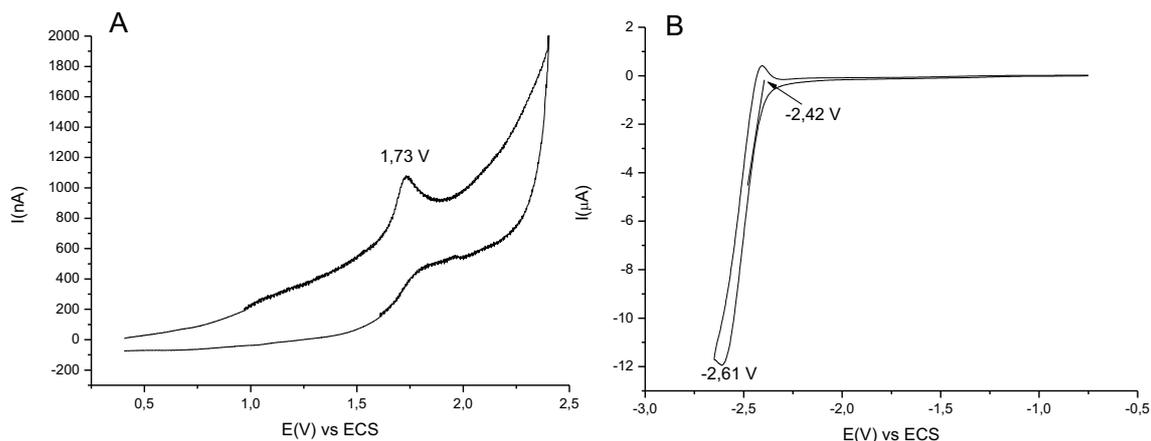


Figure 16 Voltammétrie cyclique en oxydation (A) du modèle **A** à $2 \cdot 10^{-3}$ M dans le CH₂Cl₂ (Bu₄NPF₆ 0,2 M) et voltammétrie cyclique en réduction (B) du composé **A** à 10^{-3} M dans le THF (Bu₄NPF₆ 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs⁻¹

Composé modèle D

Le voltammogramme de l'oxydation anodique de **D** présente deux vagues d'oxydations réversibles à E_{ox}^1 : 0,66 V et E_{ox}^2 : 1,4 V (figure 17A). La DPV montre que ces deux systèmes sont isoélectroniques (figure 17B). Dans le dichlorométhane, la réduction de **D** a lieu en limite de réduction du milieu électrolytique. En absence d'étude dans le THF, nous avons déterminé le potentiel de seuil de réduction de **D** dans le dichlorométhane à -2,44 V. Les deux potentiels seuils d'oxydation et de réduction ont permis de déterminer les niveaux HOMO et LUMO à -4,93 eV et -1,96 eV respectivement et un gap électrochimique de 2,93 eV.

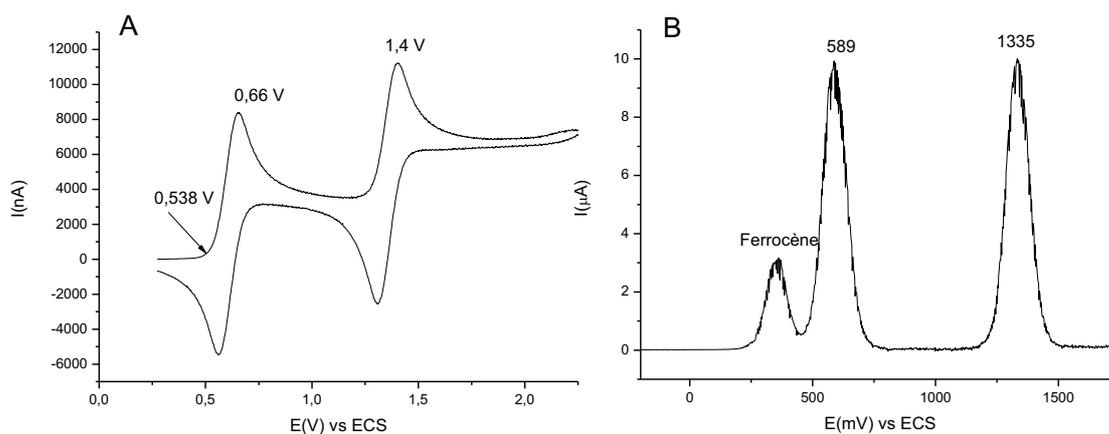


Figure 17 Voltammétrie cyclique (A) en oxydation du modèle **D** à $2 \cdot 10^{-3}$ M dans le CH₂Cl₂ (Bu₄NPF₆ 0,2 M), DPV en oxydation du modèle **D** à $2 \cdot 10^{-3}$ M dans le CH₂Cl₂ (Bu₄NPF₆ 0,2 M) en présence de ferrocène (B), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs⁻¹

Ces premières études électrochimiques des composés modèles **1b**, **A** et **D** devraient permettre de mieux comprendre les propriétés électrochimiques des molécules **AA**, **DD** et **DA2**.

Molécules symétriques AA, DD

Composé diaccepteur AA

En oxydation, le voltammogramme du dérivé **AA** présente cinq vagues d'oxydations successives à E_{ox}^1 : 1,255 V, E_{ox}^2 : 1,56 V, E_{ox}^3 : 1,63 V, E_{ox}^4 : 1,77 V et E_{ox}^5 : 1,895 V (figure 18A). Les quatre premières vagues sont réversibles. Elles sont aussi monoélectroniques, comme mis en évidence par la DPV, même si la deuxième et la troisième oxydation à E^2 et à E^3 sont très proches et difficile à séparer (figure 18B).

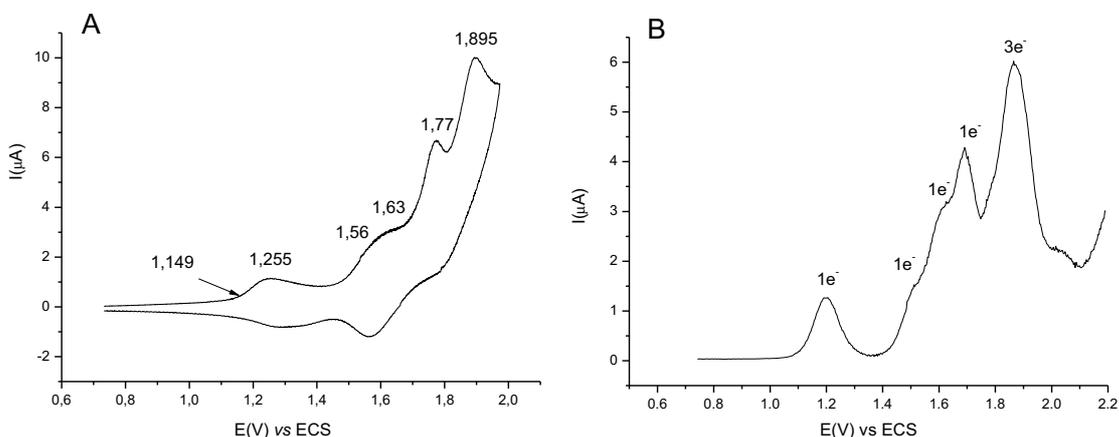


Figure 18 Voltammétrie cyclique (A) et DPV (B) en oxydation de **AA** à 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

Le comportement électrochimique du composé **AA** est très similaire à celui de **1b** avec des valeurs de potentiels des deux premiers pics d'oxydation assez proches bien que décalé vers des potentiels moins anodiques. La diminution du potentiel d'oxydation de **AA** paraît contraire à ce que l'on aurait pu attendre du fait de la présence des deux groupements attracteurs phénylbenzimidazole. Elle peut toutefois être expliquée par l'augmentation de la longueur de conjugaison de la molécule **AA** par rapport au corps $DSF(t-Bu)_4-IF$. En effet, les groupes benzimidazole ont, dans la molécule **AA**, un effet attracteur sur une unité phényl-indénofluorényl-phényl qui doit avoir un potentiel d'oxydation moins anodique que celui de **1b**. A titre d'exemple, le $DSF-LPP$ dont le corps central ladderpentaphénylène est aussi un corps à cinq unités phényles a un potentiel de seuil d'oxydation à 0,96 V vs ECS.³¹ L'effet de deux unités benzimidazoles sur un tel motif doit entraîner une augmentation du potentiel

d'oxydation du LPP vers des potentiels plus anodiques et de l'ordre de celui observé pour la molécule **AA**.

Le composé **AA** présente une vague d'oxydation supplémentaire à 1,63 V qui peut être attribuée à celle d'un des groupements phénylbenzimidazole, en accord avec la valeur mise en évidence de **A**. La cinquième oxydation est multiélectronique et irréversible. A partir du potentiel de seuil d'oxydation, le niveau de la HOMO de **AA** a pu être déterminé à -5,55 eV.

Le voltammogramme du composé **AA** en réduction présente deux vagues à E_{red}^1 : -2,2 V et E_{red}^2 : -2,5 V (figure 19). La première réduction est réversible, la deuxième est quasi-réversible. Les deux systèmes sont isoélectroniques. Comparé à **1b**, le composé **AA** possède une vague de réduction supplémentaire et des potentiels de réduction moins cathodiques. La réduction supplémentaire peut être attribuée à la réduction d'un groupement phénylbenzimidazole. Le décalage des potentiels vers des potentiels moins cathodiques et donc une réduction plus facile est attribuable au caractère accepteur d'électrons des groupements phénylbenzimidazole, qui appauvrit la partie indénofluorène en électrons. A partir du potentiel seuil de réduction, le niveau de la LUMO a pu être déterminé à -2,44 eV. La différence entre niveau HOMO et LUMO conduit à un gap électrochimique de 3,11 eV.

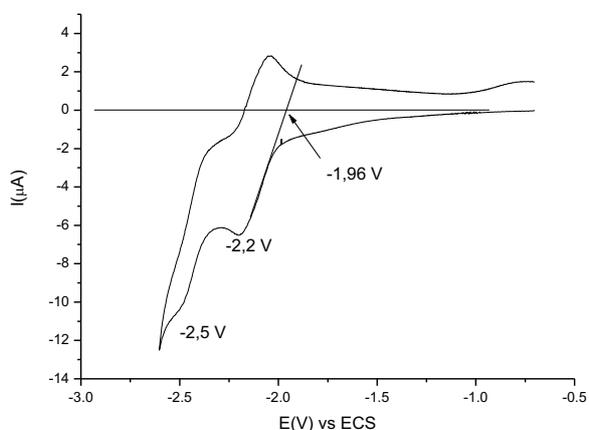


Figure 19 Voltammétrie cyclique en réduction de **AA** à 10^{-3} M dans le THF (Bu_4NPF_6 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

Si on compare les niveaux HOMO et LUMO du composé **AA** à ceux de sa brique de base **1b** on peut constater les effets de la substitution par les groupements phénylbenzimidazole. En effet, le niveau de la HOMO du composé **AA** n'est que très légèrement modifié (différence de 0,05 eV) par rapport à celui de **1b** alors que les niveaux des LUMO sont très différents. Les deux groupements accepteurs d'électrons permettent d'abaisser le niveau de la LUMO du composé **AA** de 0,55 eV par rapport à la LUMO de **1b**. Par conséquent l'écart HOMO-LUMO de **AA** est plus faible et la longueur d'onde

d'émission attendue décalée vers un bleu plus profond, que **1b** qui est un émetteur violet/proche-UV. Pour des applications futures en OLED, le niveau LUMO plus bas de **AA** peut également être favorable à une meilleure injection d'électrons dans la couche active à la cathode car ce niveau LUMO est plus proche du travail de sortie de la cathode. Les cathodes possédant les plus bas travaux de sortie étant le calcium (-2,9 eV) et le LiF/Al (-3,3 eV à -3,5eV).

Composé didonneur DD

En oxydation anodique, le voltammogramme de **DD** présente cinq vagues d'oxydations successives à E^1_{ox} : 0,515 V, E^2_{ox} : 0,675 V, E^3_{ox} : 1,345 V, E^4_{ox} : 1,425 V et E^5_{ox} : 1,625 V. Toutes les vagues d'oxydation sont réversibles (figure 20A). La DPV permet de mettre en évidence que les quatre premières vagues sont monoélectroniques, la cinquième étant biélectronique (figure 20B). Les deux premières oxydations ont lieu à un faible potentiel anodique (0,515 V, 0,675 V) et n'apparaissent pas lors de l'oxydation de **1b**. Ces deux oxydations peuvent donc être attribuées à l'oxydation des deux groupements diarylamines donneur d'électrons. Les vagues d'oxydation à plus haut potentiel peuvent donc être attribuées à l'oxydation du corps DSF-IF. A partir du potentiel seuil d'oxydation, le niveau de la HOMO a pu être déterminé à -4,81 eV.

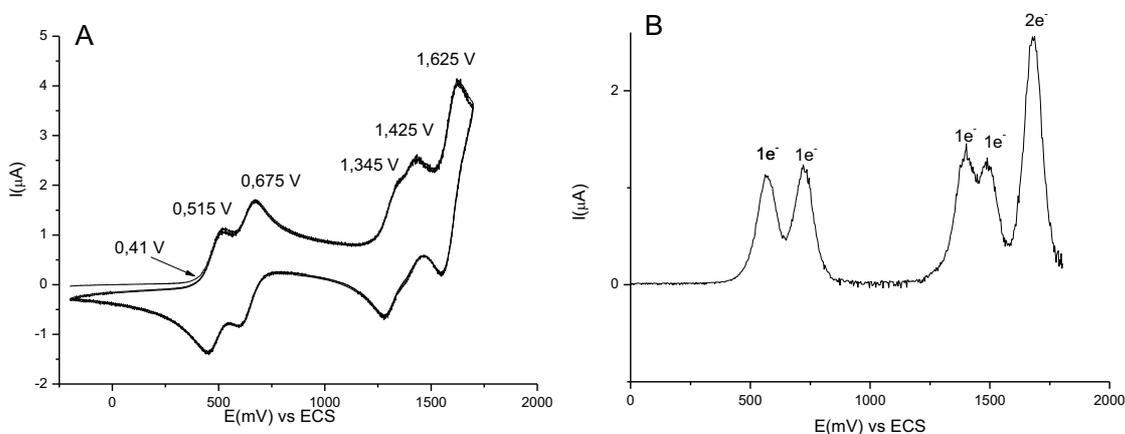


Figure 20 Voltammétrie cyclique (A) et DPV (B) en oxydation de **DD** à 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

Dans le dichlorométhane, la réduction de **DD** a lieu en limite de réduction du milieu électrolytique. En absence d'étude dans le THF, le seuil de réduction a toutefois été déterminé dans CH_2Cl_2 à -2,38 V. Ceci a permis de déterminer le niveau de la LUMO à -2,02 eV. La différence entre niveau HOMO et LUMO donne un gap électrochimique de 2,79 eV.

Si on compare les niveaux HOMO et LUMO du composé **DD** à ceux de sa brique de base **1b** on peut constater les effets de la substitution par les unités di(4-méthoxyphényl)amines. En effet, le niveau

de la LUMO du composé **DD** n'est que légèrement modifié (différence de 0,13 eV) par rapport à celui de **1b** alors que les niveaux des HOMO sont très différents. Les deux groupements donneurs d'électrons permettent d'augmenter le niveau de la HOMO du composé **DD** (-4,81 eV) de 0,80 eV par rapport à la HOMO de **1b** (-5,61 eV). Par conséquent l'écart HOMO-LUMO de **DD** est plus faible et la longueur d'onde d'émission attendue décalée vers un bleu plus profond, **1b** étant un émetteur violet/proche-UV.

Molécule ambipolaire DA2

La structure la plus complexe étudiée dans ce travail est le composé **DA2** substitué sur l'unité indénofluorène par un groupement phénylbenzimidazole et par un groupement di(4-méthoxyphényl)amine. Le composé **DA1** n'a pas été obtenu en assez grande quantité pour pouvoir être étudié par électrochimie.

En oxydation, **DA2** présente cinq vagues d'oxydations successives à E_{ox}^1 : 0,575 V, E_{ox}^2 : 1,2 V, E_{ox}^3 : 1,61 V, E_{ox}^4 : 1,89 V et E_{ox}^5 : 2,04 V (figure 21A). Les quatre premières vagues sont réversibles (figure 21B). Les deux premières oxydations sont monoélectroniques, la troisième et la quatrième sont biélectroniques comme mis en évidence en DPV (encart de la figure 21B). Comparé à **1b**, **DA2** possède une vague d'oxydation supplémentaire à potentiel moins anodique. Cette oxydation à 0,575 V est très proche de l'oxydation du composé **D** modèle et quasi identique à celle de **DD** et peut donc être attribuée à celle du groupement arylamine. A partir du potentiel seuil d'oxydation, le niveau de la HOMO a pu être déterminé à -4,87 eV.

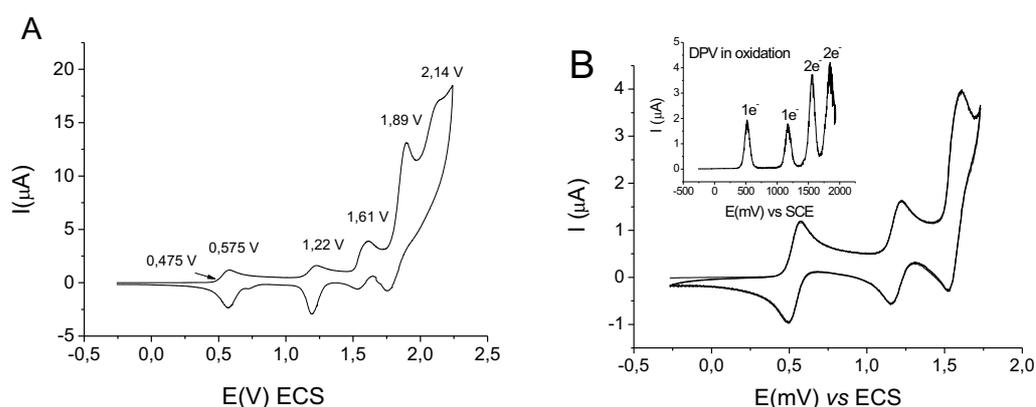


Figure 21 Voltammétrie cyclique (A) et (B) en oxydation de **DA2** à 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 0,2 M). Encart dans B : DPV, électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

En réduction, le voltammogramme présente deux vagues réversibles monoélectroniques à E_{red}^1 : -2,2 V et E_{red}^2 : -2,37 V (figure 22). Comparé à **1b**, **DA2** possède une vague de réduction supplémentaire à potentiel moins cathodique, attribuée au groupement phénylbenzimidazole. Cette réduction est très proche de celle de **AA** et confirme donc cette attribution. A partir du potentiel en réduction, le niveau de la LUMO a pu être déterminé à -2,35 eV. Le gap électrochimique de **DA2** est de 2,52 eV.

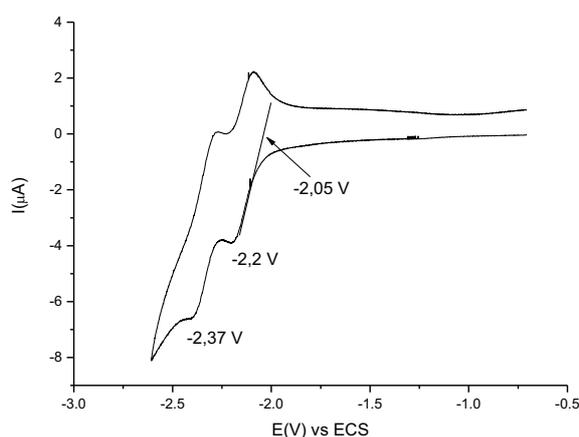


Figure 22 Voltammétrie cyclique en réduction de **DA2** à 10^{-3} M dans le THF (Bu_4NPF_6 0,2 M), électrode de travail: disque de platine de 1 mm de diamètre, vitesse de balayage 100 mVs^{-1}

La première oxydation et la première réduction sont donc localisées sur les groupements donneur et accepteur du **DA2** respectivement, ces processus sont tous les deux réversibles montrant ainsi la stabilité des radicaux cations et radicaux anions formés. Ces caractéristiques mettent en évidence le caractère bipolaire de ce composé et donc l'efficacité de la stratégie D- π -A.³²⁻³³

Si on compare les niveaux HOMO et LUMO du composé **DA2** à ceux de sa brique de base **1b** on peut constater les effets de la substitution par les groupements di(4-méthoxyphényl)amine et phénylbenzimidazole. En effet, le niveau de la LUMO et le niveau de la HOMO du composé **DA2** sont modifiés par rapport à celui de **1b**. Ces deux orbitales étant maintenant délocalisées principalement sur le donneur et sur l'accepteur respectivement alors que dans le cas de **1b**, elles sont toutes les deux centrées sur le corps indénofluorène (calculs théoriques effectués mais non présentés ici). Le groupement donneur d'électrons di(4-méthoxyphényl)amine permet d'augmenter le niveau de la HOMO du **DA2** de 0,74 eV par rapport à la HOMO de **1b** tandis que le groupement accepteur d'électrons phénylbenzimidazole permet d'abaisser le niveau de la LUMO du **DA2** de 0,46 eV par rapport à la LUMO de **1b**. Comme évoqué précédemment pour le composé **AA**, le niveau LUMO plus bas peut également être favorable à une meilleure injection d'électrons à la cathode car plus proche du travail de sortie de la cathode.³⁴⁻³⁵ Cependant l'écart HOMO-LUMO du **DA2** est de 2,52 eV et par conséquent la longueur d'onde d'émission attendue risque de ne pas être un bleu pur, le caractère

donneur des substituants méthoxy que nous avons dû ajouter pour des raisons de synthèse (voir paragraphe synthèse) conduit à une trop forte augmentation du niveau de la HOMO.

| | E_{ox} (V) | E_{red} (V) | E_{seuil}^{ox} (V) | E_{seuil}^{red} (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | ΔE^{EI} (eV) |
|------------|---|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| 1b | 1,31 (1e ⁻), 1,61 (1e ⁻), 1,79 (1e ⁻), 2,03 (>1e ⁻) | -2,69 | 1,21 | -2,51 | -5,61 | -1,89 | 3,72 |
| A | 1,73 (1e ⁻) | -2,61 | 1,56 | -2,42 | -5,96 | -1,98 | 3,98 |
| D | 0,66 (1e ⁻), 1,4 (1e ⁻) | - | 0,538 | -2,84 | -4,93 | -1,96 | 2,97 |
| AA | 1,255(1e ⁻), 1,56(1e ⁻), 1,63(1e ⁻), 1,78(1e ⁻), 1,895(3e ⁻) | -2,20, - 2,50 | 1,149 | -1,96 | -5,55 | -2,44 | 3,11 |
| DD | 0,515(1e ⁻), 0,675(1e ⁻), 1,345 (1e ⁻), 1,425(1e ⁻), 1,625(2e ⁻) | - | 0,41 | -2,38 | -4,81 | -2,02 | 2,79 |
| DA2 | 0,575(1e ⁻), 1,22(1e ⁻), 1,61(2e ⁻), 1,89(2e ⁻), 2,14(6e ⁻) | -2,20, - 2,39 | 0,475 | -2,05 | -4,87 | -2,35 | 2,52 |

Tableau 2 Propriétés électrochimiques de **1b**, **A**, **D**, **AA**, **DD** et **DA2**

Pour conclure sur les propriétés électrochimiques de ces différents composés (résumées dans le tableau 2), il a été mis en évidence les effets électroattracteurs et électrodonneurs des unités phénylbenzimidazole et di(4-méthoxyphényl)amine sur le corps **1b**. Dans les composés symétriques **AA** et **DD**, uniquement un niveau électronique est affecté par la substitution des groupements **A** et **D**, soit le niveau HOMO pour le composé **DD**, soit le niveau LUMO pour le composé **AA**. Pour le composé dissymétrique **DA2**, le caractère bipolaire a été mis en évidence par les premiers potentiels d'oxydation et de réduction réversibles et localisés sur les unités **A** et **D** respectivement. Pour des applications futures en OLED, les gaps électrochimiques déterminés pour **AA**, **DD** et **DA2** sont plus faibles que celui de **1b** et devraient conduire à des longueurs d'onde d'émissions plus proches du bleu. Enfin, l'abaissement du niveau de la LUMO des composés **AA** et **DA2** a permis d'approcher les travaux de sortie des cathodes communément utilisées dans des OLEDs.

Le schéma suivant permet de visualiser les niveaux HOMO/LUMO des composés **AA**, **DD** et **DA2** et de les comparer à ceux **1b**.

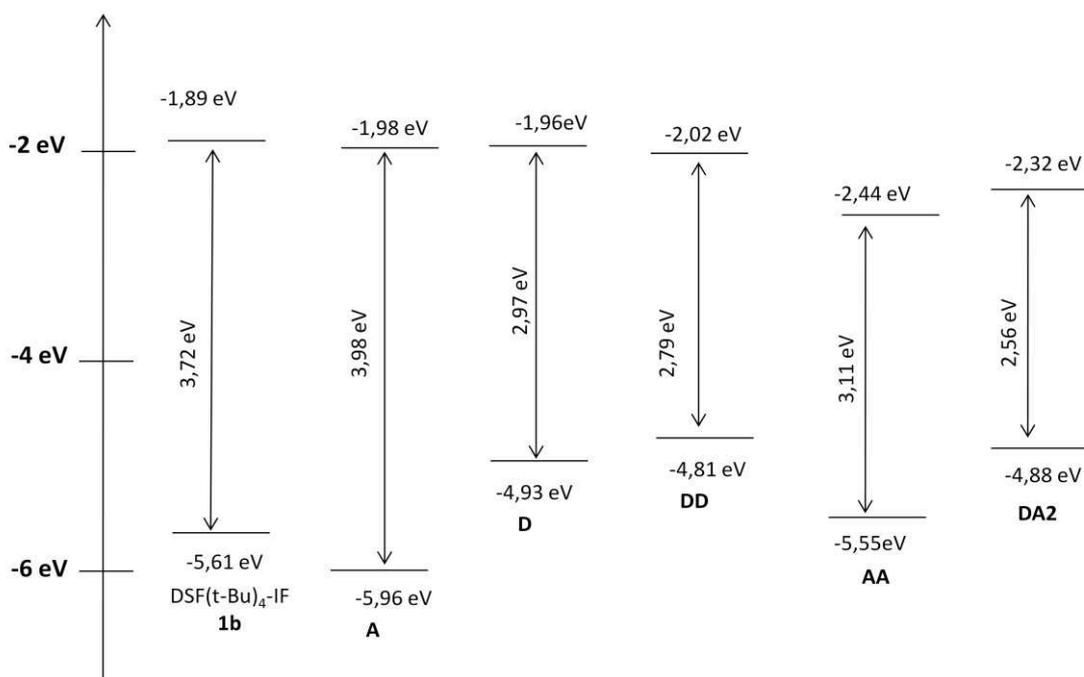


Schéma 5 Niveaux HOMO-LUMO et gap électrochimiques de **1b**, **D**, **A**, **DD**, **AA** et **DA2**

L'équipe de Lin et Wu et l'équipe de Tian ont étudié des composés donneur-accepteurs d'électrons **An1** et **F3** possédant un couple diphenylamine-phénylbenzimidazole substitué sur un système π -conjugué central anthracène ou fluorène (schéma 6).^{4,36}

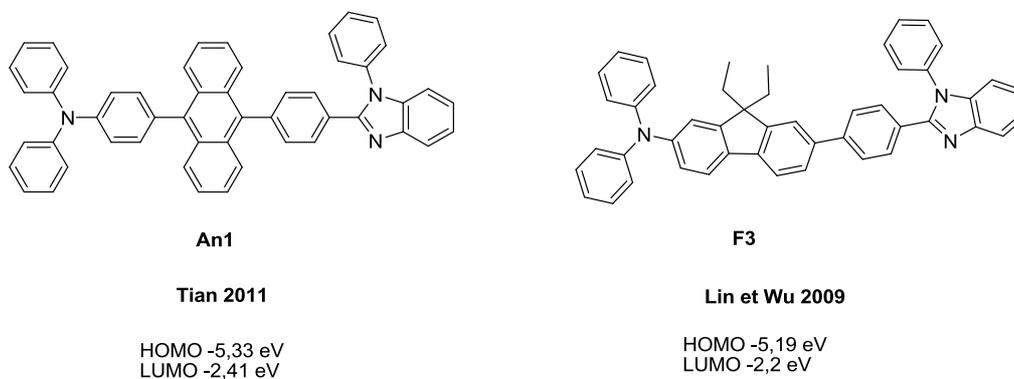


Schéma 6 Composés **An1**³⁶ et **F3**⁴

Les niveaux LUMO des composés **F3** (-2,2 eV) et **An1** (-2,41 eV) sont similaires aux niveaux LUMO des composés **AA** (-2,44 eV) et **DA2** (-2,35 eV). Les LUMO de ces composés sont donc principalement localisés sur les groupements phénylbenzimidazole.

Les niveaux HOMO des composés **F3** (-5,19 eV) et **An1** (-5,33 eV) en revanche sont plus bas que les niveaux HOMO des composés **DD** (-4,81 eV) et **DA2** (-4,87 eV). Le groupement donneur d'électrons n'est pas le même dans ces composés (diphénylamine pour **F3** et **An1** et di(4-méthoxyphényl)amine pour **DD** et **DA2**). Les groupements méthoxy renforce le caractère donneur de la di(4-

méthoxyphényl)amine par rapport à la diphenylamine, et entraînent donc des niveaux HOMO plus élevés.

2.2 Propriétés optiques

En vue de leur application comme couche émissive de lumière dans des dispositifs électroniques, une étude approfondie des propriétés optiques de nos composés est primordiale. En effet, si l'étude électrochimique permet d'appréhender les niveaux d'énergie HOMO/LUMO des différentes molécules, l'étude des propriétés optiques permet de déterminer :

- Le gap optique. Il est déterminé à partir du seuil d'absorption du spectre UV-visible en utilisant la formule $\Delta E^{\text{opt}} = hc/\lambda$, λ étant le seuil d'absorption (en mètre), h la constante de Planck ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s), et c la célérité de la lumière ($2,99 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).
- La couleur d'émission de fluorescence.
- Le rendement quantique de fluorescence (voir chapitre 1).³⁷
- La formation éventuelle d'agrégats en solution ou à l'état solide.³⁸
- Un éventuel transfert de charge (voir chapitre 1).³⁹

Ainsi, l'étude des propriétés optiques des molécules **AA**, **DD**, **DA1** et **DA2** et de leurs briques de base **A**, **D** et **1b** a été effectuée en solution et à l'état solide en étudiant les spectres d'absorption UV-Visible et les spectres de fluorescence. L'ensemble des propriétés optiques sera résumé dans le tableau 3 (page 169).

Modèles A, D et 1b

1b a été étudié en solution lors de précédents travaux de l'équipe.⁹ Ces travaux ont été complétés lors de ces travaux thèse par des études en couche mince.

Le spectre d'absorption UV-visible en solution du **1b** présente six maxima à 294, 302, 314, 330, 338 et 346 nm (figure 23A, trait plein). Ces bandes sont fines et structurées, ce qui met en évidence la rigidité de la molécule du fait de sa structure de type 3 π -2spiro. La dernière transition à 346 nm a été attribuée à l'absorption de l'indénofluorène,⁴⁰ les trois bandes à 314, 330 et 338 nm à celles des unités fluorènes.⁴⁰ A partir du seuil d'absorption de la dernière transition optique, l'écart HOMO-LUMO optique a pu être déterminé à 3,49 eV. Cette valeur est assez proche de celle déterminée par électrochimie (3,72 eV).

En couche mince, le spectre d'absorption de **1b** est quasiment identique à celui en solution (figure 23A, pointillé). Il présente les mêmes six maxima d'absorption, très légèrement décalés de façon

bathochrome (2 nm). La structure fine est maintenue lors de l'étude en couche mince ce qui met en évidence l'absence d'agrégats.

En fluorescence, le spectre d'émission en solution de **1b** présente trois maxima à 349, 369 et 387 nm (figure 23B, trait plein). Ces bandes sont fines et structurées, comme en absorption, mettant en évidence l'absence d'interaction intra ou intermoléculaire à l'état excité (voir chapitre 2) et une très forte rigidité de la structure. Cette grande rigidité est également mise en évidence par le très faible déplacement de Stokes (3 nm). Le rendement quantique de fluorescence par rapport à la sulfate de quinine est d'environ 65 %, ce qui fait de **1b** un très bon émetteur fluorescent. A l'état solide, on retrouve les trois maxima d'émission à 355, 376 et 395 nm (figure 22B, pointillé). Les bandes sont toujours fines et structurées, même si la deuxième bande à 376 nm est plus large et plus intense que la première, certainement dû à des phénomènes de réabsorption. Le déplacement de Stokes à l'état solide est toujours faible (7 nm). Ces phénomènes mettent en évidence l'absence d'agrégation à l'état solide de **1b**.

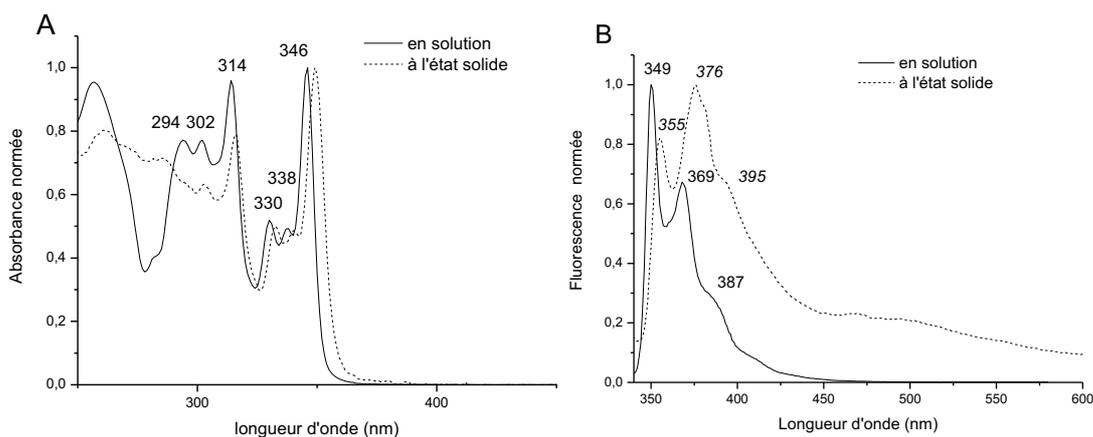


Figure 23 Spectres UV-visible en solution et à l'état solide (A) et spectres d'émission en solution et à l'état solide (B) de **1b**

Les spectres d'absorption UV-visible des modèles **A** et **D** ne possèdent qu'une bande large centrée sur 296 nm et 297 nm respectivement (figure 24A). A l'état solide, le spectre d'absorption de **A** est similaire à celui en liquide avec une bande large centrée sur 298 nm. En fluorescence, le spectre d'émission de **A** est large et centré sur 347 nm avec deux épaulements à 330 et 360 nm (figure 24B). Le manque de structure en absorption et en émission met en évidence le manque de rigidité du composé **A**, du fait de la libre rotation des deux groupements phényles. Le spectre d'émission de **D** présente une bande centrée sur 386 nm. A l'état solide, le spectre d'émission de **A** est très large avec deux maxima à 344 et 390 nm. Le maximum le plus intense à 390 nm est décalé de façon bathochrome de 43 nm par rapport au maximum le plus intense en liquide. Ce décalage et

l'élargissement important du spectre d'émission peuvent indiquer des interactions intermoléculaires entre systèmes π (voir chapitre 2). Les spectres d'absorption et d'émission à l'état solide du modèle **D** n'ont pas été réalisés par faute de temps.

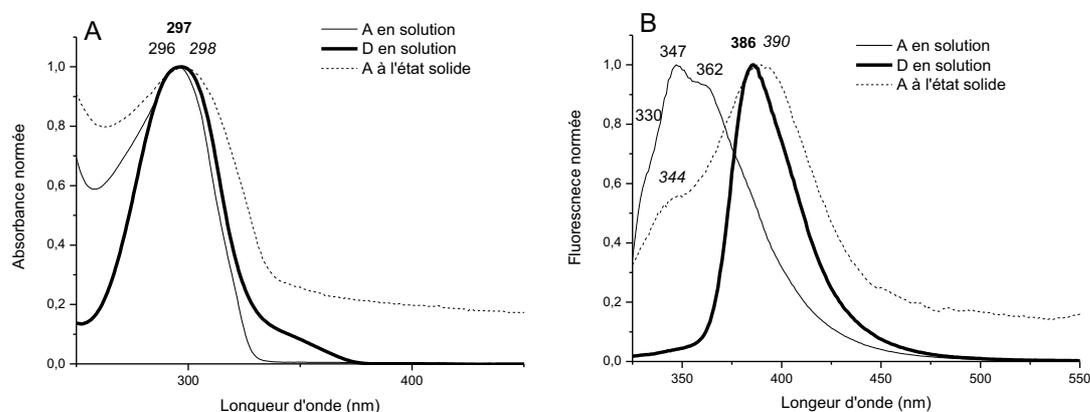


Figure 24 Spectres UV-visible en solution et à l'état solide du modèle **A**, spectre UV-visible en solution du modèle **D** (A) et spectres d'émission en solution et à l'état solide du modèle **A** et spectre d'émission en solution du modèle **D** (B)

Dérivés Symétriques AA, DD

Le spectre d'absorption UV-visible en solution du composé **AA** présente 4 maxima à 303, 315, 336 et 377 nm (figure 25A, trait plein). Les trois premières bandes fines et structurées sont très similaires à celle de **1b**, ce qui met en évidence que les groupements fluorènes ne sont que peu affectés par la substitution de l'unité indénofluorène. La bande à 377 nm est beaucoup plus intense et plus large que les précédentes. Le corps indénofluorène, dont la transition la plus basse était à 346 nm, est maintenant substitué par les deux unités phénylbenzimidazole. La conjugaison est donc plus étendue ce qui explique le décalage bathochrome de l'absorption. La rotation des groupements phényles, entraînant une faible diminution de la rigidité de la molécule par rapport à **1b**, peut expliquer l'élargissement de la dernière bande d'absorption. En couche mince, le spectre d'absorption UV-visible est très similaire à celui en solution (figure 25A, pointillé). On retrouve les mêmes maxima décalés d'un nanomètre et la dernière bande est légèrement plus large. A partir du seuil de cette dernière transition optique, l'écart HOMO-LUMO optique a pu être déterminé à 3,0 eV ce qui est proche de la valeur déterminée par électrochimie de 3,11 eV.

En fluorescence, le spectre d'émission liquide de **AA** présente trois maxima à 413, 437 et 468 nm (figure 25B, trait plein). Le spectre d'émission est fin et structuré. A l'état excité, la liaison entre indénofluorène et phénylbenzimidazole, par délocalisation électronique, peut acquérir un caractère de double liaison et donc rigidifier la molécule.⁴¹ Le déplacement de Stokes est assez faible (36 nm),

mais est cependant nettement plus élevé que pour **1b** (3 nm). Les groupements phénylbenzimidazole, même avec une liaison à caractère de double liaison, possèdent une liberté de rotation qui diminue la rigidité globale de **AA**. Le rendement quantique de fluorescence est de 78% ce qui est encore plus élevé que celui de **1b**. La couleur d'émission en solution parfaitement bleue et le rendement quantique élevé sont des caractéristiques prometteuses pour l'application future en OLED. Cependant, en couche mince le spectre d'émission est très différent de celui en solution (figure 24B, pointillé). Le spectre est large et presque sans structure et centré sur 480 nm mais il s'étale encore après 600 nm. Le spectre d'émission à l'état solide du modèle **A** présentait également un spectre large et peu structuré (figure 24B). Ces caractéristiques d'émissions peuvent donc être attribuées à des interactions π/π intermoléculaires importantes, c'est-à-dire, d'empilement des groupements phénylbenzimidazole.

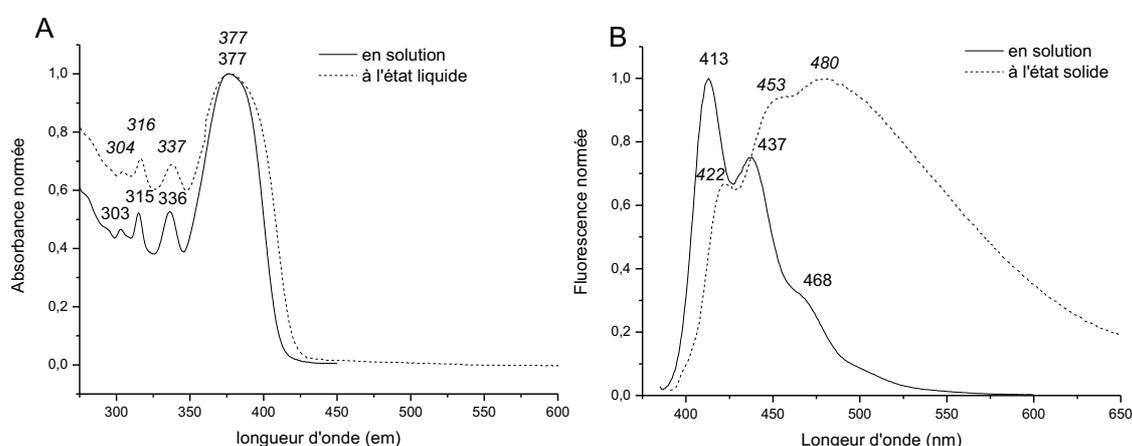


Figure 25 Spectres UV-visible en solution et à l'état solide (A) et spectres d'émission en solution et à l'état solide (B) de **AA**

Le composé **DD** n'a pas pu être étudié à l'état solide par manque de temps, seuls les spectres en solution seront présentés.

Le spectre d'absorption UV-visible de **DD** est peu structuré et large, avec deux maxima à 311 et 410 nm et deux épaulements à 367 et 392 nm (figure 26A). Les deux groupements di(4-méthoxyphényl)amine sont très peu rigides et permettent beaucoup de liberté de rotation, ce qui explique la perte de structure du spectre d'absorption du **DD** par rapport à **1b**. La dernière transition est également à beaucoup plus haute longueur d'onde, ce qui met en évidence une conjugaison plus étendue. A partir du seuil de cette dernière transition, l'écart HOMO-LUMO a pu être déterminé à 2,86 eV ce qui est très proche de celui déterminé par électrochimie (2,79 eV).

En fluorescence, le spectre d'émission est large et peu structuré avec un maximum à 438 nm et un épaulement à 461 nm (figure 26B). La liberté de rotation des groupements di(4-méthoxyphényl)amine peut, comme en absorption, expliquer ce manque de structure du spectre d'émission. Le déplacement de Stokes est de 28 nm. Le rendement quantique de fluorescence est très élevé (78 %). La couleur d'émission bleu et le rendement quantique très élevé sont prometteurs pour des applications futures en OLED, même si des études en couche mince sont nécessaires au préalable, pour vérifier l'existence ou non d'agrégation à l'état solide, comme nous avons pu le voir avec le composé **AA**.

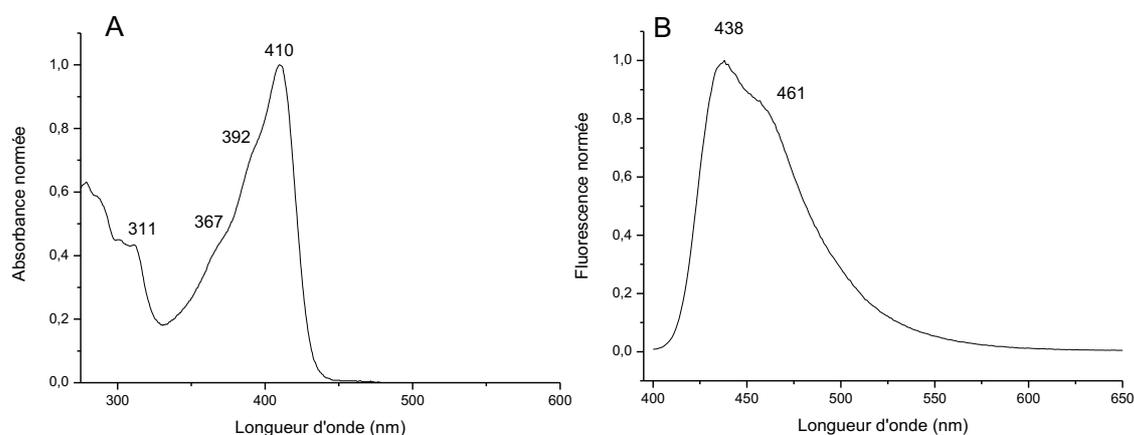


Figure 26 Spectres UV-visible en solution (A) et spectres d'émission en solution (B) de **DD**

Composés DA1 et DA2

Le composé **DA1** n'a pas pu être synthétisé en quantités suffisantes pour des études électrochimiques et des applications en OLED (voir paragraphe synthèse) mais nous avons cependant réalisés des études optiques en solution. Ces études ont permis de comparer l'effet de la substitution différente des groupements arylamine, soit par un atome d'hydrogène soit par un groupement méthoxy. En particulier l'étude solvatochromique, pour étudier le transfert de charge photoinduit, a pu être réalisée pour les deux composés **DA1** et **DA2**.

Le spectre d'absorption UV-visible en solution du **DA2** présente quatre maxima à 303, 315, 350 et 411 nm et un épaulement à 397 nm (figure 28A, trait plein). Les bandes sont assez fines et structurées, beaucoup plus que pour le composé **DD** par exemple, alors que le **DA2** est également substitué par un groupement di(4-méthoxyphényl)amine. La dernière transition optique est décalée de 55 nm par rapport à **1b** du fait d'un de transfert de charge. Ceci est confirmé par la représentation graphique de la HOMO et de la LUMO de **DA2** obtenue par modélisation théorique (figure 27).

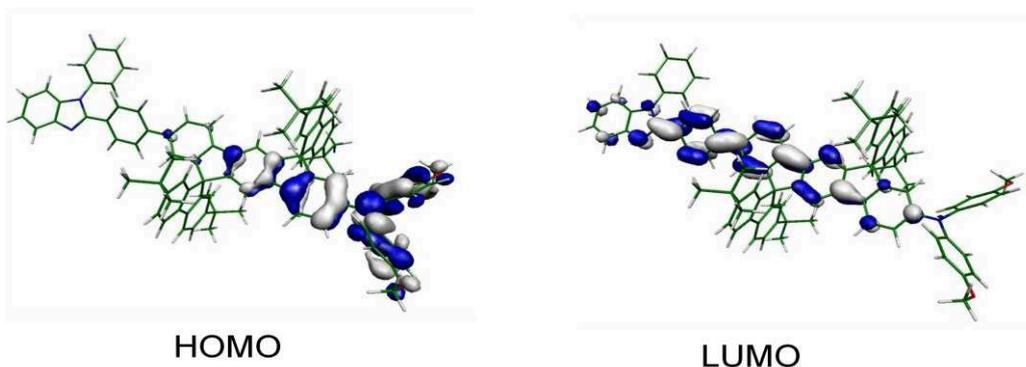


Figure 27 Représentations graphiques des orbitales HOMO et LUMO de **DA2**

En effet, la densité électronique dans la HOMO est localisée presque intégralement sur le groupement di(4-méthoxyphényl)amine. La délocalisation électronique est un peu plus étendue dans le cas de la LUMO même si la plus forte densité électronique est observée sur le phénylbenzimidazole. La dernière transition optique à 410 nm présente donc un certain caractère de transfert de charge.

A partir du seuil de cette dernière transition, l'écart HOMO-LUMO optique a pu être déterminé à 2,83 eV proche de celui déterminé par électrochimie (2,6 eV). En couche mince, le spectre d'absorption UV-visible est très similaire à celui en solution (figure 28A, pointillé). La dernière bande est plus large et moins bien définie qu'en solution, mais le maximum d'absorption est proche, à 406 nm, entre le maximum et l'épaule en solution.

En fluorescence, le spectre d'émission liquide du **DA2** présente trois maxima d'émission à 435, 464 et 497 nm (figure 28B, trait plein). Les bandes sont plus fines et mieux structurées que les bandes d'absorption. La forte rigidité de **DA2** est confirmée par le déplacement de Stokes de 24 nm. Le rendement quantique de fluorescence du **DA2** est de 85% dans le cyclohexane (91% dans le toluène, 86% dans le THF, 83% dans le DCM), ce qui en fait un excellent émetteur fluorescent.

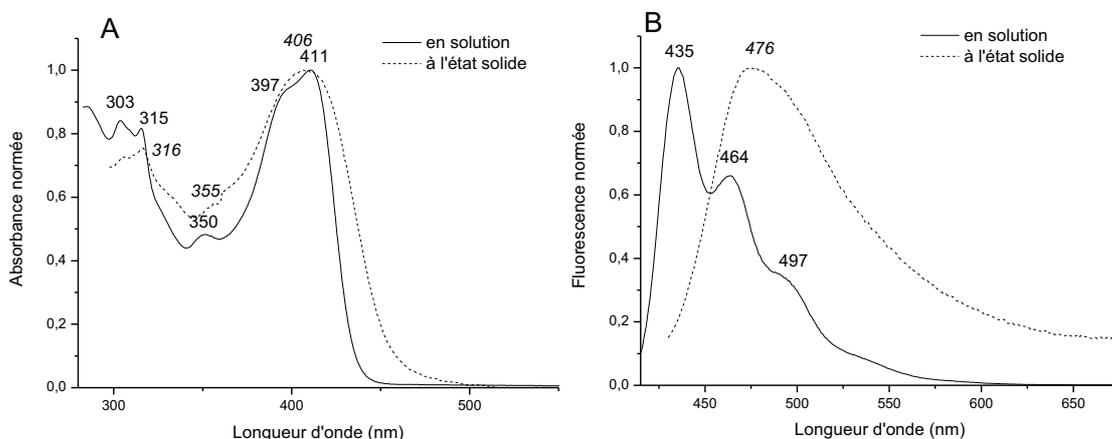


Figure 28 Spectres UV-visible en solution et à l'état solide (A) et spectres d'émission en solution et à l'état solide (B) du composé **DA2**

En couche mince, le spectre d'émission du **DA2** est large et sans structure, centré sur 476 nm (figure 28B, pointillé).

Par rapport au spectre d'émission en solution dans le cyclohexane, le spectre d'émission du **DA2** à l'état solide présente un maximum décalé de 41 nm de façon bathochrome. Cependant, nous allons mettre en évidence, lors d'une étude solvatochromique (pages 169-170), que l'émission du composé **DA2** est dépendante de la polarité du solvant. L'étude solvatochromique est nécessaire à la compréhension des propriétés d'émission à l'état solide du **DA2**, les conclusions sur les propriétés d'émission à l'état solide seront par conséquent données à la fin de cette étude.

Le composé **DA1** a été étudié pour mettre en évidence l'effet de la substitution des arylamines par des groupements méthoxy. Le spectre d'absorption UV-visible en solution du **DA1** est très similaire à celui de son homologue **DA2**, avec quatre maxima à 303, 315, 381 et 394 nm (figure 29A, trait plein). On note un décalage hypsochrome de 17 nm entre **DA2** et **DA1**. La dernière transition optique présente également un caractère de transfert de charge. Le gap optique a pu être déterminé à 2,93 eV. L'effet donneur plus fort de la di(4-méthoxyphényl)amine dans le cas du **DA2** a pour conséquence un niveau HOMO plus élevé et la diminution du gap optique.

En fluorescence, le spectre d'émission liquide du **DA1** est très similaire à celui de son homologue **DA2** décalé d'environ 15 nm. Le spectre présente trois maxima à 420, 445 et 480 nm et les bandes sont fines et structurées (figure 29B, trait plein).

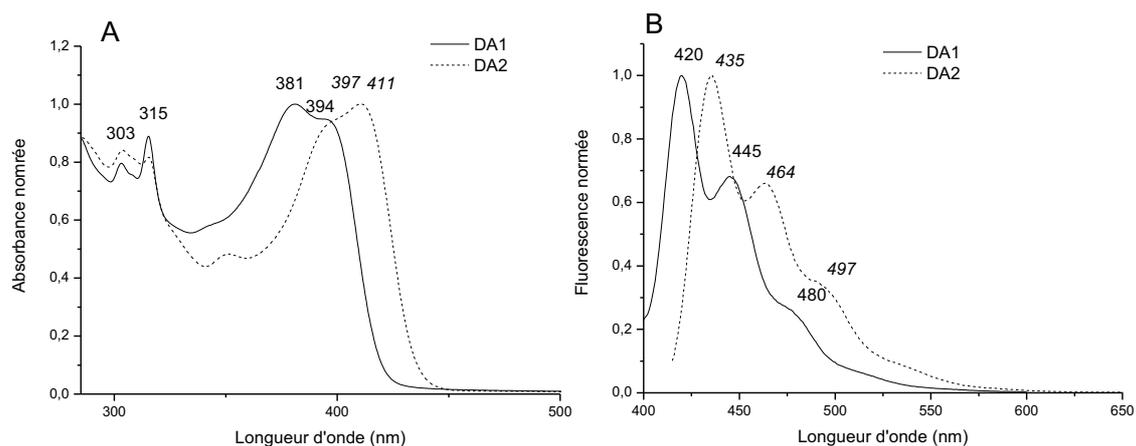


Figure 29 Spectres UV-visible en solution (A) et spectres d'émission en solution (B) de **DA1** et de **DA2**

L'ensemble des propriétés optiques des composés **1b**, **A**, **D**, **AA**, **DD**, **DA1** et **DA2** est regroupé dans le tableau 3 ci-dessous.

| | λ_{abs} liq (nm) | λ_{abs} film (nm) | $\lambda_{\text{em liq}}$ (nm) | λ_{em} film (nm) | λ_{Em^-} λ_{abs} liq (nm) | ϕ_{sol} (%) |
|------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------|
| 1b | 294, 302, 314, 330, 339, 346 | 303, 316, 332, 340, 349 | 349, 369 | 355, 373, 392 (ép) | 4 | 65 |
| A | 296 | 298 | 330 (ép), 347, 360 | 344 (ép), 390 | 34 | - |
| D | 297 | - | 386 | - | 89 | - |
| AA | 303, 315, 336, 376 | 304, 316, 337, 377 | 413, 439, 487 | 422, 438 (ép), 449, 478 | 36 | 78 |
| DD | 302, 311, 369 (ép), 393 (ép), 410 | - | 438, 458 (ép) | - | 28 | 78 |
| DA1 | 303, 315, 381, 394 | - | 420, 445, 480 | - | 26 | - |
| DA2 | 304, 315, 329 (ép), 350, 399, 411 | 306, 316, 333(ép), 354, 409 | 435, 463, 496 (ép), 537 (ép) | 476 | 24 | 85 |

Tableau 3 Propriétés optiques des composés **1b**, **A**, **D**, **AA**, **DD**, **DA1** et **DA2**

2.3 Etude solvatochromique des composés **DA1** et **DA2**

Dans le chapitre 1 nous avons évoqué l'importance du transfert de charge dans l'émission d'un composé ambipolaire, autant dans le dispositif électronique final (transfert de charge électrogénéré

ECT) qu'en solution (transfert de charge photoinduit). Une méthode de détermination de la force du transfert de charge photoinduit est l'utilisation du formalisme de Lippert-Mataga-Ooshika,⁴²⁻⁴⁴ qui relie le déplacement de Stokes à la variation des moments dipolaires d'un composé dans des milieux de polarité différente. L'équation de Lippert-Mataga (6) est la suivante :

$$\nu_{ab} - \nu_{em} = \frac{2(\mu^* - \mu)^2}{a^3 hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + const \quad (6)$$

Avec :

- n : l'indice de réfraction du solvant
- ϵ : la constante diélectrique du solvant
- a : le rayon de la sphère de solvatation du composé
- μ et μ^* : les moments dipolaires du composé à l'état fondamental et à l'état excité respectivement
- $\nu_{ab} - \nu_{em}$: le déplacement de Stokes (défini par la différence entre le nombre d'onde du maximum d'absorption ν_{ab} et le nombre d'onde du maximum d'émission ν_{em} du composé en solution)
- h : la constante de Planck (en erg.s, soit $6,626 \cdot 10^{-27}$ erg.s)

Dans ces travaux, les composés **DA1** et **DA2** ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-visible et par spectroscopie d'émission de fluorescence dans des solvants de polarité différente. La polarité, ou plus exactement la polarisabilité d'orientation des solvants Δf , est définie dans la formule de Lippert-Mataga-Ooshika (6) par la formule suivante :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (7)$$

avec, ϵ la constante diélectrique du solvant et n l'indice de réfraction du solvant.

Les solvants utilisés dans cette étude sont le cyclohexane ($\Delta f = -0,001$), le toluène ($\Delta f = 0,013$), le tétrahydrofurane ($\Delta f = 0,210$) et le dichlorométhane ($\Delta f = 0,219$).⁴⁵

Les spectres d'absorption UV-visibles des composés **DA1** et **DA2** dans ces quatre solvants de polarité différente sont quasiment identiques (figure 30A et B). Le spectre d'absorption est légèrement plus large (quelques nm) quand la polarité du solvant augmente, du cyclohexane au dichlorométhane.

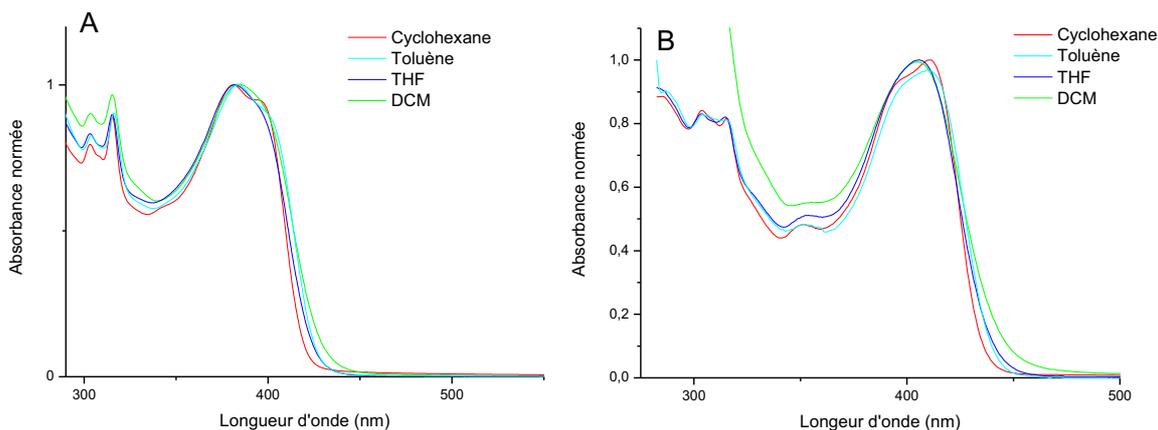


Figure 30 Spectres UV-visible en solution du composé **DA1** (A) et du composé **DA2** (B) dans le cyclohexane (rouge), le toluène (cyan), le THF (bleu) et le DCM (vert)

En fluorescence, les spectres d'émissions du **DA1** dans les quatre solvants différents sont très différents (figure 31A). Le spectre du **DA1** dans le cyclohexane est fin et structuré avec un trois maxima d'émission à 420, 445 et 480 nm. Dans le toluène de Δf légèrement supérieure, le spectre possède encore une structure fine avec un maximum à 430 nm et deux épaulements à 454 et 493 nm, mais est déjà plus large que celui dans le cyclohexane. A partir du THF, le spectre est large et sans structure avec un seul maximum à 506 nm. Enfin, dans le dichlorométhane, le spectre du **DA1** possède une bande très large et centrée sur 492 nm. Le déplacement bathochrome de 72 nm entre cyclohexane et dichlorométhane et la perte de structure fine avec la polarisabilité orientationnelle croissante mettent en évidence un transfert de charge photoinduit à l'état excité.⁴⁵

Si on compare maintenant les spectres du **DA2** dans les quatre mêmes solvants, on constate la même tendance que pour le **DA1** (figure 31B). Dans le cyclohexane, le spectre est fin et structuré avec le maximum principal à 435 nm. Ce maximum d'émission est décalé à 454 nm dans le toluène, 506 nm dans le THF et 539 nm dans le dichlorométhane. La structure fine est perdue avec le Δf croissant des solvants. Le déplacement bathochrome est de 104 nm entre cyclohexane et dichlorométhane, soit 32 nm de plus que celui du **DA1**. Le transfert de charge dans le composé **DA2** est donc plus important, du fait du caractère plus donneur des groupements méthoxy substitués sur la diarylamine.

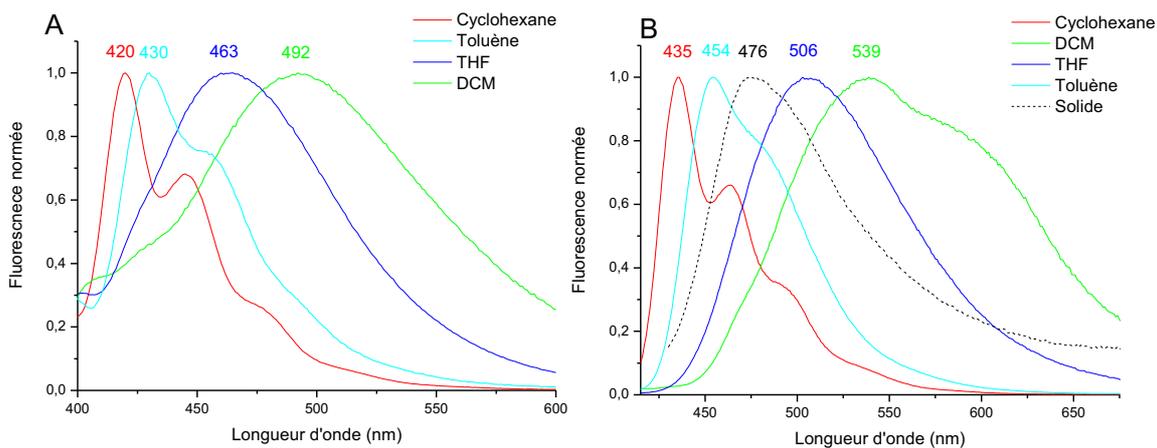


Figure 31 Spectres de fluorescence en solution du composé **DA1** (A) et du composé **DA2** (B) dans le cyclohexane, le toluène, le THF et le DCM et spectre d'émission à l'état solide de **DA2** (B)

On note également que l'émission du **DA2** à l'état solide se situe entre l'émission dans le toluène (max. 454 nm) et l'émission dans le THF (max. 506 nm). La bande d'émission du **DA2** dans ces deux solvants est également large et peu ou non structurée comme pour l'émission à l'état solide. L'équipe de Tian a observé des phénomènes d'émission similaires pour le composé **An1** (schéma 6, page 161) avec une émission à l'état solide se situant entre le toluène et le THF.³⁶ Ces phénomènes mettent en évidence l'absence d'interactions intermoléculaires à l'état fondamental.

Détermination de la variation des moments dipolaires : tracé des droites de Lippert-Mataga

La pente de la droite des déplacements de Stokes en fonction des polarisabilités d'orientation des solvants (figure 32) est définie par la formule (8):

$$pente = \frac{2(\mu^* - \mu)^2}{a^3 hc} \quad (8)$$

Le rayon de la sphère de solvation a est déterminé à partir des données cristallographiques de **DA2**. Ce rayon est estimé à environ la moitié de la longueur de la molécule, soit 14Å pour le **DA1** et le **DA2**. Le moment dipolaire à l'état fondamental est déterminé par des calculs théoriques de DFT, 5,21 D (Debye, 1D = 10⁻¹⁸ esu.cm, esu = erg^{1/2} cm^{1/2}) pour le **DA1** et le **DA2**.⁴⁶⁻⁴⁷

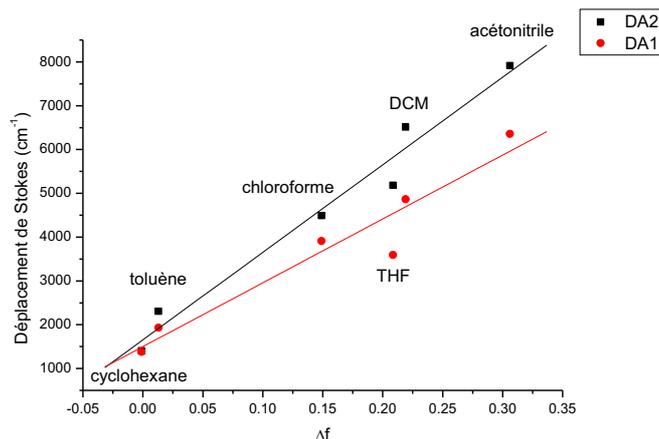


Figure 32 Droites de Lippert-Mataga des **DA1** et **DA2** (le chloroforme ($\Delta f = 0,149$) et l'acétonitrile ($\Delta f = 0,306$) ont été ajoutés à ces courbes)

Les déplacements de Stokes présentent une bonne linéarité en fonction de la polarisabilité d'orientation des solvants, mis à part pour le THF. Cette légère différence de comportement du THF a déjà été mise en évidence par l'équipe de Cao et Liu avec des dérivés composés d'arylamines et de fluorènes.⁴⁸

Les pentes des droites de Lippert-Mataga sont de 14581 cm^{-1} et 19989 cm^{-1} pour le **DA1** et le **DA2** respectivement. Nous avons pu déduire de ces valeurs de pentes la différence des moments dipolaires de l'état fondamental à l'état excité des **DA1** et **DA2**, soit 63,0 D et 73,8 D respectivement. Les moments dipolaires à l'état fondamental déterminés par calculs théoriques sont identiques pour le **DA1** et le **DA2** (5,21 D), les moments dipolaires à l'état excité sont donc 68,2 D pour le **DA1** et 79,0 D pour le **DA2**.

Cette différence de moment dipolaire est importante comparée à différentes valeurs de variation de moment dipolaire trouvées dans la littérature, par exemple pour les composés étudiés par les équipes de Lu ($\Delta\mu = 12,4 \text{ D}$),⁴⁷ Rettig et Lapouyade ($\Delta\mu = 21,3 \text{ D}$),⁴⁹ et Zhao ($\Delta\mu = 25,2 \text{ D}$)⁵⁰ (Schéma 7).

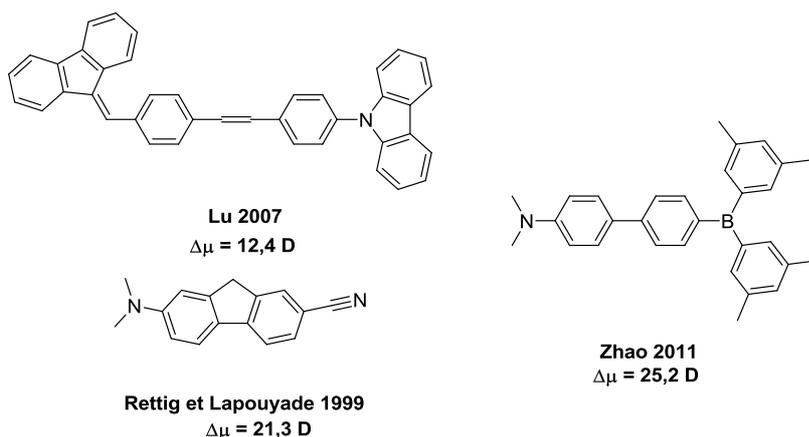


Schéma 7 Dérivés ambipolaires étudiés par les équipes de Lu,⁴⁷ Rettig et Lapouyade,⁴⁹ et Zhao⁵⁰

Les valeurs de variations de moment dipolaires des composés présentés dans le schéma 7 sont plus faibles que celles déterminées pour les composés **DA1** et **DA2** (63,0 D et 73,8 D respectivement). Les composés des équipes de Lu, de Rettig et Lapouyade et de Zhao possèdent des déplacements de Stokes très proches de celles de **DA1** et **DA2** (de l'ordre de 1000 cm^{-1} dans le cyclohexane à 7000 cm^{-1} dans l'acétonitrile). Ce sont des molécules nettement plus petites que **DA1** et **DA2** et donc possédant des sphères de solvation plus petites, de rayon a de l'ordre de 6 à 8 Å. La sphère de solvation considérée pour **DA1** et **DA2** possède un rayon 2 à 2,5 plus grande, ce qui peut expliquer cette plus grande variation des moments dipolaires.

2.4 Stabilité thermique et étude morphologique

La stabilité des OLEDs passe par la stabilité morphologique des matériaux qui la compose. Les couches doivent former des films amorphes, c'est-à-dire, ne pas cristalliser^{1,51} et résister à la température lorsque l'OLED fonctionne.⁵²⁻⁵³ En effet, lors de la mise sous tension d'une OLED, un échauffement par effet Joule a lieu dans le dispositif. La température d'une OLED en fonctionnement est fonction de différents paramètres (électrode, épaisseur des couches, tension appliqué etc.) et a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Ainsi, on peut estimer cette température aux alentours de 80-90°C.⁵²

Ainsi, dans un premier temps l'analyse thermogravimétrique (ATG) des composés **AA** et **DA2** a été réalisée (par Florian Moreau, doctorant dans le groupe du Dr Nathalie Audebrand, UMR6226 Sciences chimiques de Rennes) pour déterminer leur température de décomposition (Td). La température de décomposition est définie, dans ce travail, par la température à laquelle on observe une perte de 5% de la masse au cours du chauffage de l'échantillon.⁵⁴

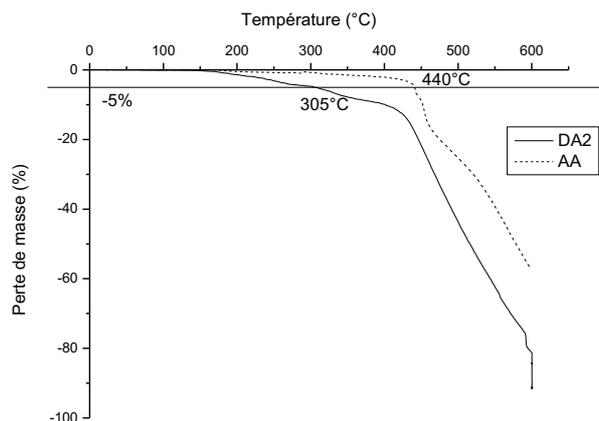


Figure 33 Analyses thermiques par ATG du composé **DA2** et du composé **AA**

Les deux composés **AA** et **DA2** possèdent des températures de décomposition très élevées, 440°C et 305 °C respectivement (figure 33). Cette grande stabilité thermique est un des avantages connus des structures à motifs « spiro ». ^{16,54} Pour la réalisation des dispositifs électroniques, les différentes couches sont déposées par sublimation sous vide, ce qui nécessite souvent une température élevée. Ainsi, il est important d'avoir des stabilités thermiques élevées pour pouvoir réaliser ces dépôts sans risquer de détruire le composé pendant la sublimation.

Dans un second temps, une étude par Microscopie à Force Atomique (AFM), couplés avec de la spectroscopie d'absorption UV-visible et de la spectroscopie d'émission, de couches minces de **AA** et **DA2**, à différentes températures, a été réalisée. L'étude par AFM a été réalisée par le Dr. Jean-François Bergamini (Ingénieur d'étude dans notre équipe). Cette étude par plusieurs outils d'analyses en simultanée permet de corréler la stabilité morphologique à la stabilité de la couleur d'émission des composés **AA** et **DA2**.

Afin d'évaluer l'effet du stress thermique sur la morphologie des couches émettrices, un film mince (environ 40 nm) de **DA2** ou de **AA** a été déposé par sublimation sous vide (voir chapitre 4) sur une plaque de saphir (Al_2O_3 monocristallin très lisse de rugosité $R_a=0,063$ nm). La morphologie de la surface a été étudiée par AFM qui permet d'imager la morphologie de cette surface, d'en analyser sa nature et de mesurer sa rugosité. Les films ont ensuite été chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à 200°C par palier d'une heure (70°C, 100°C, 130°C, 160°C et 200°C). A chaque température, le spectre d'absorption UV-visible, le spectre d'émission puis l'image AFM ont été enregistrées successivement.

Etude du composé AA

Les spectres d'absorptions UV-visible d'un film mince de composé **AA** chauffé jusqu'à 200°C sous atmosphère ambiante ne présentent aucune évolution avec la température (figure 34A). En fluorescence, la structure des spectres du film n'évoluent presque pas de la température ambiante à 100°C (figure 34B et C). L'intensité d'émission baisse avec l'augmentation de la température, d'environ 50% après chauffage à 100°C. A partir de 130°C, l'émission devient plus large après 500 nm et l'intensité d'émission baisse légèrement (figure 34C). A 160°C et 200°C les spectres perdent encore en structure et l'émission s'élargit (figure 34B et C). L'intensité d'émission est beaucoup plus faible, aux alentours de 10% de l'intensité de l'émission d'origine.

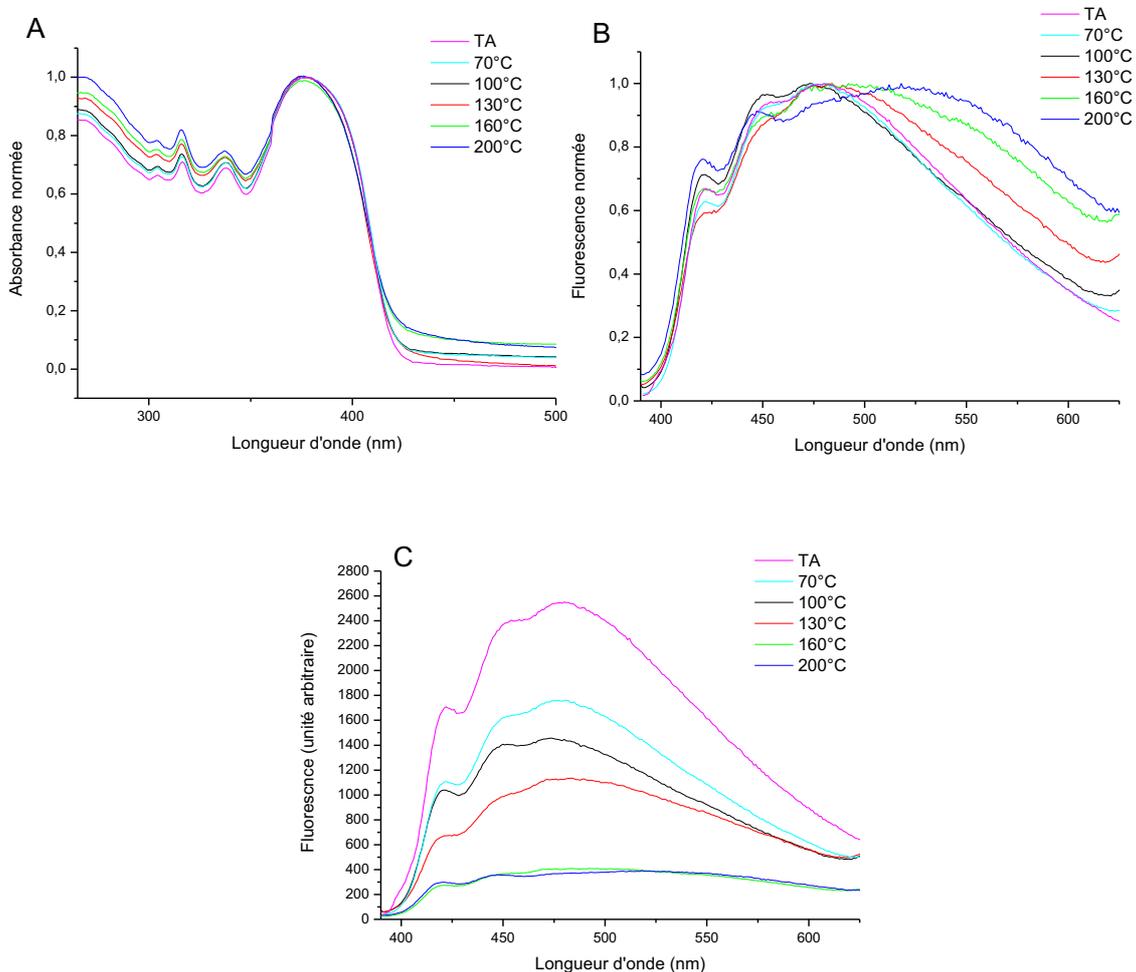


Figure 34 Spectres UV-visible normés en solide (A), spectres de fluorescence normés en solide (B) et spectres de fluorescence non normés (C) du composé **AA** après chauffage de température ambiante à 200°C

Les images AFM de ce film mince ont été enregistrées à chaque palier de température (figure 35). A température ambiante, la surface du film présente une morphologie régulière et lisse, avec des petits grains. La rugosité moyenne (R_a) est de l'ordre de 3,6 nm. Le chauffage du film jusqu'à 130°C, montre

la stabilité de la morphologie puisque la surface reste régulière et lisse. La rugosité moyenne diminue légèrement à chaque température (3,2 nm à 70°C, 2,7 nm à 100°C et 1,9 nm à 130°C). Après chauffage à 200°C, la morphologie du film a évolué de façon plus importante. La surface n'est plus recouverte de grains, mais est entièrement lisse. La rugosité est très faible, de l'ordre de 0,38 nm. Le film semble avoir fondu mais ne semble pas avoir cristallisé comme souvent observé dans la littérature.⁵⁵⁻⁵⁷

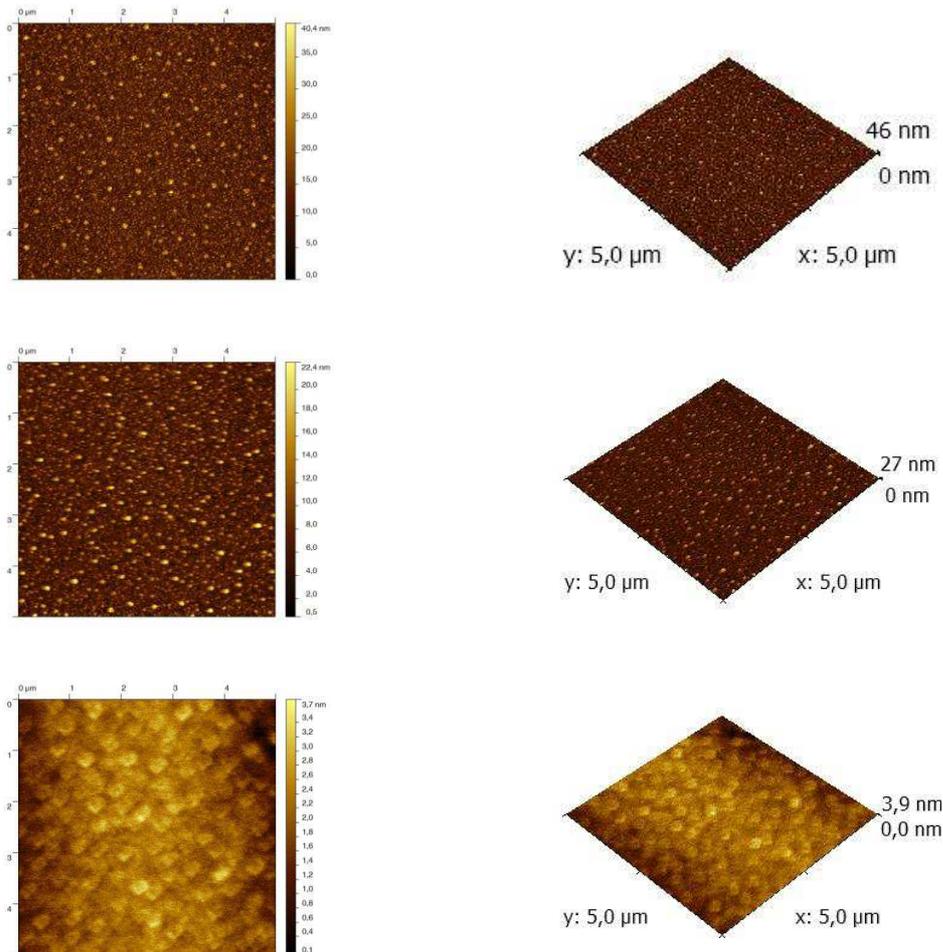


Figure 35 Images AFM 2D (à gauche) et 3D (à droite) de 5 x 5 μm d'un film mince de composé **AA** déposé sur une plaque de saphir : a-b) à température ambiante ; c-d) après chauffage à 130°C ; e-f) après chauffage à 200°C (1 heure à chaque palier)

L'évolution de la morphologie enregistrée par AFM peut expliquer l'évolution en émission. La surface est très stable et quasiment inchangée jusqu'à 130°C et possède donc des propriétés d'absorption et d'émission proches de celles à température ambiante. La perte des grains en surface et le « lissage » de la surface du film peuvent expliquer l'élargissement de la bande d'émission et surtout la diminution d'intensité d'émission. Cependant le film est toujours homogène et n'a pas cristallisé, d'où la stabilité en absorption.

Composé DA2

Les spectres d'absorption UV-visible d'un film mince de composé **DA2** chauffé jusqu'à 200°C sous atmosphère ambiante présentent une évolution avec la température (figure 36A). Dès 70°C, la bande d'absorption principale est décalée de façon hypsochrome de 9 nm, de 409 à 400 nm, par rapport au film non chauffé. La bande d'absorption devient plus large entre 350 et 400 nm. De 70°C à 130°C, le spectre d'absorption reste quasi-inchangé. A 160°C et 200°C, la bande d'absorption principale est encore décalée de façon hypsochrome de 11 nm et devient légèrement plus large. En fluorescence, on retrouve une différence de structure de l'émission dès 70°C. Le maximum d'émission est décalé de façon hypsochrome de 7 nm (de 478 à 471 nm). La bande d'émission est moins large qu'à température ambiante. L'intensité d'émission est légèrement plus faible. De 70°C à 130°C, le spectre d'émission reste quasi-inchangé au niveau de la structure mais perd légèrement en intensité. A partir de 160°C, l'intensité d'émission n'est plus que de 50% de celle d'origine mais la structure de la bande d'émission est conservée. A 200°C, la bande d'émission est plus fine et encore moins intense (figure 36B et C).

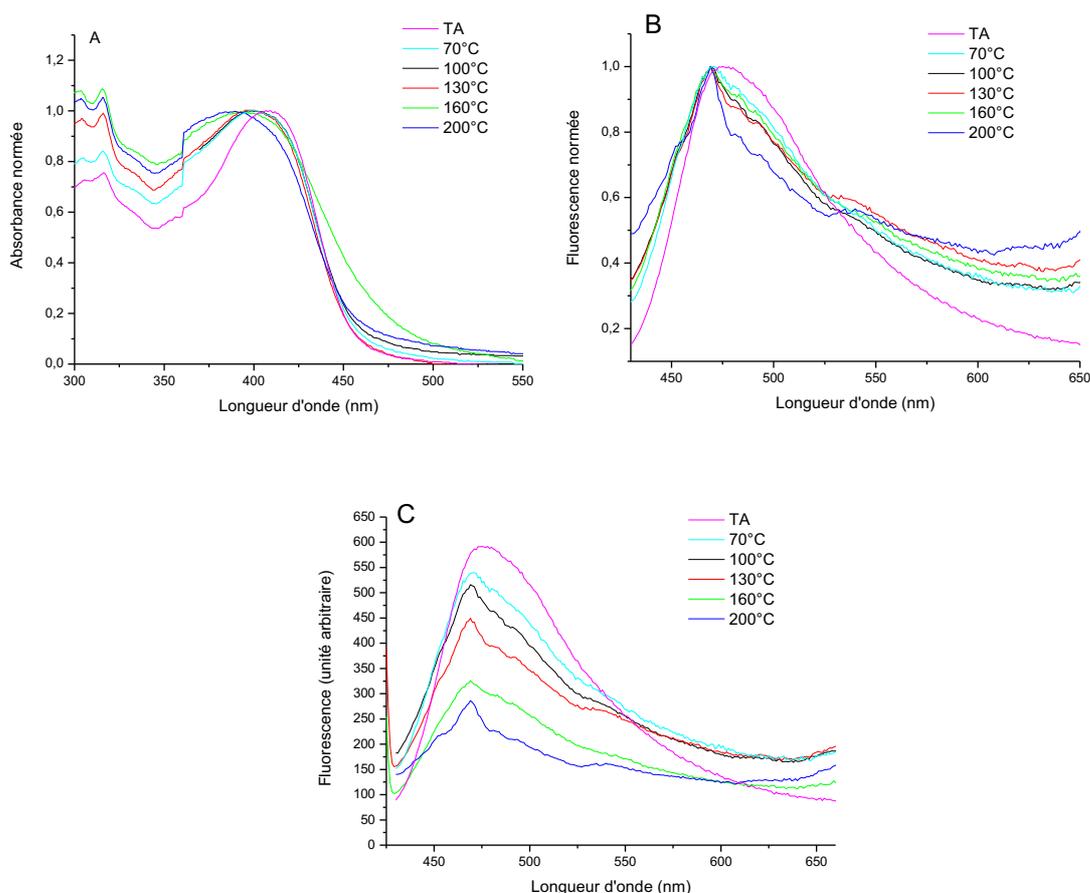


Figure 36 Spectres UV-visible normés à l'état solide (A), spectres de fluorescence normés à l'état solide (B) et spectres de fluorescence non normés à l'état solide (C) du composé **DA2** après chauffage de température ambiante à 200°C

Les images AFM de ce film mince ont été enregistrées à chaque palier de température (figure 37). A température ambiante, la surface du film présente une morphologie régulière et lisse. La rugosité moyenne (R_a) est de l'ordre de 0,2-0,3 nm. A 70°C, la surface a évolué et semble plus lisse et régulière qu'à l'origine. La rugosité moyenne a légèrement augmenté jusqu'à 0,4-0,5 nm. Le chauffage du film à 130°C et jusqu'à 200°C, montre la stabilité de la morphologie puisque la surface reste régulière et lisse et n'évolue que très peu. La rugosité moyenne du film après chauffage à 200°C est toujours très faible et proche de la valeur de départ avec 0,5-0,6 nm.

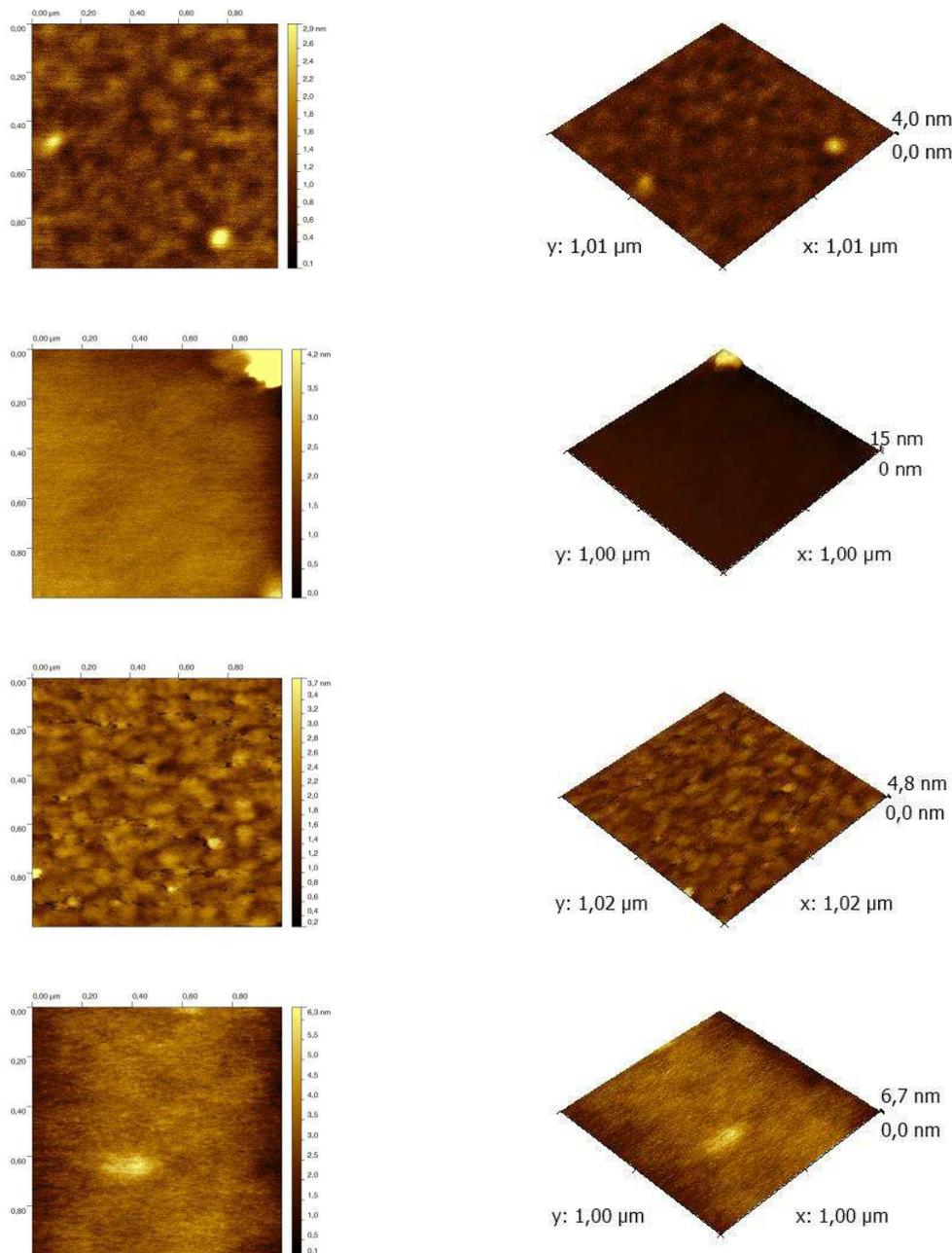


Figure 37 Images AFM 2D (à gauche) et 3D (à droite) de 1 x 1 μm d'un film mince de composé **DA2** déposé sur une plaque de saphir : a-b) à température ambiante ; c-d) après chauffage à 70°C ; e-f) après chauffage à 130°C ; g-h) après chauffage à 200°C (1 heure à chaque palier)

L'évolution de la morphologie enregistrée par AFM est très faible et confirme la bonne stabilité des propriétés optiques du film. L'évolution la plus importante du film a lieu lors du chauffage à 70°C, et le changement morphologique de la surface, qui devient plus lisse et régulière par un recuit, peut expliquer l'évolution des courbes d'absorption et d'émission. Même après chauffage à 200°C, le film est toujours homogène et n'a pas cristallisé. L'intensité d'émission finale est d'environ 20-25% de celle d'origine.

Une fois le matériau émetteur intégré dans une diode en tant que couche active, la diode est encapsulée pour éviter la dégradation de la cathode par l'atmosphère ambiante. En effet, les cathodes utilisées sont souvent des métaux très réactifs vis-à-vis de l'oxygène, comme le calcium. La couche active est donc également isolée de l'atmosphère ambiante.

Nous avons donc réalisé une étude en température d'un film mince cette fois chauffé sous atmosphère inerte (argon). Les spectres UV-visibles du film mince sont inchangés après chauffage jusqu'à 200°C (figure 38A). Les spectres de fluorescence de ce film ne présentent qu'une très faible évolution, avec un faible élargissement de quelques nm de la bande d'émission, avec la température même après 8 heures de chauffage à 200°C (figure 38B).

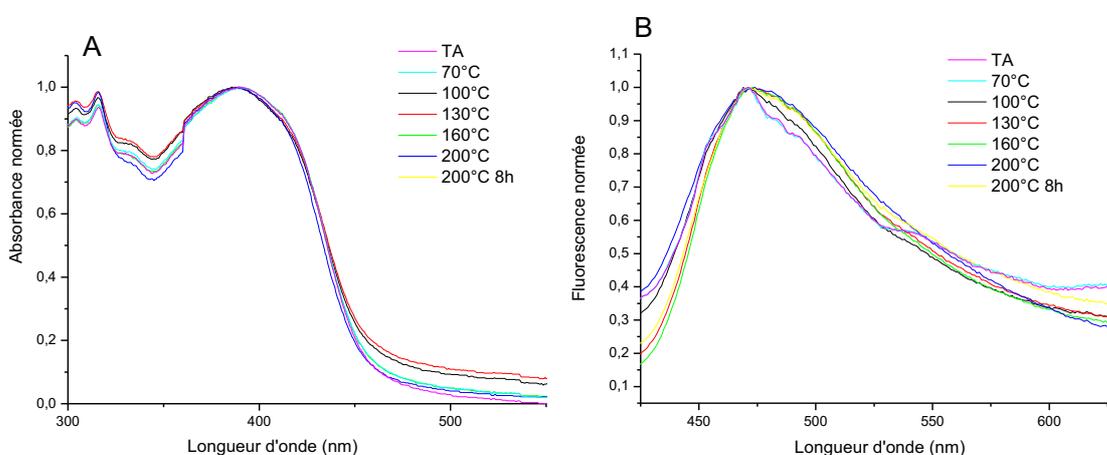


Figure 38 Spectres UV-visible à l'état solide (A) et spectres de fluorescence à l'état solide (B) du composé **DA2** après chauffage sous atmosphère d'argon de température ambiante à 200°C pendant 8 heures

Après chauffage du film sous atmosphère inerte, l'évolution de la structure des spectres d'absorption et d'émission et la diminution de l'intensité d'émission ne sont pas observées comme dans le cas du chauffage sous atmosphère ambiante. L'oxygène est donc responsable de la modification des propriétés du film lors du chauffage, comme souvent décrit dans la littérature,⁵⁸⁻⁶⁰ ce qui met en évidence l'importance de protéger les matériaux organiques dans les OLEDs par des méthodes d'encapsulation.

3. Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons présenté la synthèse et les analyses physico-chimiques d'une nouvelle famille de dérivés 3 π -2spiro de type D- π -A basés sur le corps central DSF(*t*-Bu)₄-IF **1b**. La voie de synthèse mise en place met en jeu la plateforme centrale dibromé **10**, permettant d'accéder à différents composés de type D- π -A, **DA1** et **DA2**, mais également à d'autres dérivés symétriques fonctionnalisés par deux groupements donneurs d'électrons (**DD**) ou bien deux groupements accepteurs d'électrons (**AA**).

Malgré plusieurs difficultés synthétiques ayant mis en évidence la faible réactivité de **1b** vis-à-vis des réactions de bromation électrophile, la plateforme **10** a pu être synthétisée avec un rendement élevé (90%). L'étape clé de désymétrisation, le couplage au palladium sur une seule position bromée du corps indénofluorène, a également pu être réalisée et optimisée. Le composé **11** ainsi synthétisé est le premier exemple de dérivé d'indénofluorène dissymétrique.

Le **DA1**, composé initialement ciblé, n'a pas pu être obtenu avec des rendements satisfaisants pour causes de problèmes de purification. Cependant, une voie de synthèse similaire a permis de préparer un autre composé D- π -A, le **DA2**, substitué par un groupement di(4-méthoxyphényl)amine en tant que donneur d'électrons. Deux composés modèles, **modèle A** et **modèle D**, ont également été synthétisés car ce sont des composés importants dans le cadre de la compréhension des propriétés de **AA**, **DD** et **DA2**.

Les propriétés de **AA**, **DD** et **DA2** ont été étudiées par électrochimie, spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence. En particulier le caractère ambipolaire de **DA2** a été mis en évidence par électrochimie. Les niveaux des orbitales HOMO et LUMO de **AA**, **DD** et **DA2** ont été modifiés par rapport à ceux de la brique de base **1b**, et sont plus adaptés aux travaux de sorties des électrodes dans les dispositifs futurs. Les longueurs d'ondes d'émission de **AA**, **DD** et **DA2** sont dans la région bleue du spectre de la lumière et les rendements quantiques de fluorescence de ces composés sont très élevés (80-85%).

Une caractéristique importante de **DA2** a été mise en évidence : un transfert de charge intramoléculaire. Ce résultat a été montré par spectroscopie UV-visible et corrélé à la localisation électronique des orbitales HOMO et LUMO calculés par DFT. De plus, une étude de **DA2** par spectroscopie de fluorescence dans des solvants de polarité différente, a permis de mettre en évidence un fort effet solvatochromique et donc un transfert de charge photoinduit.

Enfin, les stabilités thermiques et morphologiques de **AA** et **DA2** ont été étudiées par ATG, AFM et spectroscopies UV-visible et de fluorescence à l'état solide. Les films minces de **AA** et **DA2** possèdent des propriétés émissives et morphologiques stables au moins jusqu'à 130°C.

L'ensemble des propriétés mises en évidence pour **AA**, **DD** et **DA2** est prometteur pour l'utilisation de ces matériaux en tant que couches émissives de lumière bleue dans des OLEDs.

Références

- (1) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953.
- (2) Duan, L.; Qiao, J.; Sun, Y.; Qiu, Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1137.
- (3) Jiang, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 2007.
- (4) Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lai, M.-Y.; Tsao, W.-C.; Lin, J. T.; Wu, Y.-H.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Wu, C.-C. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2661.
- (5) Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M.-a. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2532.
- (6) Chi, C.-C.; Chiang, C.-L.; Liu, S.-W.; Yueh, H.; Chen, C.-T.; Chen, C.-T. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5561.
- (7) Finlayson, C. E.; Kim, J.-S.; Liddell, M. J.; Friend, R. H.; Jung, S.-H.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.
- (8) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Organic Letters* **2005**, *8*, 257.
- (9) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barriere, F.; Slawin, A. M. Z. *Organic Letters* **2008**, *10*, 373.
- (10) Lai, M.-Y.; Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lin, J. T.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Tsai, M.-H.; Wu, C.-C. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 581.
- (11) Ku, S.-Y.; Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Yang, S.-W.; Tsai, T.-C.; Wong, K.-T.; Chen, Y.-H.; Wu, C.-I. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 773.
- (12) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Organic Letters* **2008**, *10*, 1385.
- (13) Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 6906.
- (14) Hadizad, T.; Zhang, J.; Wang, Z. Y.; Gorjanc, T. C.; Py, C. *Organic Letters* **2005**, *7*, 795.
- (15) Rathore, R.; Burns, C. L.; Guzei, I. A. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 1524.
- (16) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1011.
- (17) Bora, U.; Chaudhuri, M. K.; Dey, D.; Dhar, S. S. *Pure and applied chemistry* **2001**, *73*, 93.
- (18) Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Chemistry of Materials* **2002**, *15*, 269.
- (19) Towns, C.; Rees, I.; Gmbh, C. O. S., Ed. 2004.
- (20) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437.
- (21) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2320.
- (22) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 683.
- (23) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley: Weinheim, 2006.
- (24) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (25) Coleman, R. S.; Lu, X.; Modolo, I. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3826.
- (26) Weber, S. K.; Galbrecht, F.; Scherf, U. *Organic Letters* **2006**, *8*, 4039.
- (27) Hartwig, J. F.; Kawatsura, M.; Hauck, S. I.; Shaughnessy, K. H.; Alcazar-Roman, L. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 5575.
- (28) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7215.
- (29) Hartwig, J. F. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 852.
- (30) Neuse, E. W.; Loonat, M. S. *Macromolecules* **1983**, *16*, 128.
- (31) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 11328.

- (32) Hung, W.-Y.; Chi, L.-C.; Chen, W.-J.; Chen, Y.-M.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10113.
- (33) Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T. o.; Roncali, J. *Organic Letters* **2011**, *13*, 3098.
- (34) Melzer, C.; Genenko, Y. A.; Yampolskii, S. V.; Stegmaier, K.; Ottinger, O. M.; Seggern, H. v. *Journal of Photonics for Energy* **2011**, *1*, 011014.
- (35) Stössel, M.; Staudigel, J.; Steuber, F.; Simmerer, J.; Winnacker, A. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1999**, *68*, 387.
- (36) Huang, J.; Su, J.-H.; Li, X.; Lam, M.-K.; Fung, K.-M.; Fan, H.-H.; Cheah, K.-W.; Chen, C. H.; Tian, H. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2957.
- (37) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y. *Organic Letters* **2002**, *4*, 2157.
- (38) Fiesel, R.; Neher, D.; Scherf, U. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 1457.
- (39) Lanteslager, Xavier Y.; van Stokkum, Ivo H. M.; van Ramesdonk, H. J.; Bebelaar, D.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Schenk, H.; Brouwer, Albert M.; Verhoeven, Jan W. *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, *2001*, 3105.
- (40) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.
- (41) Belletête, M.; Ranger, M.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Chemical Physics Letters* **2000**, *316*, 101.
- (42) Lippert, E. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1955**, *10*, 541.
- (43) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bulletin of the chemical society of Japan* **1956**, *29*, 465.
- (44) Ooshika, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **1954**, *9*, 594.
- (45) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH, 2001.
- (46) Pålsson, L.-O.; Wang, C.; Batsanov, A. S.; King, S. M.; Beeby, A.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1470.
- (47) Shao, H.; Chen, X.; Wang, Z.; Lu, P. *Journal of Luminescence* **2007**, *127*, 349.
- (48) Cao, D.; Liu, Z.; Deng, Y.; Li, G.; Zhang, G. *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 348.
- (49) Rettig, W.; Paepelow, B.; Herbst, H.; Mullen, K.; Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H. *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*, 453.
- (50) Zhao, Z.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z.; Lu, P.; Mahtab, F.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Ma, Y.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 7210.
- (51) Mitschke, U.; Bauerle, P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1471.
- (52) Chung, S.; Lee, J.-H.; Jeong, J.; Kim, J.-J.; Hong, Y. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 253302.
- (53) Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 265.
- (54) Pudzich, R.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. In *Emissive Materials Nanomaterials*; Springer Berlin / Heidelberg: 2006; Vol. 199, p 83.
- (55) Liu, S.; He, F.; Wang, H.; Xu, H.; Wang, C.; Li, F.; Ma, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4802.
- (56) Kim, S.-K.; Park, Y.-I.; Kang, I.-N.; Park, J.-W. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4670.
- (57) Wu, C.-H.; Chien, C.-H.; Hsu, F.-M.; Shih, P.-I.; Shu, C.-F. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1464.
- (58) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4436.
- (59) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4556.
- (60) Bredas, J. L.; Marder, S. R.; Reichmanis, E. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 309.

**Chapitre 4 : Utilisation des composés 3π-2spiro comme
couches émissives dans les diodes organiques
électroluminescentes**

Chapitre 4 : Utilisation des composés 3π-2spiro comme couches émissives dans les diodes organiques électroluminescentes

Après avoir effectué les analyses physicochimiques permettant de connaître les principales propriétés des dérivés 3π-2spiro préparés dans ce travail (chapitres 2 et 3), nous avons testé le comportement de certains d'entre eux comme matériau émetteur de lumière dans des diodes organiques électroluminescentes. Ces études ont été réalisées à l'Ecole Nationale de Chimie Biologie et Physique de Bordeaux (ENSCP, laboratoire IMS) sous la direction du Dr. Laurence Vignau, lors de différents stages que j'ai effectués (3 séjours, au total 5 mois). Au cours de ces stages j'ai préparé et testé plus de 1000 diodes. De ce travail volumineux, malheureusement seuls quelques dispositifs ont été exploitables et leurs performances sont présentées dans ce chapitre.

Etude de la modification de géométrie

Le choix des molécules étudiées s'est porté sur le couple **1c/2c** dont les propriétés électroniques sont gouvernées pour **1c** par les 2 systèmes π externes di-(3,4,5-triméthoxyphényl)-fluorène et, pour **2c** par le dimère « aryle-fluorène-aryle » du fait du positionnement face à face des deux unités. Ce premier couple devrait permettre de mettre en évidence des performances différentes dans les deux matériaux et montrer le fonctionnement d'une des premières diodes dont l'émetteur principal est un excimère. En effet, mis à part un dérivé terfluorène possédant une géométrie cofaciale que nous venons de décrire récemment,¹ il n'existe pas, à notre connaissance, d'OLEDs dont l'émetteur principal soit un excimère organique intramoléculaire.

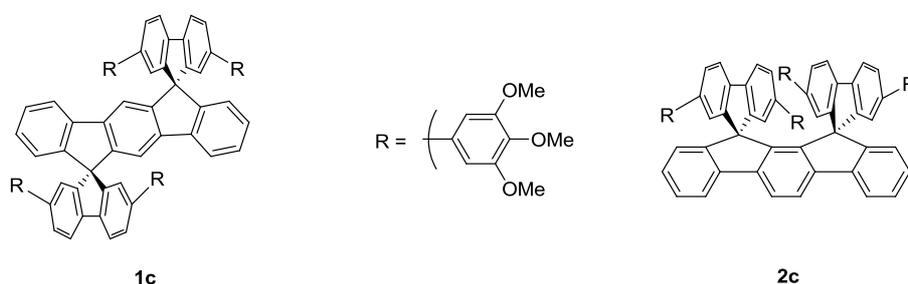


Schéma 1 Première série de molécules 3π-2spiro testés en tant que couche émissive dans des OLEDs

Etude de l'influence de groupements A et/ou D

Dans un second temps, nous avons souhaité étudier l'influence de la présence de substituants accepteurs et/ou donneurs d'électrons sur le **1b** sur les performances de diodes. Nous avons donc comparé différentes diodes à couches émissives **AA** ou **DA2** aux diodes à couche émissive **1b**.

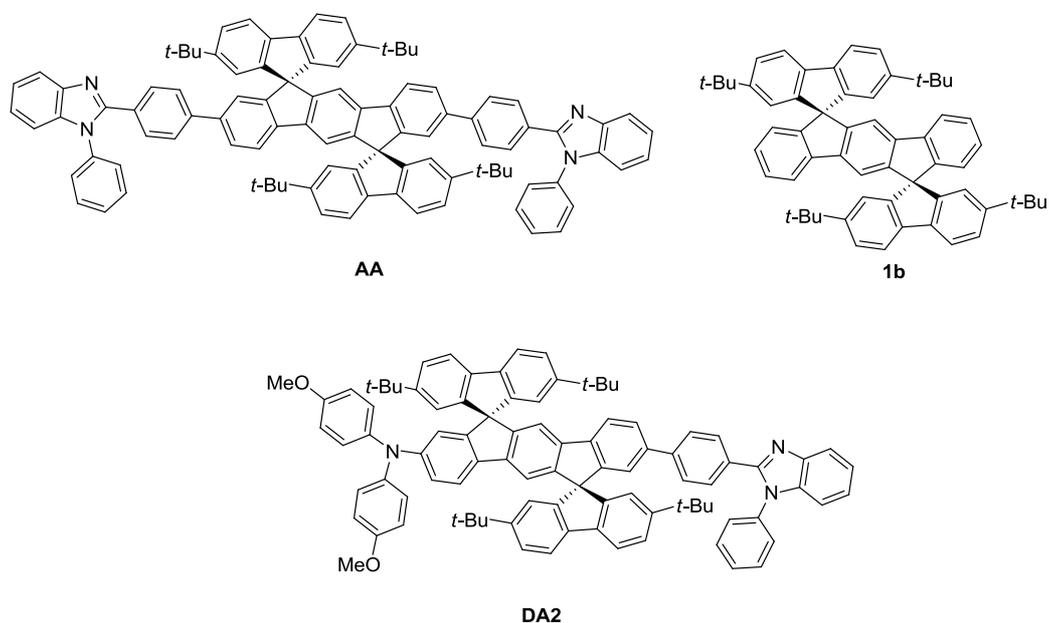


Schéma 2 Seconde série de molécules 3π-2spiro testés en tant que couche émissive dans des OLEDs

Nous présenterons donc dans ce chapitre, un descriptif de la mise en forme des diodes, puis les performances des diodes à couches émissives **1c** et **2c** et enfin la comparaison des performances des diodes à couches **1b**, **AA** et **DA2**.

1. Fabrication des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs)

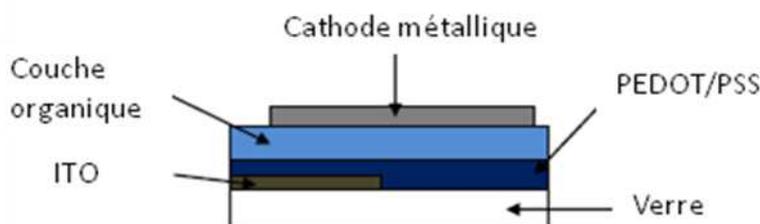


Figure 1 Schéma général des OLEDs fabriquées pour cette étude

Comme exposé dans le chapitre bibliographique, une OLED est un dispositif électronique constitué de différentes couches de matériaux déposées successivement les unes par-dessus les autres entre

deux électrodes servant à la mise sous tension du dispositif. La structure la plus simple des OLEDs fabriquées dans cette étude est présentée en figure 1.

Dans tous les cas, l'anode est un support de verre recouvert d'ITO, l'ITO étant recouvert d'un film d'environ 40 nm de PEDOT:PSS. Le verre, l'ITO et le PEDOT:PSS sont transparents afin de permettre à la lumière émise par la diode d'être observable à travers le verre. La cathode est soit du calcium (≈ 200 nm), soit une couche très fine de LiF (<1 nm) recouverte d'une couche d'aluminium ($\approx 75-100$ nm). L'ordre de préparation des différentes couches est imposé par les contraintes techniques. Ainsi, le substrat de verre recouvert d'ITO doit être préparé en premier, puis les différentes couches sont déposées pour terminer par le dépôt de la cathode métallique. Nous présentons ci-dessous plus en détail l'élaboration des dispositifs.

1.1 Préparation du substrat d'ITO

Des lames de verre ($15 \times 15 \text{ mm}^2$) recouvertes au deux-tiers d'ITO (l'anode des dispositifs) sont disponibles commercialement chez Merck Display®. Les lames sont nettoyées dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous ultrasons. Les lames sont ensuite séchées puis soumises à un plasma UV-ozone pendant 20 minutes afin de rendre la surface du substrat plus hydrophile et de favoriser son mouillage lors du dépôt du PEDOT/PSS.

1.2 Dépôt du PEDOT/PSS

Le PEDOT/PSS (poly(éthylène) dioxothiophène dopé au poly(styrène sulfonate)) est un polymère qui, du fait de sa HOMO plus basse que l'ITO (5,1 eV contre environ 4,7 eV pour l'ITO) facilite l'injection des trous depuis l'anode vers la couche organique. Il correspond donc à un injecteur de trous (HIL pour Hole Injection Layer). De plus, il permet de masquer la rugosité de l'ITO et il minimise ainsi les courts-circuits entre l'anode et la cathode.

Le dépôt de PEDOT:PSS (Aldrich) est effectué par « spin-coating » (6000 tours/minute pendant 1 minute) sur l'ITO (figure 2). Les substrats sont ensuite recuits à l'étuve pendant 40 minutes à 110°C sous vide primaire pour éliminer l'eau. L'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS est estimée par profilométrie tactile qui permet d'analyser le profil d'une surface en faisant parcourir un stylet sur celle-ci. La mesure de l'épaisseur est effectuée après avoir réalisé une marche ou une rayure dans la couche mince en évaluant la hauteur de flanc. Dans le cas du PEDOT:PSS, l'épaisseur est estimée à environ 40 ± 5 nm.

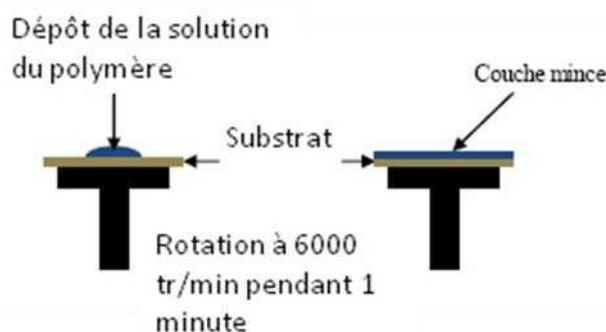


Figure 2 Technique de dépôt par « spin-coating »

1.3 Dépôt des molécules par sublimation sous vide

La, ou les, différentes couches de molécules organiques, selon le type de dispositif à élaborer (mono- ou multicouche), sont ensuite déposées par sublimation sous vide. Lors de la déposition, la pression dans la chambre d'évaporation peut varier entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar. La vitesse de déposition et les épaisseurs des dépôts sont contrôlées, in situ, par l'intermédiaire d'une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des échantillons. Cependant, les densités des composés organiques utilisés n'étant pas connues, les épaisseurs affichées sont approximatives et des mesures d'épaisseurs sont donc effectuées également par profilométrie. On peut ensuite contrôler les épaisseurs en corrélant les épaisseurs affichées avec les mesures déterminées par le profilomètre.

1.4 Dépôt de la cathode métallique

Pour cette dernière étape, les dépôts sont faits à travers un masque permettant de préparer 4 dispositifs par plaque. Le masque utilisé comporte 5 zones de gravure et, pour permettre le contact électrique, les couches organiques sont grattées préalablement de la surface sous une des zones de gravure les plus extérieures. En l'absence de couche organique sous cette zone dénudée, le contact sera direct entre le métal et l'ITO (voir figure 3).

Les métaux utilisés en tant que cathode (Calcium ou fluorure de lithium/aluminium) sont déposés par sublimation sous vide secondaire (entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar) dans des creusets en tungstène chauffés par effet Joule. Le calcium à évaporer est sous forme d'une pépite de quelques millimètres de diamètre préalablement grattée pour éliminer les traces d'oxyde en surface. Pour la cathode en LiF/Al, la préparation se fait en deux temps, dépôt d'une fine couche de LiF (solide) d'environ 0,8 nm puis dépôt d'une couche de 75 à 100 nm d'aluminium (sous forme de tiges préalablement nettoyées à l'acétone). Le dépôt des deux couches se fait à la suite sans ouvrir la chambre d'évaporation. Les matériaux se subliment à travers le masque qui détermine la forme finale de l'OLED (figure 3). Dans

notre cas, la surface active d'une diode est d'environ 10 mm^2 . Comme dans le cas des matériaux organiques déposés par évaporation, les épaisseurs sont contrôlées par l'intermédiaire d'une balance à quartz piézoélectrique.

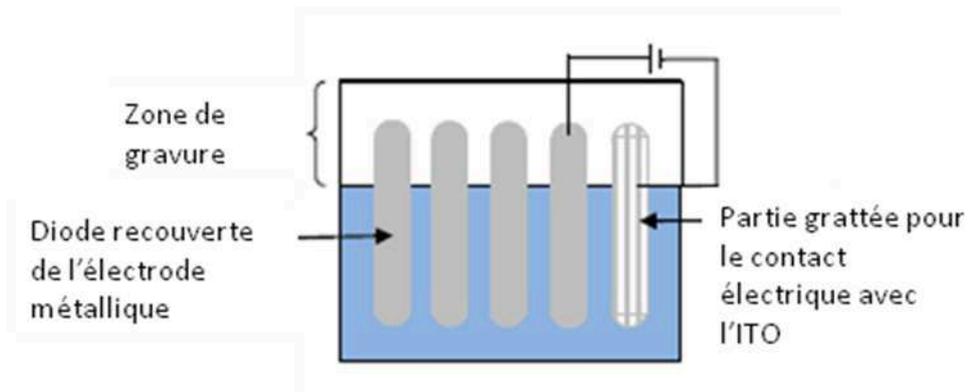


Figure 3 Vue du dessus d'une lame permettant de tester 4 diodes

Après ces différentes étapes, quatre dispositifs peuvent être testés par plaque de verre modifiée. Le contact est pris entre une des zones gravées recouverte de métal (cathode) et la zone à contact ITO direct (anode).

Les performances des diodes sont obtenues en enregistrant les courbes IVL de la diode donnant accès à (i) la tension de seuil de fonctionnement mesurée pour une luminance de 1 Cd.m^{-2} , (ii) la luminance et (iii) la densité de courant et donc aux valeurs maximales de luminance et de densité de courant atteintes. D'autre part, les efficacités lumineuse (Cd.A^{-1}) et énergétique (Lm.W^{-1}) sont déduites du tracé de ces courbes en fonction de la luminance (Cd.m^{-2}). L'enregistrement du spectre d'électroluminescence des diodes donne accès à la couleur émise par la diode et à la valeur des coordonnées chromatiques de cette couleur.

2. Choix des électrodes

Le choix des électrodes est le premier facteur à prendre en compte pour réaliser des dispositifs. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, il convient de minimiser les barrières à l'injection des charges par un choix judicieux des matériaux organiques et des électrodes. La réduction de ces barrières va permettre de diminuer la tension à appliquer aux bornes de l'OLED et donc d'augmenter les efficacités de conversion de puissance (électrique \rightarrow lumineuse). Les niveaux HOMO-LUMO des composés 3π -2spiro étudiés comme couche active en OLEDs ont été rappelés dans la figure 4 et sont comparés aux fonctions de travail de l'ITO et du calcium.

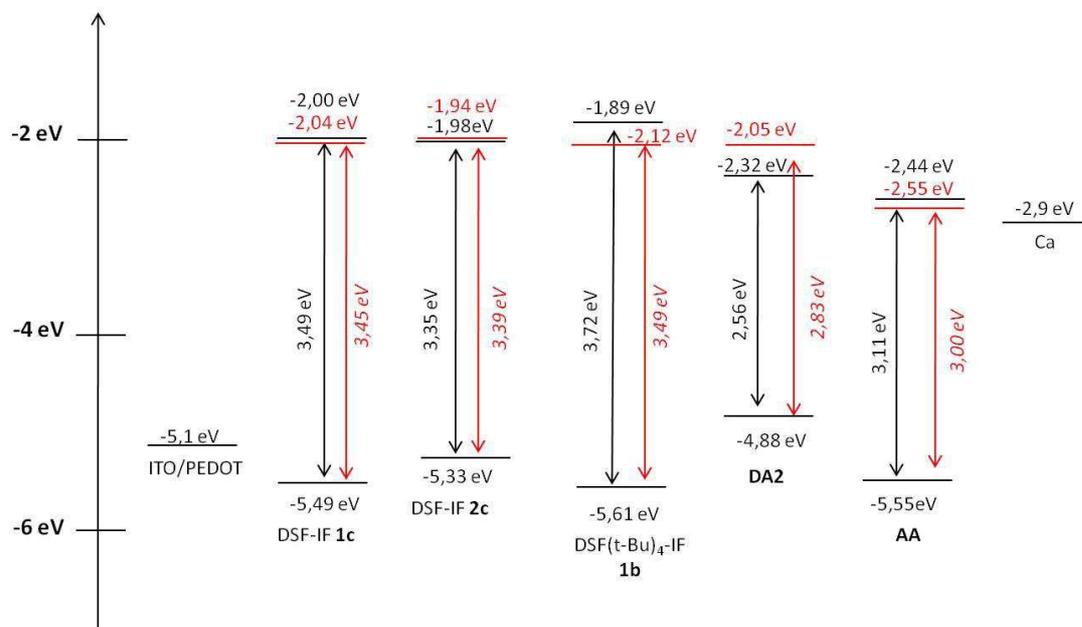


Figure 4 Niveaux HOMO-LUMO (par électrochimie en noir, par optique en rouge), gap électrochimique (noir) et gap optique (rouge) des composés **1c**, **2c**, **1b**, **DA2** et **AA** ; travaux de sortie du calcium et de l'ITO/PEDOT

Les niveaux des LUMO des composés 3 π -2spiro étudiés dans ce travail sont très hauts en énergie, entre -1,89 eV et -2,44 eV. Les cathodes possédant les travaux de sorties les plus faibles sont soit le calcium avec -2,9 eV soit le LiF/Al dont le travail de sortie est compris entre -3,3 et -3,5 eV selon différentes données de la littérature (tableau 1). Ces cathodes sont les mieux adaptées pour une injection efficace des électrons. En effet, il est nécessaire d'utiliser une cathode dont le niveau de Fermi est le plus proche possible du niveau de LUMO du matériau émissif afin que la barrière énergétique entre le niveau de Fermi du métal et la LUMO du matériau organique soit la plus faible possible.

| Métaux | Au | Al | Mg :Ag | LiF/Al | Ca |
|------------------------|------|------|--------|-------------|------|
| Travail de sortie (eV) | -5,2 | -4,2 | -3,7 | -3,3 à -3,5 | -2,9 |

Tableau 1 Métaux et matériaux les plus fréquemment utilisés comme cathode²⁻³

On peut noter sur ce schéma que le composé **1b** présente les plus grandes barrières LUMO/travail de sortie de la cathode et HOMO/travail de sortie de l'anode. Alors que **DA2** présente la plus faible barrière vis-à-vis de l'anode et **AA** la plus faible barrière vis-à-vis de la cathode.

3. OLEDs à couches émettrices DSF(TriMeOPh)₄-IF

Dans cette partie, nous présenterons les performances de dispositifs mono-, bi-, et tricouches à couche active **(1,2-*b*)-DSF(TriMeOPh)₄-IF 1c** ou **(2,1-*a*)-DSF(TriMeOPh)₄-IF 2c**. Ce couple d'isomère de DSF-IF de géométrie (1,2-*b*) ou (2,1-*a*) sert d'exemple pour étudier la différence de propriétés des isomères de DSF-IF en tant que couche active dans des OLEDs. En plus de dispositifs monocouches, nous évaluerons la contribution de couches bloqueuse de trous (BCP), transporteuse d'électrons (TPBI) et transporteuse de trous (NPB) sur les performances des OLEDs. Les caractéristiques intensité-tension-luminance (IVL pour Intensity-Voltage-Luminance) seront décrites en premier, suivi des caractéristiques optiques (électroluminescence EL et coordonnées chromatiques de la commission internationale de l'éclairage CIE).

L'étude des diodes a été effectuée en préparant plusieurs dispositifs. Le premier dispositif « monocouche » ne contenait que la couche émissive entre l'anode et la cathode. Dans les dispositifs « bicouche » un bloqueur de trous BCP, un transporteur d'électrons TPBI ou un transporteur de trous NPB ont été intercalés entre la cathode et la couche émissive (BCP et TPBI) ou entre l'anode et la couche émissive (NPB). Les structures des différentes OLEDs et les représentations schématiques des structures énergétiques associées sont présentées sur la figure 5.

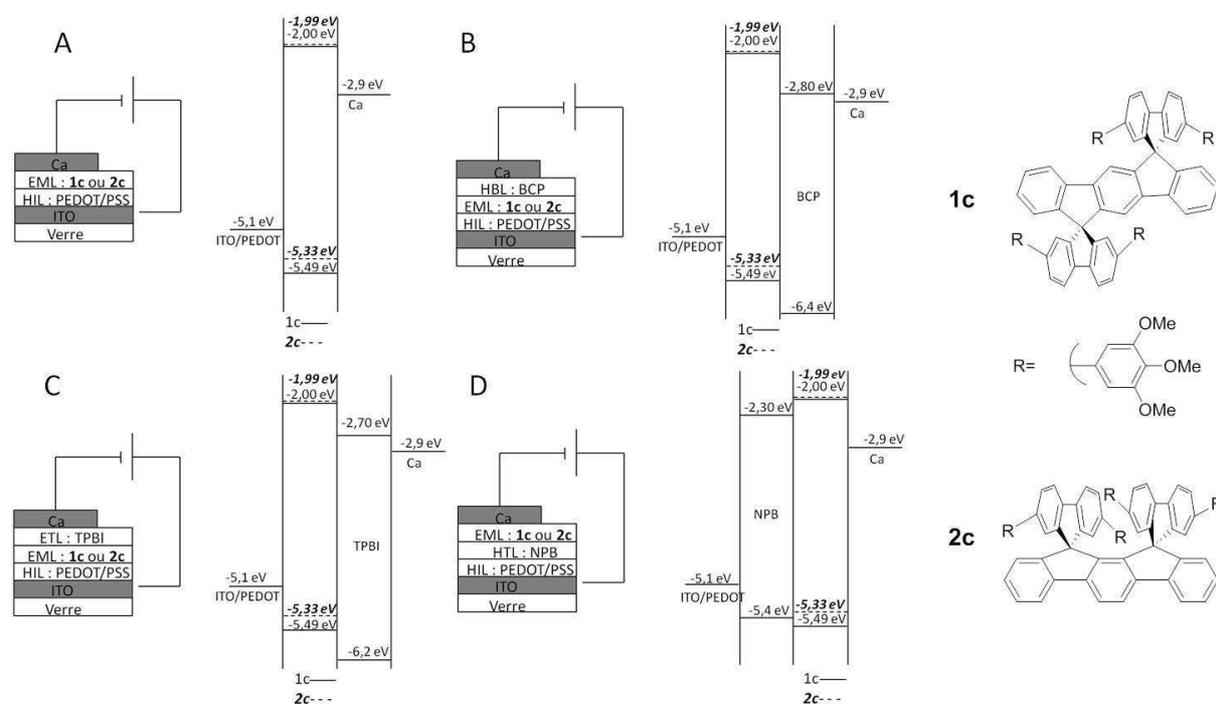


Figure 5 Structure des OLED à couche active **1c** ou **2c** et représentation schématique des structures énergétiques associées aux différents diodes (A) diode monocouche, (B), (C) et (D) diodes bicouches.

3.1 Diodes monocouches

Dans des études antérieures du groupe sur des diodes à couche émissive DSF-IF(i-Pr)₂, DSX-IF, DSF-LPP et DSX-LPP, il a été montré que l'épaisseur optimale de la couche émissive, conduisant aux performances les meilleures quelque soit le type de dispositif est d'environ 40-50 nm.⁴⁻⁶ C'est donc cet ordre d'épaisseur que nous avons choisi d'utiliser pour la fabrication de nos diodes.

Le diagramme énergétique de la figure 5A met en évidence une barrière énergétique à l'injection des trous de 0,39 eV et de 0,23 eV pour les composés **1c** et **2c** respectivement. La barrière à l'injection des trous est donc plus faible pour **2c** que pour **1c**. Coté injection des électrons, la barrière énergétique entre la LUMO des molécules et le travail de sortie du calcium est plus importante mais du même ordre de grandeur: 0,9 et 0,92 eV pour **1c** et **2c** respectivement. Malgré l'importance de ces barrières à l'injection des charges, des diodes monocouches ont été fabriquées et testées.

Il est important de noter que le dépôt par sublimation sous vide du composé **1c** a été difficile à contrôler. En effet, la sublimation de **1c** a nécessité une température d'environ 250°C (à 10⁻⁶ mbar). Lors de ce chauffage, le composé **1c** s'est très rapidement dégradé et le dépôt a été réalisé en quelques dizaines de secondes au lieu de dizaines de minutes classiquement. L'épaisseur du dépôt et surtout son homogénéité ont été par conséquent quasiment incontrôlables. Cette décomposition est étonnante car la température de décomposition (Td) du composé **1c** déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), est de 386°C (annexe). Le dépôt par sublimation sous vide du composé **2c** a pu être réalisé de façon contrôlée et sans dégradation du produit à une température d'environ 260°C. Le comportement étonnant observé pour le composé **1c** lors de la sublimation n'est pas reproduit pour son isomère **2c** (Td=396°C). L'homogénéité du dépôt **2c** ainsi réalisé est fortement améliorée par rapport à celle du dépôt du composé **1c**.

Les caractéristiques IVL d'une diode monocouche, dont l'épaisseur de la couche active de **1c** est d'environ 50 nm, sont représentées sur la figure 6 (en haut à gauche). La tension de seuil est de 7,2 V. La luminance de la diode atteint 52 Cd.m⁻² vers 10 V pour une densité de courant de 0,24 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique de 3,1 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 1,1 x 10⁻² Lm.W⁻¹ respectivement (figure 6, en haut à droite).

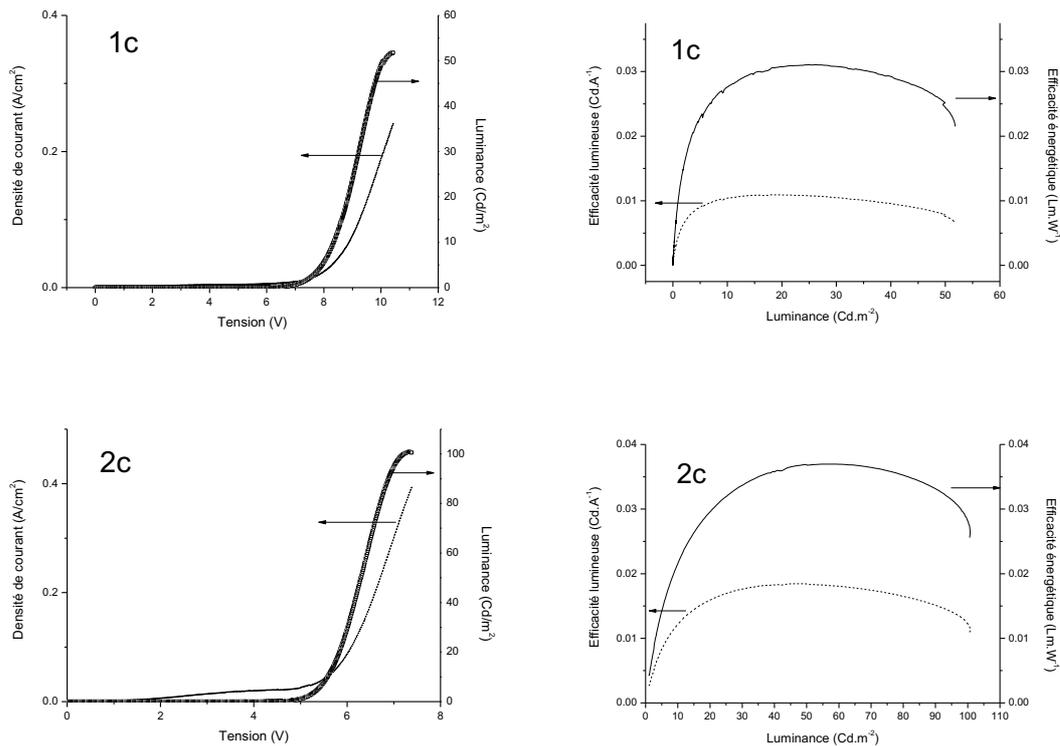


Figure 6 à gauche : Caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/**1c** ou **2c** (50 nm)/Ca ; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait fin) en fonction de la luminance de cette même diode

Les caractéristiques IVL d'une diode monocouche, dont l'épaisseur de la couche active de **2c** est d'environ 45 nm, sont représentées sur la figure 6 (en bas à gauche). La tension de seuil est de 5,0 V. La luminance de la diode atteint 100 Cd.m^{-2} vers 7,4 V pour une densité de courant de $0,38 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique respectivement de $3,7 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ (figure 6, en bas à droite).

Comparé à la diode monocouche à couche active **1c**, la diode monocouche **2c** présente de meilleures performances. En effet, sa tension de seuil est abaissée de 2,2 V, ce qui met en évidence une meilleure injection des charges dans le composé **2c**. La luminance maximale est de 100 Cd.m^{-2} vers 7,4 V alors que le maximum de luminance observé à 10 V avec **1c** est de 52 Cd.m^{-2} . Enfin, les efficacités lumineuse et énergétique ($6,7 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement) sont légèrement plus élevées que celles de la monocouche à base du composé **1c** ($3,1 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,1 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$).

Les performances de la monocouche **2c**, sont les meilleures jamais obtenues dans notre groupe en termes de tension de seuil (5 V). En effet, la tension de seuil la plus faible enregistrée précédemment

était de 5,8 V pour une diode monocouche à base de DSX-LPP.⁷ Dans ce dernier cas, la faible tension de seuil des diodes est toutefois due au corps pentaphénylène dont le système π , conjugué sur 5 unités phényles pontées, est plus étendu. La faiblesse de la tension de seuil de la diode monocouche **2c**, nous permet d'atteindre une luminance de 100 Cd.m⁻² à 7,4 V.

En termes de maxima d'efficacité lumineuse et énergétique, les diodes à couches actives **1c** et **2c**, sont comparables à celle à couches actives DSX-IF, DSF-LPP et DSX-LPP.

Pour les deux dispositifs, comme mis en évidence sur le diagramme d'énergie de la figure 5, il existe une barrière à l'injection des électrons de l'ordre de 0,9 eV et une barrière à l'injection des trous comprise entre 0,39 et 0,23 eV pour **1c** et **2c** respectivement. Des dispositifs en bicouches ont donc été fabriqués pour tenter d'améliorer les performances des diodes.

3.2 Diodes bicouches

Etude de l'insertion d'un bloqueur de trous : le BCP

Dans la perspective d'équilibrer la balance électron-trou, l'une des stratégies est de confiner les trous dans la couche active. Pour cela, une couche appelée bloqueuse de trous (HBL pour Hole blocking Layer) peut être déposée entre la couche émissive et la cathode. Ainsi, un bloqueur de trous, le 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénantroline ou bathocuproïne (BCP), a été intercalé par évaporation entre la couche émissive et la cathode de calcium. L'épaisseur de la couche de BCP déposée est d'environ 10 nm, ce qui est une épaisseur standard utilisée dans la littérature⁸⁻¹⁰ et dans les travaux précédents de l'équipe.⁴⁻⁶

Deux séries de diodes bicouche BCP ont été fabriquées : une bicouche de **1c**/BCP et une bicouche **2c**/BCP. Le niveau de la HOMO du BCP (-6,4 eV)¹¹ se situe environ 1 eV en dessous de celui de **1c** et de **2c** (0,91 eV et 1,07 eV respectivement). Cet écart semble adéquat pour empêcher les trous de traverser la diode et d'atteindre la cathode sans se recombiner dans la couche active (voir figure 5B). De plus, le niveau LUMO du BCP (-2,8 eV)¹¹ est situé entre le travail de sortie de la cathode (-2,9 eV) et les niveaux LUMO de **1c** (-2,0 eV) et de **2c** (-1,98 eV), cette configuration des niveaux d'énergie devrait aider à l'injection des électrons et améliorer les performances des OLEDs.

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/**1c** (50 nm)/BCP (10 nm)/Ca sont représentées sur la figure 7 (en haut à gauche). La tension de seuil est de 6,6 V soit 0,6 V plus faible que la tension de la diode monocouche **1c**. La luminance de la diode atteint 42 Cd.m⁻² vers 10 V pour une densité de courant de 0,27 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima

d'efficacités lumineuse et énergétique de $2,6 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,0 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement (Figure 7, en haut à droite). Les performances (luminance, efficacités) de cette diode sont similaires voire même moins élevées que celles de la diode monocouche ITO/PEDOT/**1c** (50 nm)/Ca.

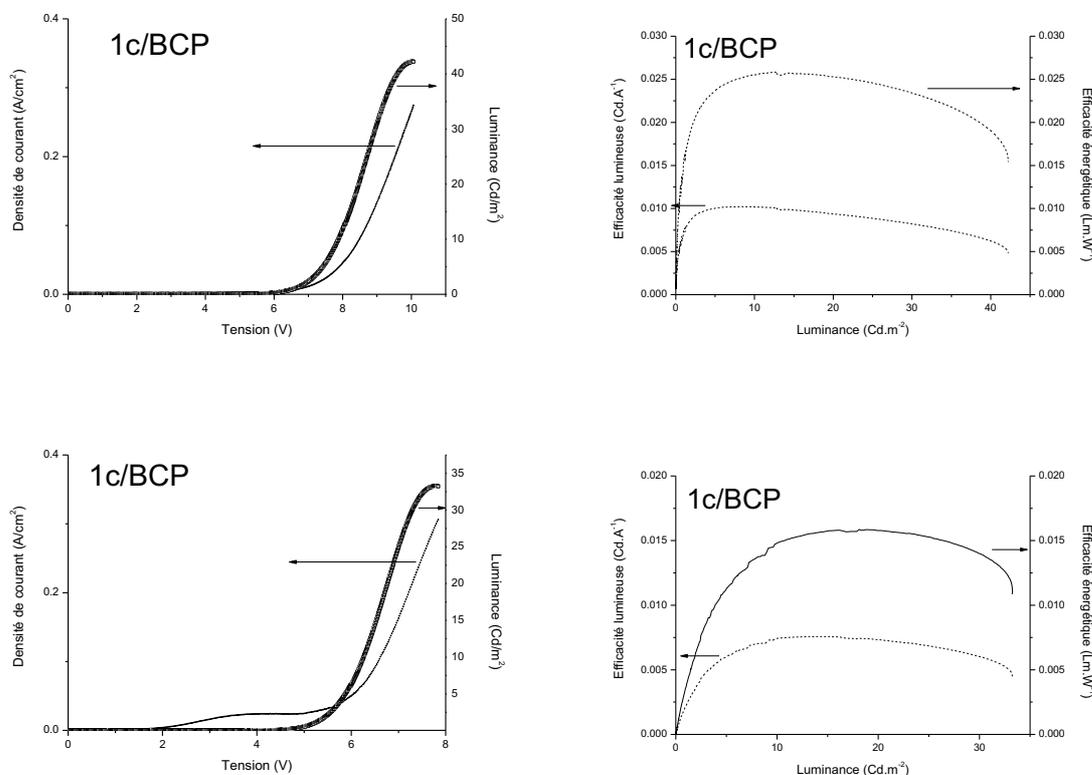


Figure 7 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/**1c** (50 nm) ou **2c** (45 nm)/BCP (10 nm)/Ca ; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/**2c** (45 nm)/BCP (10 nm)/Ca sont représentées sur la figure 7 (en bas à gauche). La tension de seuil est de 5,2 V, soit 0,2 V plus élevé que celle de la diode monocouche ITO/PEDOT/**2c** (45 nm)/Ca. La luminance de la diode n'atteint que 33 Cd.m^{-2} vers 8 V (contre 100 Cd.m^{-2} pour la monocouche) pour une densité de courant de $0,30 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique de $1,6 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $0,8 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement (figure 7 en bas à droite). Là encore, la présence de la couche de BCP n'améliore pas les performances de la diode bicouche.

Au bilan, l'ajout d'une couche de BCP n'améliore pas les performances des diodes à base de composé **1c** ou **2c**. La diode bicouche **2c**/BCP possède même des performances moins élevées que la diode bicouche **1c**/BCP alors que le composé **2c** en diode monocouche possédait des performances deux fois supérieures à celles de la monocouche de **1c**. L'insertion de la couche bloqueuse de trous

n'améliore donc pas les performances du dispositif. La recombinaison électron-trou ne se fait pas mieux en présence de la couche bloqueuse de trous. Il apparaît donc que la mobilité des trous ne doit pas être suffisamment élevée dans la couche active.

Etude de l'insertion d'un transporteur d'électrons : le TPBI

Afin d'améliorer le transport des électrons et de réduire la barrière à l'injection des électrons, nous avons déposé entre la cathode et la couche émissive un transporteur d'électrons (ETL pour Electron Transport Layer), le 2,2,2-(1,3,5-benzène-triyl)tris-[1-phényl-1H-benzimidazole] ou TPBI.¹² Les épaisseurs standards de la couche de TPBI trouvées dans la littérature sont de 30 nm ou 40 nm.¹³⁻¹⁵ Cependant, les diodes réalisées avec ces épaisseurs n'ont pas fonctionné et l'épaisseur finalement choisie pour la couche de TPBI est de 10 nm.

Le niveau de la LUMO du TPBI (-2,7 eV)^{8,12} est intermédiaire entre celui des composés **1c** et **2c** et le travail de sortie du calcium (-2,9 eV). La présence de la couche de TPBI devrait donc améliorer l'injection des électrons dans les couches actives **1c** et **2c** (figure 5C). Il est important de noter qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de matériau possédant d'une part un niveau de LUMO intermédiaire entre le travail de sortie de la cathode et 2 eV et ayant d'autre part un niveau de HOMO suffisamment bas. Le TPBI possède toutefois un niveau HOMO (-6,2 eV)⁸ relativement bas par rapport au niveau des HOMO de **1c** et de **2c** (-5,49 et -5,33 eV respectivement), ce qui devrait permettre de bloquer les trous dans les couches **1c** et **2c**.

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/**1c** (50 nm)/TPBI (10 nm)/Ca sont représentées sur la figure 8 (en haut à gauche). Les performances (luminance, efficacités) de cette diode sont similaires quoiqu'un peu moins élevées que celles de la diode monocouche. La tension de seuil est de 7,5 V et la luminance atteint 45 Cd.m⁻² vers 11 V pour 0,24 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique respectivement de 2,8 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 1,0 x 10⁻² Lm.W⁻¹ (figure 8 en haut à droite).

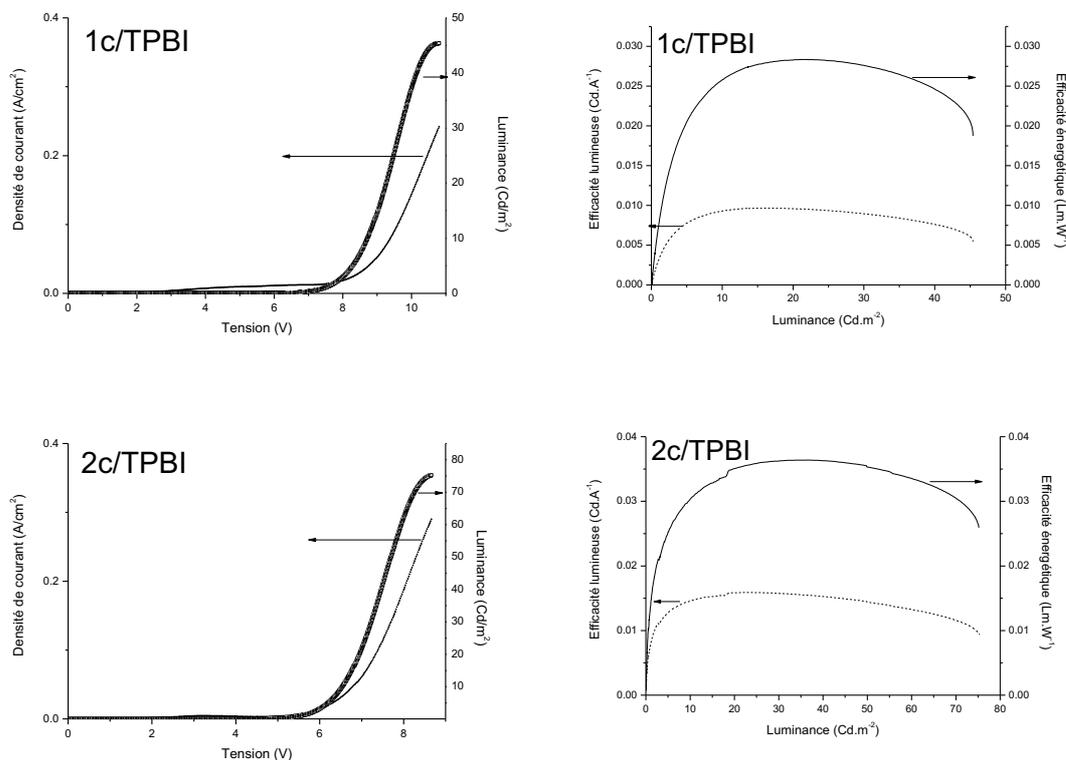


Figure 8 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/ **1c** (50 nm) ou **2c** (45 nm)/TPBI (10 nm)/Ca ; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/**2c** (45 nm)/TPBI (10 nm)/Ca sont représentées sur la figure 8 (en bas à gauche). La même tendance que pour la bicouche **1c**/TPBI est observée, c'est-à-dire, des performances (luminance, efficacités) de la diode bicouche **2c**/TPBI un peu moins élevées que celle de la monocouche. La tension de seuil est de 5,5 V, soit 0,5 V plus élevée que celle de la diode monocouche. La luminance de la diode atteint 75 Cd.m⁻² vers 8,6 V (contre 100 Cd.m⁻² pour la monocouche) pour une densité de courant de 0,29 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique de 3,6 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 1,6 x 10⁻² lm.W⁻¹ respectivement, quasiment identiques à ceux de la diode monocouche (figure 8 en bas à droite).

L'insertion du TPBI en tant que couche de transport d'électrons/bloqueur de trous n'améliore donc pas les performances des dispositifs. Malgré le niveau LUMO du TPBI intermédiaire entre le travail de sortie du calcium et le niveau LUMO des composés **1c** et **2c** qui aurait dû améliorer l'injection et le transport des électrons, les performances des diodes ne sont pas améliorées, les tensions de seuil

restent inchangées entre une monocouche et une bicouche **1c** ou **2c**/TPBI et la luminance maximale n'est pas augmentée. Ces résultats sont décevants.

Toutefois l'amélioration des performances de diode par intercalation de couche de TPBI pour bloquer les trous et/ou faciliter le transport d'électrons est difficilement quantifiable aux vues des données de la littérature. En effet, beaucoup de travaux rapportent l'utilisation de cette couche mais peu de publications comparent les performances des bicouches EML/TPBI à celles des monocouches correspondantes. Les rares publications où la comparaison est possible montrent soit l'amélioration des performances des diodes comme dans le cas des diodes à couche émissive copolymère de fluorène à unité phénazine,¹⁶ soit une diminution des performances comme dans le cas d'une série de composés ambipolaires à base de benzimidazole et d'amine.⁸ De moins bonnes performances sont aussi observées lorsque l'on compare une diode tricouche DD/DDAA/AA à une tricouche DD/DDAA/TPBI avec DD : 2,2'-bis(diphénylamino)-9,9'-spirobifluorène, AA : 2,2'-bis(phénylbenzimidazole)-9,9'-spirobifluorène et DDAA : 2,2'-bis(diphénylamino)-7,7'-bis(phénylbenzimidazole)-9,9'-spirobifluorène.¹⁷ Dans ce dernier cas, la diminution des performances n'est pas discutée. La comparaison de diodes bicouches NPB/D- π -A et D- π -A/TPBI, où D- π -A est un anthracène bipolaire montre que les performances sont meilleures pour la bicouche/TPBI. Les auteurs expliquent l'amélioration par la diminution de la barrière d'énergie entre la cathode et la couche émissive. Toutefois, la comparaison entre cette bicouche et la tricouche NPB/D- π -A/TPBI montre une diminution des performances de la tricouche. Sur cet effet, les auteurs ne donnent pas d'explication et se contentent de faire intervenir des effets d'interface entre les couches.¹⁸ Un autre travail compare les performances de diodes bicouche NPB/EML à celles d'une diode tricouche NBP/EML/TPBI avec comme couche émissive le 4,4'-bis(2,2-diphénylvilyl)-1,1'-biphényl (DPVBi).¹⁹ Les performances de la tricouche sont moins bonnes que celles de la bicouche et ce d'autant plus que la couche de TPBI est épaisse. Les auteurs traduisent cet effet par un effet de plus en plus bloqueur de trous du TPBI qui annihile l'effet positif de bon injecteur et transporteur d'électrons de la couche de TPBI.

Une dernière remarque concernant les exemples précités, la cathode est toujours une couche de LiF/Al. Dans notre cas, la cathode est une couche de calcium, l'interface TPBI/calcium n'est peut-être pas favorable au passage des électrons. Cela nécessitera d'être amélioré dans le futur.

Etude de l'insertion d'un transporteur de trous : le NPB

Une dernière tentative d'amélioration des performances des diodes a été faite en incorporant entre l'anode et la couche émissive, un transporteur de trous (HTL pour Hole Transport Layer), le N,N'-

di(naphtyl)-N,N'-diphényl-[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine ou NPB.²⁰ L'épaisseur de la couche de NPB déposée est d'environ 40 nm, ce qui est une épaisseur standard utilisée dans la littérature^{8,14-15} et dans les travaux précédents de l'équipe.⁴⁻⁶

Le niveau d'énergie de la HOMO du NPB (-5,4 eV)²⁰ est intermédiaire entre le travail de sortie de l'ITO/PEDOT et la HOMO du composé **1c**, ce qui devrait permettre de réduire la barrière énergétique à l'injection des trous (figure 5d). Par contre, le niveau d'énergie de la HOMO du NPB (-5,4 eV)²⁰ est quasiment identique au niveau de la HOMO du composé **2c**, ce qui ne devrait pas réduire la barrière énergétique à l'injection des trous (figure 5d).

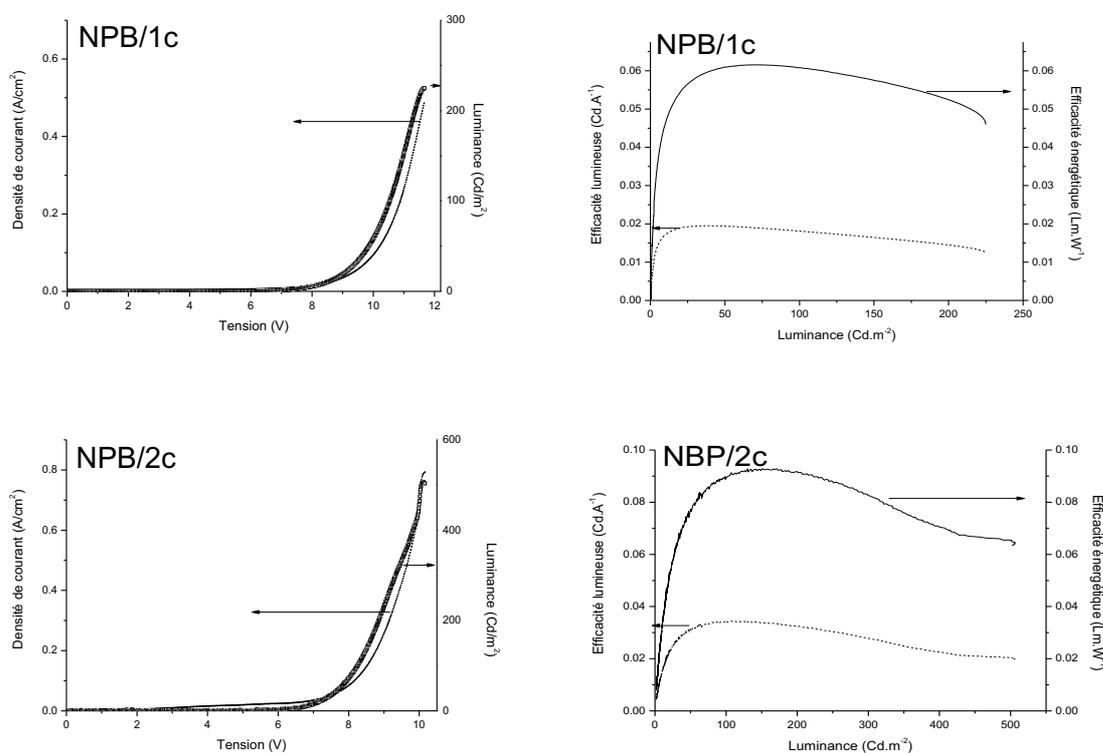


Figure 9 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/ **1c** (50 nm) ou **2c** (45 nm)/Ca ; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Les caractéristiques IVL d'une OLED bicouche ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**1c** (50 nm)/Ca sont représentées sur la figure 9 (en haut à gauche). Les OLEDs présentent des performances supérieures à celles des monocouches. La tension de seuil est légèrement abaissée à 6,8 V (contre 7,2 V en monocouche). La luminance atteint 225 Cd.m^{-2} vers 12 V pour une densité de courant de $0,49 \text{ A.cm}^{-2}$, soit quatre fois plus que celle d'une monocouche. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique de $6,2 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $2,0 \times 10^{-2} \text{ lm.W}^{-1}$

respectivement, soit deux fois plus élevés que ceux de la diode monocouche (Figure 9 en haut à droite).

Les caractéristiques IVL d'une OLED bicouche ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**2c** (45 nm)/Ca sont représentées sur la figure 9 (en bas à droite). Les OLEDs présentent aussi des performances supérieures à celles des diodes monocouches. La luminance atteint 506 Cd.m^{-2} vers 10 V pour une densité de courant de $0,86 \text{ A.cm}^{-2}$, soit cinq fois plus que celle d'une monocouche. La tension de seuil est néanmoins légèrement plus élevée à 5,8 V, soit 0,8 V de plus qu'une diode monocouche. L'augmentation de la tension de seuil s'explique cependant par l'augmentation de l'épaisseur totale des couches dans la diode. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique de $9,3 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $3,4 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement, soit deux à trois fois plus élevé que ceux d'une diode monocouche (figure 9 en bas à droite).

Le NPB améliore donc fortement les performances des OLEDs quelle que soit la couche émissive de lumière **1c** ou **2c**. Il permet d'une part de diminuer la barrière d'injection des trous dans le cas du composé **1c** et d'autre part, il doit améliorer le transport des trous dans le dispositif pour les deux émetteurs et éviter le piégeage des électrons vers l'anode. L'effet positif du NPB est observé régulièrement dans la littérature quelque soit la couche émissive étudiée.^{8,14-15}

3.3 Caractéristiques optiques des Diodes à base de composé 1c ou 2c

Caractéristiques optiques des diodes à base de composé 1c

Outre les caractéristiques électriques (luminance et efficacité), la couleur de la lumière émise est un des facteurs déterminant la performance de la diode dans les dispositifs d'affichage ou dans le domaine de l'éclairage. A ce titre, les couleurs recherchées sont les trois couleurs primaires et le blanc. Dans notre cas, la couleur cible est le bleu (CIE 0,14/0,08 selon la National Television System Committee NTSC).²¹

Les spectres normés d'électroluminescences des différents dispositifs testés précédemment sont représentés à gauche sur les figures 10 (**1c**) et 11 (**2c**). Pour des raisons de comparaison, un spectre de photoluminescence d'une couche mince de **1c** et de **2c** est ajouté à chaque figure. Une différence importante est observée lorsque l'on compare les différents spectres d'électroluminescence normés des diodes à couche active **1c** et celles à couche active **2c**.

Dans le cas des diodes à couches émissives **1c**, les spectres d'électroluminescence sont différents du spectre de photoluminescence à l'état solide. Ce dernier présente en effet une seule bande de λ_{max}

414 nm alors que toutes les diodes présentent deux bandes d'émission dont les maxima sont compris entre 414 et 446 nm pour la première et proche de 540 nm pour la seconde. L'émission à 414 nm correspond à celle des groupements « aryle-fluorène-aryle » et l'émission à 540 nm correspond à l'émission d'excimères intermoléculaires.

Nous pouvons noter, dans le cas de la diode bicouche NPB/**1c**, un décalage de la bande principale vers 446 nm que nous ne pouvons pas expliquer clairement.

L'existence de deux bandes d'émission entraîne un décalage de la couleur émise et de ses coordonnées chromatiques qui sont de 0,24/0,24 pour la diode monocouche et proche de 0,26/0,26 pour les trois diodes bicouches. La bande d'émission supplémentaire à 540 nm existant dans tous les dispositifs des diodes à base de **1c** semble due à la couche émissive elle-même mais est liée au passage du courant dans la diode, puisqu'elle n'existe pas sur le spectre de photoluminescence. Il existe donc ici une différence des spectres selon le mode d'excitation lumineux ou électrique.

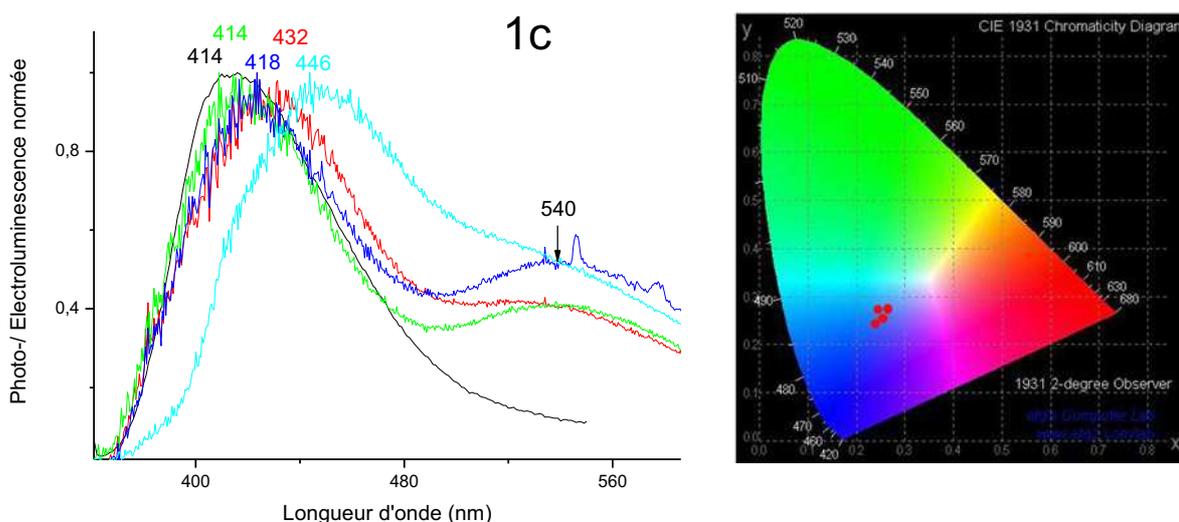


Figure 10 à gauche : Spectres d'électroluminescences normés des diodes à base de composé **1c** : EML (rouge), EML/BCP (vert), EML/TPBI (bleu), NPB/EML (cyan) et spectre de photoluminescence d'un film mince de **1c** (noir) ; à droite coordonnées chromatiques de ces diodes

Pour les diodes à base de **2c**, tous les spectres d'électroluminescences présentent une seule bande d'émission dont le maximum est proche de celui du spectre de photoluminescence de **2c** à l'état solide (λ_{max} : 461 nm) (figure 11). En effet le maximum d'émission est à 447 nm pour la diode monocouche et pour la diode bicouche **2c**/BCP, il est à 454 nm pour la diode bicouche **2c**/TPBI et à 462 nm pour la diode bicouche NPB/**2c**. On peut donc en déduire que l'émission de lumière provient

bien de la couche de **2c** pour toutes les diodes et que nous avons ici un exemple de diode dont l'espèce émissive provient de l'exciton du dimère aryle-fluorène-aryle. Les valeurs de maxima sont proches et donnent des coordonnées chromatiques similaires pour les différentes diodes vers 0,19/0,18 pour la diode monocouche et pour les bicouches **2c**/BCP et **2c**/NPB et 0,195/0,211 pour la bicouche **2c**/TPBI.

La couleur d'émission de ces diodes est bleu, un peu (**2c**) ou beaucoup plus clair (**1c**) que le bleu pur (0,14/0,08).²¹

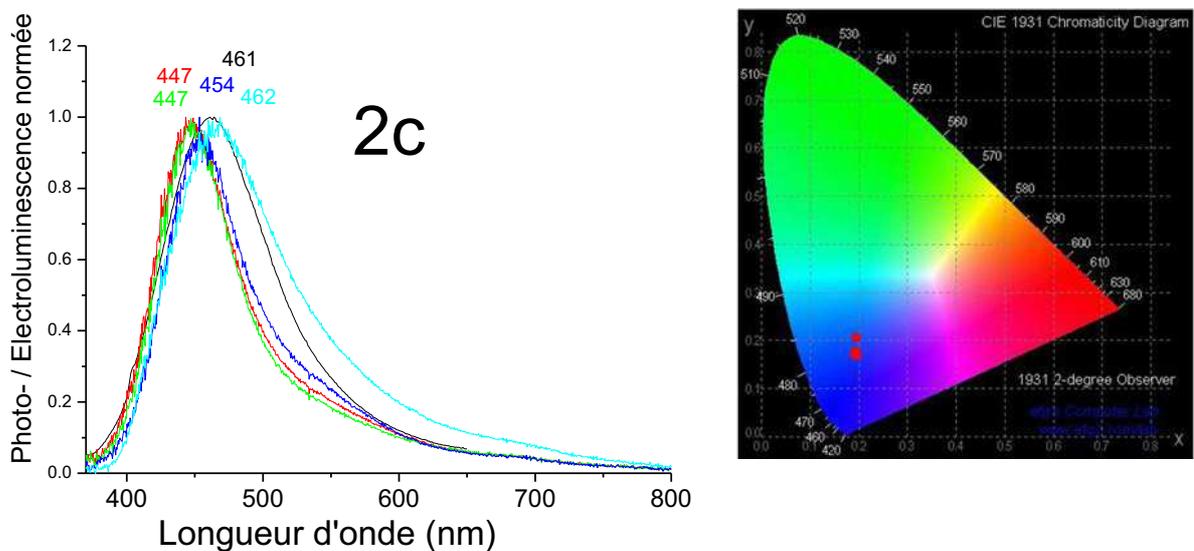


Figure 11 à gauche : Spectres d'électroluminescences normés des diodes à base de composé **2c** : EML (rouge), EML/BCP (vert), EML/TPBI (bleu), NPB/EML (cyan) et spectre de photoluminescence d'un film mince de **2c** (noir) ; à droite coordonnées chromatiques de ces diodes

3.4 Conclusion sur les dispositifs à base des composés **1c** et **2c**

Les performances des différents dispositifs à couche active **1c** et **2c** sont rassemblées dans le tableau 2 suivant. Si l'on compare entre elles les performances des diodes monocouches, les performances de la diode monocouche à base de **2c** sont supérieures à celles de la monocouche à base de **1c**, avec une luminance deux fois plus élevée, une tension de seuil plus faible (5,0 V pour **2c** et 7,2 V pour **1c**) et des efficacités légèrement supérieures. Au niveau de la couleur d'émission, les diodes à base de composé **2c** émettent une lumière plus proche du bleu pur que celles à base de composé **1c** et surtout, sans contribution parasite à plus haute longueur d'onde (540 nm).

| Structure du dispositif | Tension de seuil (à 1 Cd.m ⁻²) (V) | Luminance (Cd.m ⁻²) | Efficacité lumineuse (10 ⁻² Cd.A ⁻¹) | Efficacité énergétique (10 ⁻² Lm.W ⁻¹) | Coordonnées chromatiques (x ; y) | Epaisseur totale de la diode (nm) |
|-------------------------|--|---------------------------------|---|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1c | 7,2 | 52 | 3,1 | 1,1 | 0,242 ; 0,244 | 90 |
| 2c | 5,0 | 100 | 3,7 | 1,8 | 0,194 ; 0,186 | 85 |
| 1c/BCP | 6,6 | 42 | 2,6 | 1,0 | 0,257 ; 0,258 | 100 |
| 2c/BCP | 5,2 | 33 | 1,6 | 0,8 | 0,192 ; 0,180 | 95 |
| 1c/TPBI | 7,5 | 45 | 2,8 | 1,0 | 0,271 ; 0,283 | 100 |
| 2c/TPBI | 5,5 | 75 | 3,6 | 1,6 | 0,195 ; 0,211 | 95 |
| NPB/1c | 6,8 | 225 | 6,2 | 2,0 | 0,247 ; 0,270 | 130 |
| NPB/2c | 5,8 | 506 | 9,3 | 3,4 | 0,193 ; 0,182 | 125 |

Tableau 2 Luminances, efficacités, tensions de seuil et coordonnées chromatiques des diodes à couche active **1c** et **2c**

La couleur émise par la diode monocouche **1c** provenant de deux bandes d'émission est bleu plus clair (0,24/0,24) que celle émise par la diode monocouche **2c** dont les coordonnées sont proches de (0,19/0,19).

La présence de la bande parasite à 540 nm quelque soit le dispositif à couche émissive **1c**, n'est pas expliquée à ce jour. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées, la première et sans doute la plus probable étant une dégradation de la molécule **1c** ou d'une partie de celle-ci sous l'effet du chauffage lors de la préparation des échantillons. Une seconde explication pourrait être celle d'interactions avec les électrodes. Des bandes parasites similaires avaient été observées sur les spectres d'électroluminescences de diodes à base de DSF- et DSX-LPP.^{4,7,22} Dans ces exemples, les bandes parasites étaient de structure différentes en fonction de la nature du dispositif (mono-, bi- ou tri-couches) et on avait pu démontrer que ces bandes parasites avaient plusieurs origines. Plusieurs contributions avaient pu être mises en évidence : des interactions entre la couche émissive et l'anode ou entre la couche émissive et la cathode d'une part et des interactions π - π intermoléculaires entre les molécules de DSF- ou DSX-LPP à l'état solide d'autre part. La bande d'émission parasite observée dans le cas des diodes à base de **1c** reste assez peu structurée et paraît varier très peu avec la nature du dispositif (mono-, bi- ou tricouche), il est donc probable qu'elle soit due à des émissions de type excimères formés par des interactions π - π intermoléculaires. En effet, si des interactions avec la cathode ont lieu, les spectres varient avec la nature du dispositif selon le recouvrement des électrodes.

Dans le cas des diodes bicouches NPB/**2c** et NPB/**1c**, les performances de la diodes NPB/**2c** sont aussi supérieures à celle de la diode NPB/**1c** avec une tension de seuil plus faible, une luminance plus de deux fois supérieure et des efficacités de deux à trois fois supérieures. Comparées aux diodes

monocouches correspondantes, la présence de la couche de NPB a un effet positif, multipliant la luminance maximale d'un facteur 4 à 5 et les efficacités d'un facteur 2 à 2,5. La présence du transporteur de trous NPB a pour conséquence une meilleure balance des charges au sein des dispositifs permettant une augmentation des recombinaisons radiatives dans la couche émissive et une amélioration des performances des diodes.

L'insertion d'un bloqueur de trous, BCP, ou d'un transporteur d'électrons, TPBI, diminue les performances des dispositifs. Tout particulièrement, dans le cas de la bicouche **2c**/BCP, les performances sont même largement moins bonnes tant en termes de luminance que d'efficacité énergétique et lumineuse. Il est donc difficile d'expliquer les performances des diodes de manière simple.

Il est important de remarquer que les schémas énergétiques obtenus à partir des niveaux HOMO-LUMO des différentes couches prises indépendamment les unes des autres, ne prennent pas en compte les probables échanges de charge et donc l'existence de dipôles aux interfaces. Ces schémas, dont les valeurs des niveaux HOMO-LUMO pour les couches HBL, HTL et ETL proviennent de la littérature et ont pu être déterminés par des méthodes différentes, ne sont donc probablement pas corrects et doivent être utilisés et interprétés avec précaution.²³ Quoiqu'il en soit, dans les travaux antérieurs du groupe, l'ajout d'une couche de BCP avait toujours conduit à une augmentation des performances des dispositifs tant en présence de couche émissive DSX-IF, DSF- ou DSX-LPP.

En conclusion de cette étude des performances des diodes à couches émissives **1c** et **2c**, le composé **2c** est donc un meilleur matériau émetteur que le composé **1c**. Ceci est très surprenant car les propriétés optiques en solution et à l'état solide du composé **2c** semblaient moins bonnes. Tout particulièrement, le rendement quantique de fluorescence en solution de **2c** n'est que de 30%, contre 75% pour le composé **1c**, et surtout, l'émission de **2c** provient d'excimères intramoléculaires (voir chapitre 2). Une explication possible peut être la différence de morphologie des couches déposées par sublimation. En effet, le dépôt de **1c** par sublimation a été rapide et incontrôlable et le composé a pu se dégrader lors du chauffage alors que le composé **2c** a été déposé de façon régulière et contrôlé. Les diodes à base de **1c** avaient beaucoup plus tendance à court-circuiter que celles à base de **2c**, ce qui peut également mettre en évidence une différence de morphologie.

Les diodes à base de composé **2c** représentent, à notre connaissance, le second exemple de diodes utilisant une couche active organique dont l'émission provient d'excimères intramoléculaires, suivant celui des OLEDs à base de (2,1-*a*)-DiSpiroTerfluorène-Indénofluorène (2,1-*a*-DST-IF) que notre groupe

vient de publier récemment.¹ Une diode monocouche (2,1-*a*)-DST-IF présente une tension de seuil de 7V, une luminance maximale de 100 Cd.m⁻² pour une densité de courant de 0,5 A.cm⁻². L'efficacité lumineuse de cette diode est de l'ordre de 4,6 10⁻² Cd.A⁻¹. Les performances de la diode monocouche à base de **2c** sont donc du même ordre de grandeur avec une tension de seuil de 2 V plus faible (7V pour DST-IF et 5V pour **2c**).

Pour conclure, l'incorporation de groupements phényl-triméthoxy sur les fluorènes des DSF-IFs (molécule **1c**) n'a pas d'effet bénéfique ni sur les performances des OLEDs, ni sur la pureté des couleurs obtenues en électroluminescence qui présentent une bande d'émission supplémentaire dans le rouge. Dans le cas de **2c**, les résultats sont beaucoup plus intéressants car l'émission d'électroluminescence provient d'excimères intramoléculaires.

4. Diodes à couche émettrices AA et DA2

Dans cette partie, nous avons souhaité étudier l'influence de groupements donneurs et/ou accepteurs d'électrons substituants le corps indénofluorène de **1b** sur les performances des diodes. Les composés étudiés sont le composé **AA**, possédant deux groupements phénylbenzimidazole sur le corps indénofluorène (Schéma 2, page 186) et le composé **DA2** possédant un groupement donneur d'électron di(4-méthoxyphényl)-amine et un groupement accepteur d'électrons phénylbenzimidazole sur l'indénofluorène. Le niveau HOMO du composé **AA** est proche de celui de **1b** et son niveau LUMO un peu plus bas, la molécule **AA** a donc un gap électrochimique ΔE^{El} de 3,11 eV plus faible que celui de **1b** (3,72 eV). Les niveaux HOMO et LUMO du composé **DA2** sont tous les deux situés entre les niveaux HOMO et LUMO de **1b** et le gap électrochimique ΔE^{El} de **DA2** est de 2,52 eV soit 1,2 eV plus faible que celui de **1b** (figure 4, page 190).

Les spectres de photoluminescence des trois composés à l'état solide (figure 12) présentent pour :

- **DA2** : une seule bande d'émission présentant un caractère de transfert de charge avec un maximum à 476 nm (spectre noir),
- **1b** : un spectre à trois bandes avec deux maxima d'émission à 356 nm et 374 nm et un épaulement à 394 nm (spectre rouge)
- **AA** : un spectre large composé de trois bandes avec des maxima à 422, 453 et 480 nm (spectre vert).

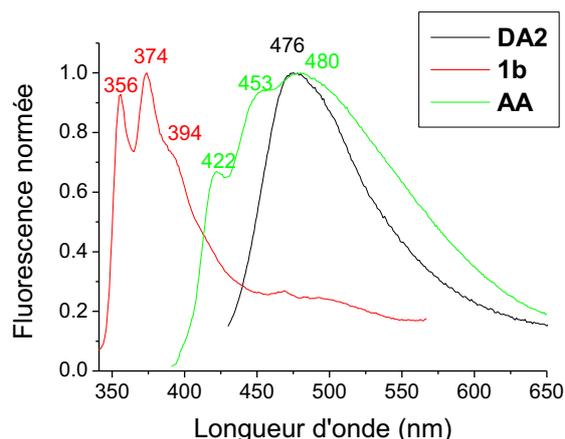


Figure 12 Spectres d'émission à l'état solide (normés) de **DA2**, **1b** et **AA**

Dans un premier temps, nous présenterons les performances de dispositifs mono- et bicouches à couche active **1b** utilisé comme composé modèle dans ce travail. Puis nous présenterons successivement les performances de diodes mono- et bi-couches à base du composé **AA** puis celles de diodes mono-, bi- et tri-couches à base du composé **DA2**. Nous tirerons alors les conclusions de ces différentes études sur l'influence des groupements donneur et/ou accepteur d'électrons sur les propriétés émissives des composés **AA** et **DA2**.

4.1 Diodes à base de **1b**

Différents dispositifs à base de **1b** ont été testés, des monocouches et des bicouches NPB/**1b**. Les diagrammes énergétiques des différentes structures d'OLED sont présentés dans la figure 13. Pour le dispositif monocouche, la barrière énergétique à l'injection des trous est de 0,51 eV et celle à l'injection des électrons de 1,01 eV est encore plus importante. Le NPB possède un niveau HOMO de -5,4 eV mieux adaptés à l'injection des trous.

Pour toutes les diodes, l'épaisseur de la couche de **1b** est de 40 nm. Les performances de la diode monocouche sont présentées en figure 14 a et b et celles de la bicouche NPB/**1b** sont présentées en figure 14 c et d.

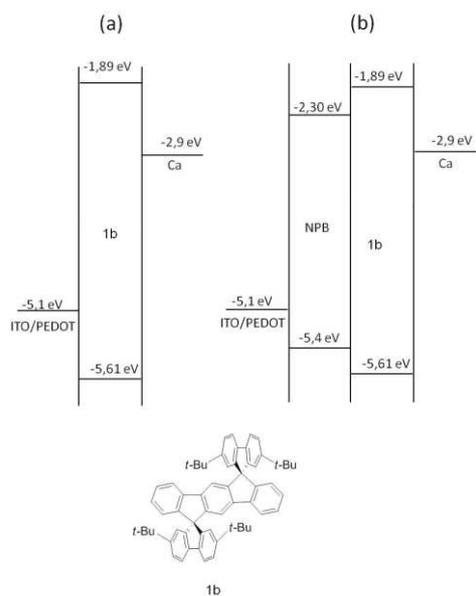


Figure 13 Représentations schématiques des structures énergétiques des diodes de structure : (a) ITO/PEDOT/**1b** (40 nm)/Ca ; (b) ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**1b** (40 nm)/Ca

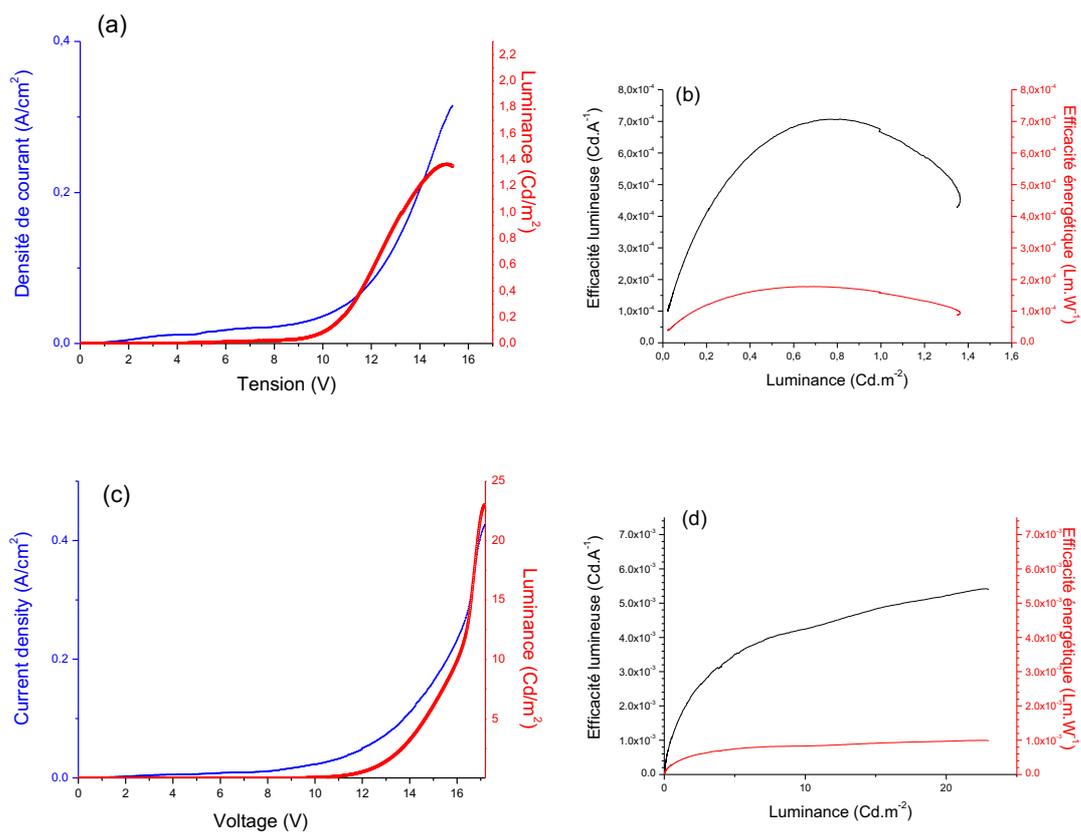


Figure 14 Caractéristiques IVL des diodes : a) ITO/PEDOT/**1b** (40 nm)/Ca ; c) ITO/PEDOT/NPB(40 nm)/**1b** (40 nm)/Ca ; efficacités lumineuses et énergétiques en fonction de la luminance des diodes : b) ITO/PEDOT/**1b** (40 nm)/Ca ; d) ITO/PEDOT/NPB(40 nm)/**1b** (40 nm)/Ca

Pour la diode monocouche, la tension de seuil est élevée, proche de 13 V. La luminance de la diode atteint uniquement $1,3 \text{ Cd.m}^{-2}$ vers 15 V pour $0,31 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique de $7,7 \times 10^{-4} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-4} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement (figure 14b, trait plein). On peut considérer que cette OLED ne fonctionne quasiment pas.

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**1b** (40 nm)/Ca sont représentées sur la figure 14c. Les performances (luminance, efficacités) de la diode bicouche NPB/**1b** sont fortement améliorées par rapport à celles de la monocouche. La luminance de la diode atteint 25 Cd.m^{-2} vers 17,0 V, soit douze fois supérieure à celle de la monocouche, pour une densité de courant de $0,42 \text{ A.cm}^{-2}$. La tension de seuil est de 12,6 V. En termes de rendement, figure 14d, la diode atteint un maximum d'efficacité lumineuse de $5,4 \times 10^{-3} \text{ Cd.A}^{-1}$ (huit fois supérieure à celle de la monocouche) et un maximum d'efficacité énergétique de $9,9 \times 10^{-4} \text{ Lm.W}^{-1}$ (trois fois supérieure à celle de la monocouche). Ces performances restent malgré tout très faibles.

Les propriétés optiques des diodes n'ont pu être mesurées que pour les diodes bicouches NPB/**1b** (figure 15), la luminance des dispositifs monocouche étant trop faible. Ce spectre présente une bande principale à 414 nm et un épaulement à 432 nm et est différent du spectre de photoluminescence de **1b** à l'état solide dont les maxima sont à 356, 374 et 394 nm (figure 12 page 206).

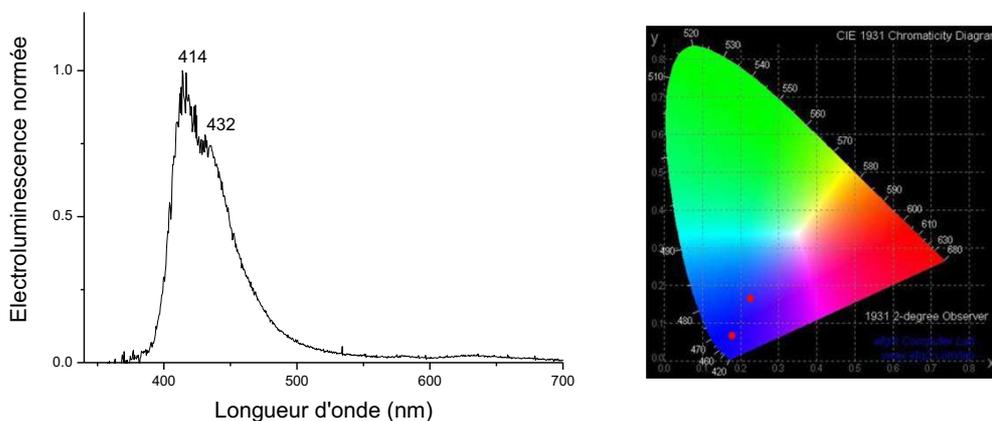


Figure 15 à gauche : Spectres d'électroluminescence normés d'une diode NPB/**1b** et d'une diode **1b**/TPBI ; à droite coordonnées chromatiques de ces diodes

Le spectre d'électroluminescence de la diode NPB/**1b** est en revanche assez ressemblant avec celui d'une diode monocouche de ITO/PEDOT/NPB/Ca, étudié précédemment par Nicolas Cocherel, présentant un maximum à 415 nm et un épaulement à 426nm.⁴ La similitude entre les spectres des

deux diodes peut laisser envisager que l'émission de **1b** que l'on attend entre 356 et 400 nm, ait été immédiatement réabsorbée par le NPB et réémise à 414/432 nm, entraînant une exaltation de l'émission à cette longueur d'onde. Cette hypothèse reste à confirmer.

On peut conclure que la brique de base **1b** est un matériau donnant des performances très faibles dans des OLEDs. L'ajout du NPB, améliore de façon plus visible les performances des diodes mais l'émission lumineuse ne provient sans doute pas de **1b** mais de la couche de NPB par un processus d'émission – réabsorption.

4.2 Diodes à base du composé AA

Trois types de diodes ont été préparées avec des couches émissive **AA** : deux OLED monocouches ITO/PEDOT/**AA** (40 nm) ou (70 nm)/Ca et une diode bicouche (ITO/PEDOT/NPB (40nm)/**AA** (70 nm)/Ca). Les diagrammes de bande et la structure des diodes sont présentés dans la figure 16.

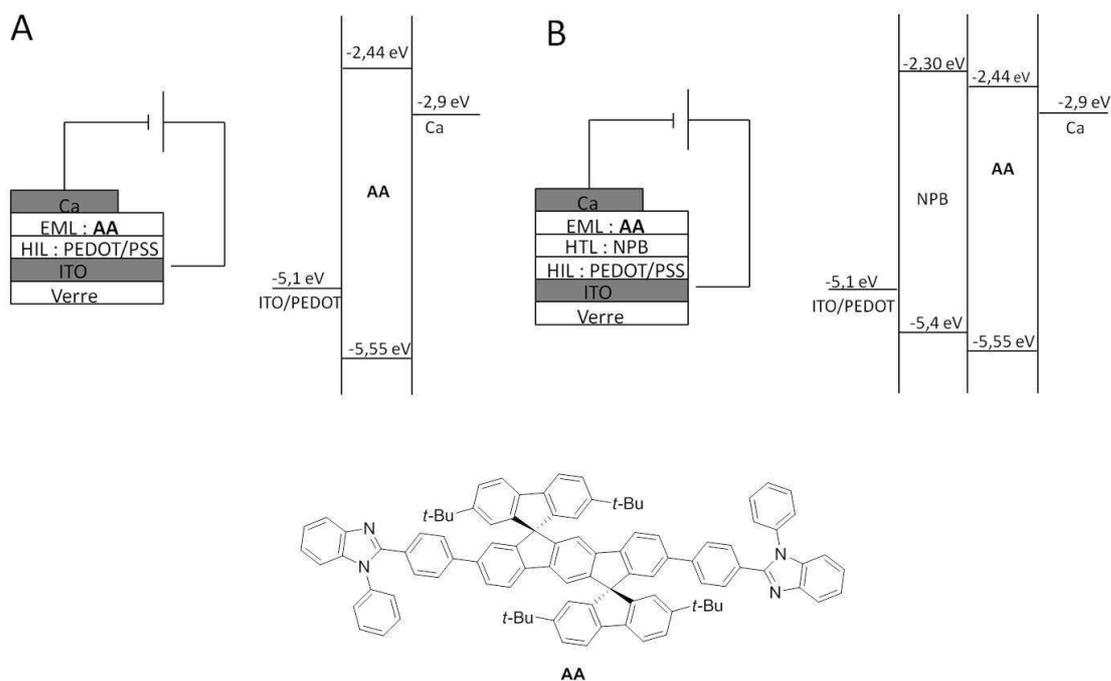


Figure 16 Structure des OLED et représentation schématique des structures énergétiques associées. (A) diode ITO/PEDOT/**AA**/Ca ; (B) : diode ITO/PEDOT/NPB/**AA**/Ca

Les barrières énergétiques à l'injection des trous et des électrons, de l'ordre de 0,45 eV, sont assez équilibrées. Ce type de schéma énergétique est le premier que nous rencontrons dans le cas de diode monocouche, la barrière énergétique à l'injection des électrons étant en général bien

supérieure à celle à l'injection des trous. L'intercalation de la couche de NPB entre l'anode et **AA** devrait favoriser le passage des trous dans la couche de **AA**.

Le dépôt par sublimation sous vide du composé **AA** a nécessité une température très élevée (300°C), qui est cependant nettement plus basse que sa température de décomposition, $T_d = 440^\circ\text{C}$. Le dépôt de la couche active de **AA** a ainsi été réalisé très lentement, avec une vitesse de déposition d'environ 0,5 nm/min.

Etude des diodes monocouches

Les caractéristiques IVL d'une diode monocouche, dont l'épaisseur de la couche active de **AA** est d'environ 40 nm, sont représentées sur la figure 17 (en haut à gauche). La tension de seuil est de 14,2 V. La luminance de la diode atteint 36 Cd.m^{-2} vers 17 V et $0,44 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique de $0,8 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $0,1 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement (figure 17 en haut à droite). Les performances (luminance, efficacités) de cette monocouche de **AA** sont faibles et la tension de seuil très élevée. Cependant comparées aux performances d'une diode monocouche de **1b**, la luminance 30 fois supérieure et les efficacités lumineuse et énergétique (45 fois et 15 fois supérieures respectivement) sont beaucoup plus élevées.

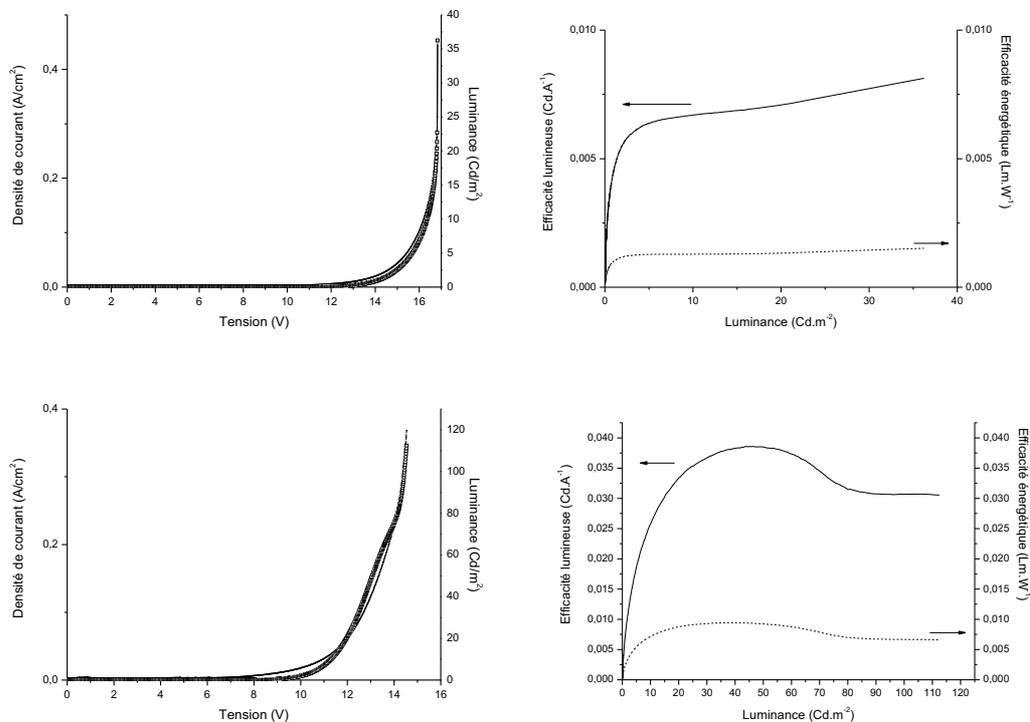


Figure 17 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) ; à droite : efficacités lumineuses trait plein) et énergétiques en fonction (trait pointillé) de la luminance d'une diode ITO/PEDOT/**AA** (40 nm)/Ca en haut et d'une diode ITO/PEDOT/**AA** (70 nm)/Ca en bas.

Dans le but d'optimiser le dispositif monocouche, une diode de couche active **AA** de 70 nm d'épaisseur a également été testée (figure 17 en bas). La tension de seuil est de 9,6 V. La luminance de la diode atteint cette fois 112 Cd.m⁻² vers 14,5 V pour une densité de courant de 0,36 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique respectivement de 3,9 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 0,9 x 10⁻² Lm.W⁻¹.

L'augmentation de l'épaisseur du film d'**AA** conduit à une augmentation significative des performances des monocouches. La luminance est multipliée par trois, l'efficacité lumineuse par quatre et l'efficacité énergétique par neuf (du fait du courant moins élevé dans la diode). Même la tension de seuil est abaissée de 14,2 à 9,6 V. Les études de la diode bicouche (ITO/PEDOT/NPB (40nm)/**AA** /Ca) seront donc effectuées avec une épaisseur de couche de **AA** de 70 nm.

Etude de l'insertion d'un transporteur de trous : le NPB

Le composé **AA** est fonctionnalisé par des accepteurs d'électrons, et par conséquent, son niveau de LUMO plus bas (-2,44 eV) est mieux adapté au travail de sortie de la cathode de calcium (-2,9 eV) et la barrière énergétique à l'injection des électrons est plus faible que pour la brique de base **1b**. Le transport des électrons est probablement amélioré par les groupements phénylbenzimidazole, donc l'optimisation des OLEDs par l'insertion de couches intermédiaires ETL n'est pas nécessaire. Pour augmenter le taux de recombinaisons radiatives dans la couche émissive, l'intercalation d'une couche de NPB, transporteur de trous, a été faite. Le niveau d'énergie de la HOMO du NPB (-5,4 eV)²⁰ est intermédiaire entre le travail de sortie de l'anode (-5,1 eV) et la HOMO du **AA** (-5,55 eV), ce qui permet de réduire la barrière énergétique à l'injection des trous (figure 16 page 209).

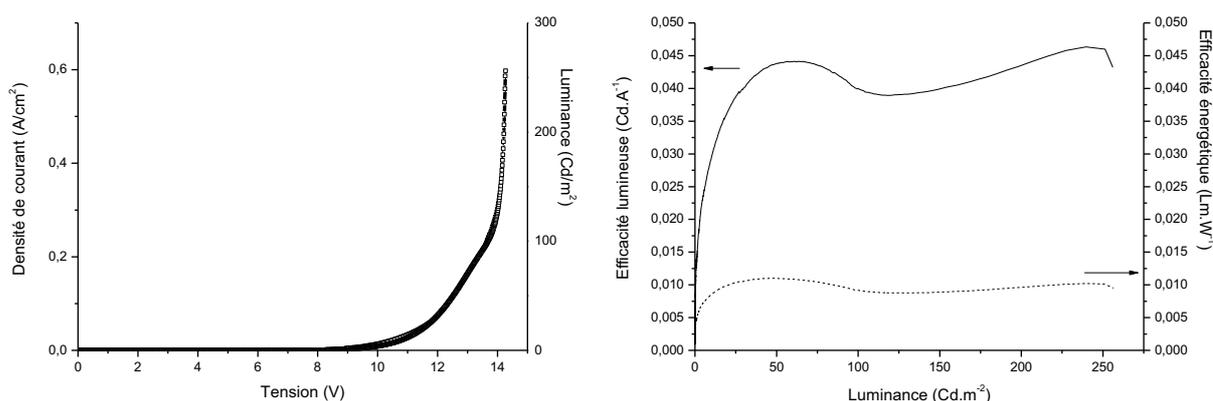


Figure 18 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**AA** (70 nm)/Ca; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/AA (70 nm)/Ca sont représentées sur la figure 18 à gauche. La tension de seuil est de 8,9 V. Les performances (luminance, efficacités) de la diode bicouche NPB/AA sont améliorées par rapport à celles de la monocouche. La luminance de la diode atteint 256 Cd.m^{-2} vers 14,0 V, soit deux fois supérieure à celle de la monocouche, pour une densité de courant de $0,59 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint un maximum d'efficacité lumineuse de $4,6 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et un maximum d'efficacité énergétique de $1,1 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$. L'insertion d'une couche de transport de trous améliore donc les performances des dispositifs à base de AA.

Caractéristiques optiques des diodes à base de composé AA

Les spectres d'électroluminescences de la monocouche et de la bicouche AA, figure 19, sont très similaires, avec deux maxima identiques à 426 et 448 nm et un épaulement à 463 nm pour la bicouche et à 471 nm pour la monocouche mettant en évidence que l'émission est bien celle de AA quelle que soit la nature du dispositif. Par rapport au spectre de photoluminescence d'un film mince de AA, les spectres d'électroluminescences sont plus fins et ont une contribution à 480 nm beaucoup moins intense. Cette bande large à 480 nm en photoluminescence a été attribuée à l'empilement des groupements phénylbenzimidazole (voir chapitre 3). Il apparaît cependant étonnant d'observer une telle différence qui met en évidence comme dans le cas de **1c**, la différence de spectres selon la nature de l'excitation (électrique ou lumineuse). Les coordonnées chromatiques de la monocouche sont (0,195 ; 0,211), celles de la bicouche sont (0,189 ; 0,177), ce qui donne une émission bleue pour les deux types de dispositifs.

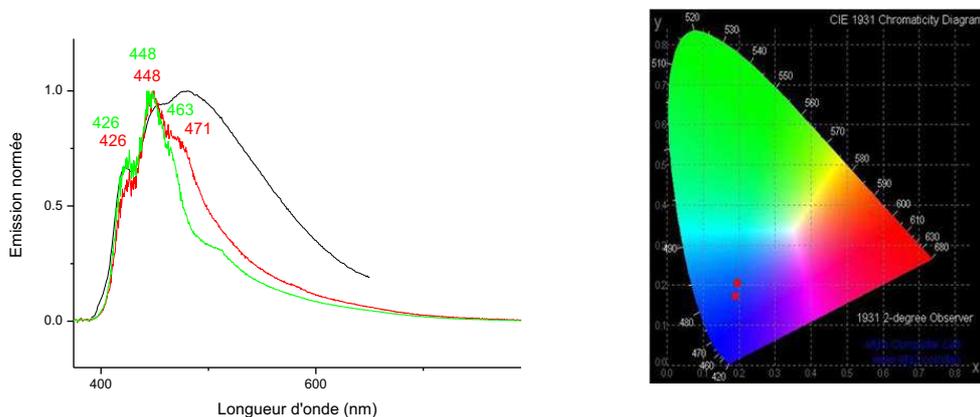


Figure 19 à gauche : Spectres d'électroluminescence normés des diodes à base de composé AA : EML (rouge), NPB/EML (vert) et spectre de photoluminescence d'un film mince de AA (noire) ; à droite coordonnées chromatiques de ces diodes

Les performances des différents dispositifs utilisant **AA** comme couche émissive sont toutes supérieures à celles utilisant le **1b** comme couche émissive. Les résultats quoiqu'encore faibles pour une utilisation réelle montre que l'ajout des deux groupements accepteur d'électrons améliore les performances en terme de tension de seuil, de luminance, d'efficacités lumineuse et énergétique. D'autre part, en terme de couleur, l'émission du **AA** se rapproche du bleu pur CIE (0,14 ; 0,08).

4.3 Diodes à base du composé **DA2**

Le composé **DA2**, possède sur l'indénofluorène de **1b**, d'une part un groupement donneur d'électron et d'autre part un groupement attracteur d'électrons. Ses niveaux HOMO et LUMO sont de -4,88 eV et -2,32 eV respectivement. Le niveau de la HOMO est donc supérieur au travail de sortie de l'anode ITO/PEDOT, il ne devrait donc pas y avoir de problème pour l'injection des trous. La barrière d'énergie à la cathode est de 0,58 eV, ce qui est du même ordre de grandeur que pour la molécule **AA**, l'injection des électrons devrait aussi être plus facile que pour le **1b**. Le dépôt par sublimation sous vide du composé **DA2** a nécessité un chauffage à température élevée (260°C), relativement proche de sa température de décomposition déterminée par analyse ATG (Td = 305°C). Le dépôt de la couche active de **DA2** a ainsi été réalisé très lentement, avec une vitesse de déposition d'environ 0,8-1,0 nm/min, pour ne pas risquer la décomposition du matériau lors du chauffage.

Plusieurs diodes ont été préparées et testées : deux diodes monocouches **DA2** à cathode calcium ou LiF/Al, trois diodes bicouches **DA2**/BCP, **DA2**/TPBI et NPB/**DA2** et enfin une diode tricouche NPB/**DA2**/BCP. Les structures des différentes diodes et les schémas énergétiques correspondants sont regroupés dans la figure 20.

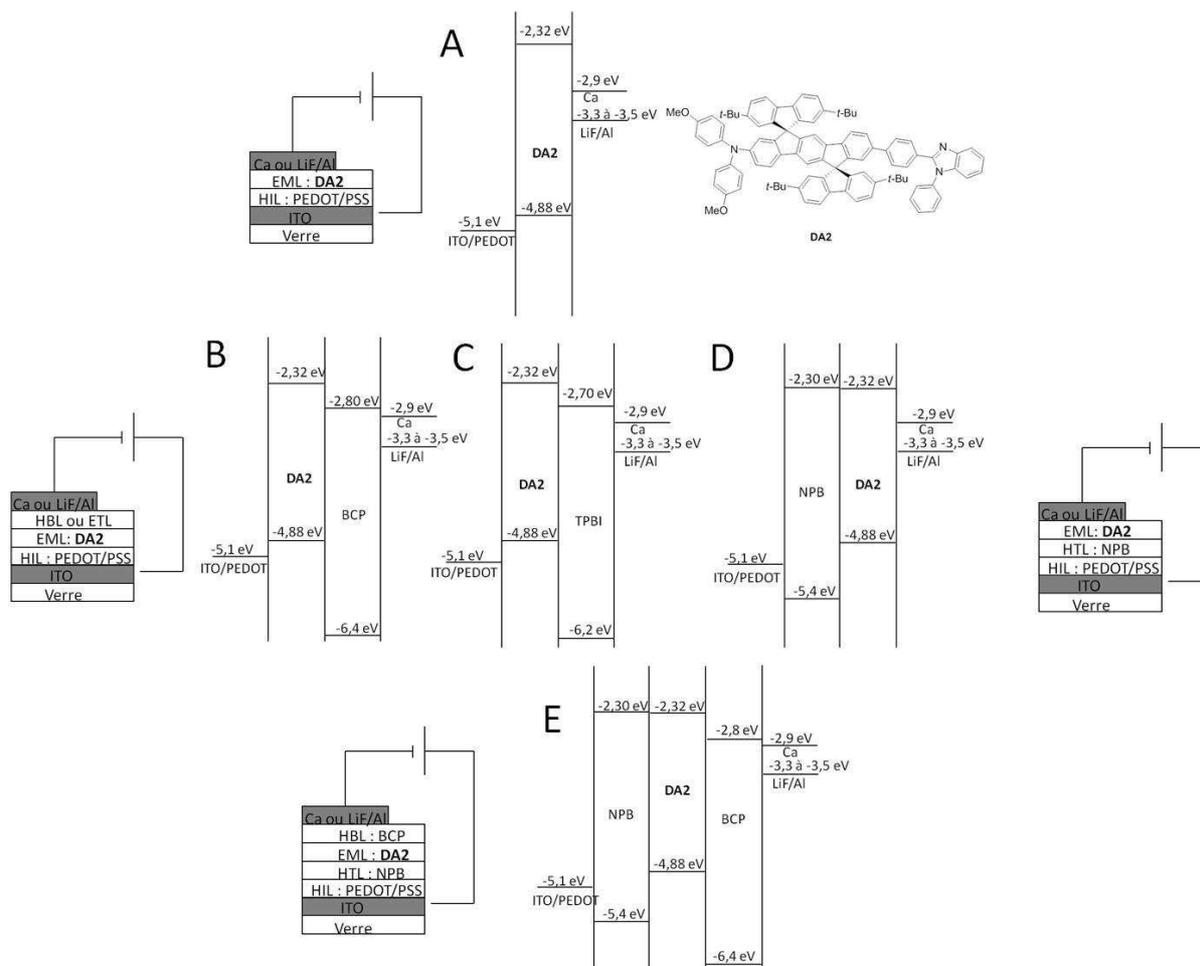


Figure 20 Structure des OLED et représentation schématique des structures énergétiques associées. (A) : diode ITO/PEDOT/DA2/Ca ou LiF/Al, (B) diode bicouche DA2/BCP/Ca ou LiF/Al, (C) diode bicouche DA2/TPBI/Ca ou LiF/Al et (D) diode bicouche NPB/DA2/Ca ou LiF/Al, (E) diode tricouche ITO/PEDOT/NPB/DA2/BCP/Ca ou LiF/Al

Monocouche(ITO/PEDOT/DA2/Ca)

Les caractéristiques IVL de la diode monocouche ITO/PEDOT/DA2 (40 nm)/Ca sont représentées sur la figure 21. La tension de seuil est de 6,7 V. La luminance de la diode atteint 149 Cd.m⁻² vers 10,8 V pour une densité de courant de 0,35 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacité lumineuse et énergétique de 5,1 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 1,6 x 10⁻² Lm.W⁻¹ respectivement.

Les performances de cette diode monocouche sont bien meilleures que celles de la diode monocouche **1b** en termes de tension de seuil et de luminance. Elles sont aussi meilleures que celles des diodes à couche active DSF-IF et/ou DSX-IF qui ont des tensions de seuils plus élevées, des maxima de luminance plus faible et des efficacités dix fois moins importantes.^{4,7} Elles sont enfin meilleurs que les diodes à couche actives **1c** et **2c** étudiées précédemment dans ce travail.

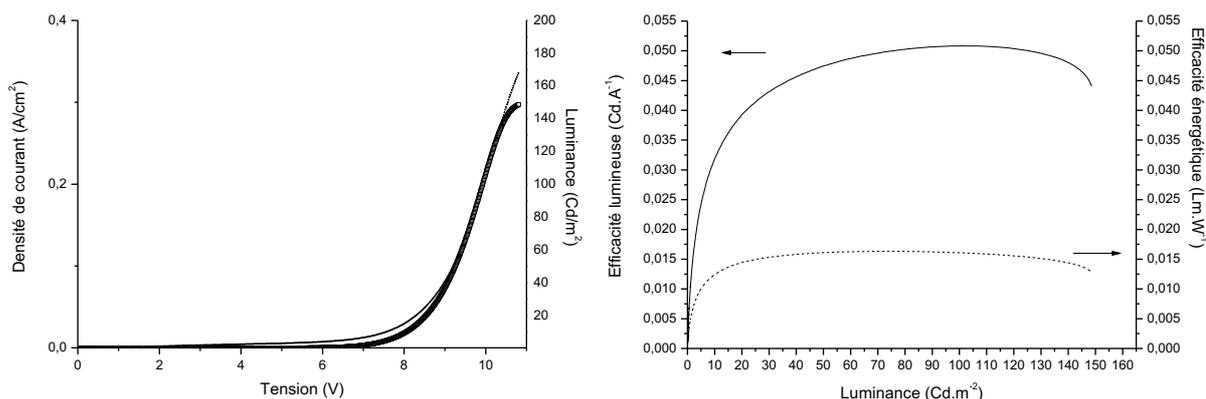


Figure 21 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/ **DA2** (40 nm)/Ca; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Bien que la synthèse du composé **DA2** avait pour but son utilisation en diode monocouche afin de s'affranchir de l'intercalation des couches intermédiaires HTL, ETL ou HBL, quelques dispositifs bicouches ont été testés afin de tenter d'améliorer les performances.

Etude de l'insertion de transporteurs et de bloqueurs de charges

Les caractéristiques IVL des différentes bicouches sont rassemblées sur la figure 22. La diode bicouche ITO/PEDOT/**DA2** (40 nm)/BCP (10 nm)/Ca comporte une couche de bloqueur de trous entre **DA2** et la cathode, ses performances sont représentées en rouge sur la figure 22 (à gauche). La tension de seuil est de 4,7 V soit 2 V plus faible que la tension de seuil de la monocouche. La luminance de la diode atteint 255 Cd.m^{-2} vers 8,5 V pour une densité de courant de $0,84 \text{ A.cm}^{-2}$, presque deux fois plus élevée que celle de la monocouche. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse (figure 22 droite, trait plein rouge) et énergétique (figure 22 droite, trait pointillé rouge) de $3,9 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-2} \text{ lm.W}^{-1}$ respectivement, similaires à ceux de la diode monocouche.

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/**DA2** (40 nm)/TPBI (10 nm)/Ca sont représentées en vert sur la figure 22 (à gauche). Dans cette diode, on a intercalé un transporteur d'électron entre la cathode et la couche émissive **DA2**. Le niveau de la LUMO du TPBI (-2,7 eV) est situé entre le travail de sortie de la cathode de calcium (-2,9 eV) et le niveau de la LUMO du **DA2** (-2,32 eV) et devrait aussi faciliter l'injection des électrons.

La tension de seuil est de 4,7 V. La luminance de la diode atteint 66 Cd.m^{-2} vers 8,6 V pour une densité de courant de $1,00 \text{ A.cm}^{-2}$. Enfin, les efficacités lumineuse (figure 22 droite, trait plein vert) et

énergétique (figure 22 droite, trait pointillé vert) sont de $0,8 \times 10^{-2} \text{ Cd.A}^{-1}$ et $0,4 \times 10^{-2} \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement. Les performances (luminance, efficacités) de la diode bicouche **DA2** /TPBI sont donc beaucoup moins bonnes que celles de la diode monocouche. Si la tension de seuil est abaissée de 2 V, la luminance maximale est divisée par deux et les efficacités lumineuse et énergétique sont divisées par 6 et 4 respectivement. Les améliorations attendues avec le TPBI ne sont donc encore pas observées comme pour les dispositifs **1c** et **2c**.

Une dernière diode bicouche a été fabriquée en intercalant un transporteur de trous entre l'anode et la couche active **DA2**. Le niveau de la HOMO de ce transporteur de trous est à -5,4 eV c'est-à-dire 0,52 eV plus bas que le niveau HOMO du **DA2** et 0,3 eV plus bas que celui de l'anode. La présence de cette couche intermédiaire ne doit pas faciliter l'injection des trous dans la couche de **DA2** puisqu'elle rajoute une barrière d'énergie entre l'anode et le NPB, barrière qui n'existe pas dans la monocouche.

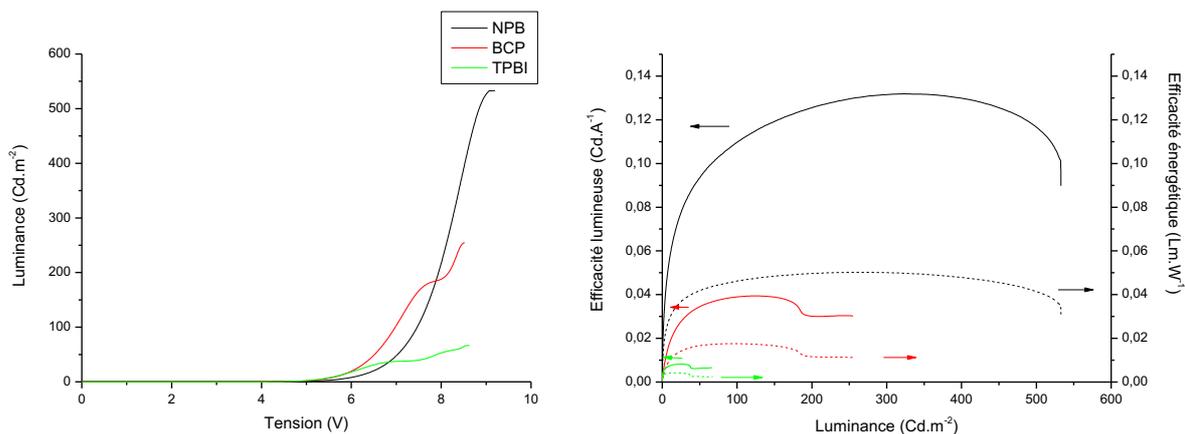


Figure 22 à gauche caractéristiques IVL des diodes : ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**DA2** (40 nm)/Ca (noire), ITO/PEDOT/**DA2** (40 nm)/BCP (10 nm)/Ca (rouge), ITO/PEDOT/**DA2** (40 nm)/TPBI (10 nm)/Ca (vert); à droite efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (pointillé) en fonction de la luminance de ces mêmes diodes

Les caractéristiques IVL de la diode bicouche ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**DA2** (40 nm)/Ca sont représentées en noir sur la figure 22 à gauche. La tension de seuil est de 4,8 V. La luminance de la diode atteint 532 Cd.m^{-2} vers 9,2 V pour une densité de courant de $0,59 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint un maximum d'efficacité lumineuse de $0,13 \text{ Cd.A}^{-1}$ (figure 22 droite, trait plein noir) et un maximum d'efficacité énergétique de $0,05 \text{ Lm.W}^{-1}$ (figure 20 droite, trait pointillé noir). Les performances (luminance, efficacités) de la diode bicouche NPB/**DA2** sont donc fortement améliorées par rapport à celles de la monocouche. La tension de seuil abaissée de 1,9 V, la luminance

est presque quatre fois supérieure que celle de la monocouche et les efficacités lumineuse et énergétique sont multiplié par 2,5 et par 3 respectivement.

Propriétés électriques d'une diode tricouche ITO/PEDOT/NPB/DA2/BCP/Ca

A la vue des améliorations apportées d'une part par l'intercalation du BCP et d'autre part par l'intercalation du NPB, ces deux matériaux ont été intercalés dans une diode tricouche de structure ITO/PEDOT/NPB (40nm)/**DA2** (40 nm)/BCP (10 nm)/Ca (figure 20 E page 214).

Les caractéristique IVL d'une diode tricouche avec une cathode de calcium, dont l'épaisseur de la couche active de **DA2** est d'environ 40 nm, sont représentées sur la figure 23. La tension de seuil est de 4,8 V. La luminance de la diode atteint 964 Cd.m^{-2} vers 8,2 V pour une densité de courant de $0,37 \text{ A.cm}^{-2}$. En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique de $0,196 \text{ Cd.A}^{-1}$ et $0,079 \text{ Lm.W}^{-1}$ respectivement.

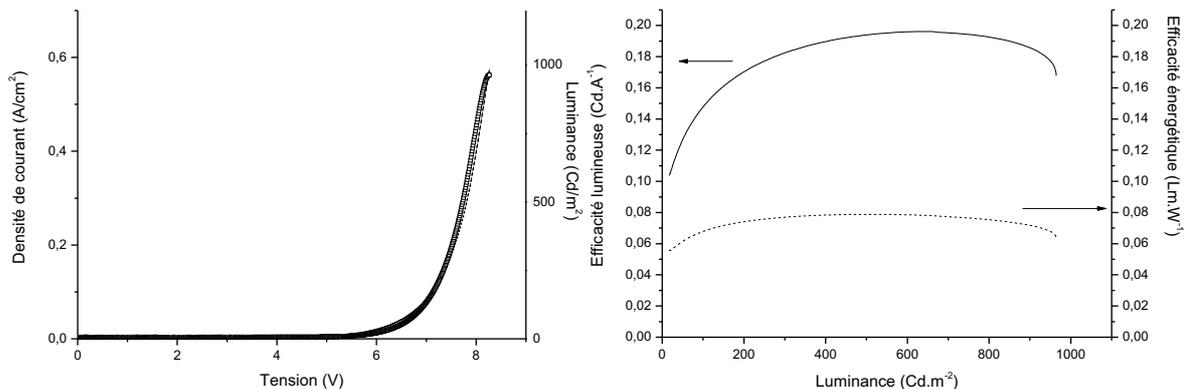


Figure 23 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/NPB (40 nm)/**DA2** (40 nm)/BCP (10 nm)/Ca; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Les performances de la diode tricouche sont donc meilleures que celles de la diode monocouche et que celles des diodes bicouches : NPB/**DA2** et **DA2**/BCP. La tension de seuil est inférieure de 2 Volt à celle de la monocouche mais du même ordre de grandeur que celle des diodes bicouches. La luminance maximale de la diode tricouche est multipliée par 6,4 par rapport à la diode monocouche et par 1,8 et 3,7 par rapport aux diodes bicouches NPB/**DA2** et **DA2**/BCP respectivement. En ce qui concerne les efficacités lumineuse et énergétique, elles sont multipliées respectivement par 3,8 et 4,9 par rapport à celles de la monocouche et la bicouche **DA2**/BCP et par 1,5 et 1,58 par rapport à la bicouche NPB/**DA2**. La présence des deux couches NPB et BCP améliore donc les performances de la diode.

Monocouche(ITO/PEDOT/DA2/LiF/Al)

Un dernier essai d'amélioration des performances de la diode monocouche a concerné le changement de la cathode. Nous avons préparé une diode avec une cathode LiF/Al au lieu de la cathode de calcium. Les performances de la diode ITO/PEDOT/DA2 (40 nm)/LiF/Al sont présentées sur la figure 24. La tension de seuil est de 5,3 V. La luminance de la diode atteint 321 Cd.m⁻² vers 9,9 V pour une densité de courant de 0,40 A.cm⁻². En termes de rendement, la diode atteint des maxima d'efficacités lumineuse et énergétique respectivement de 12,4 x 10⁻² Cd.A⁻¹ et 4,5 x 10⁻² Lm.W⁻¹. La nature de la cathode a donc une influence sur les performances de la diode qui a une tension de seuil un peu plus faible, une luminance maximale beaucoup plus élevée et des efficacités multipliées par plus de deux.

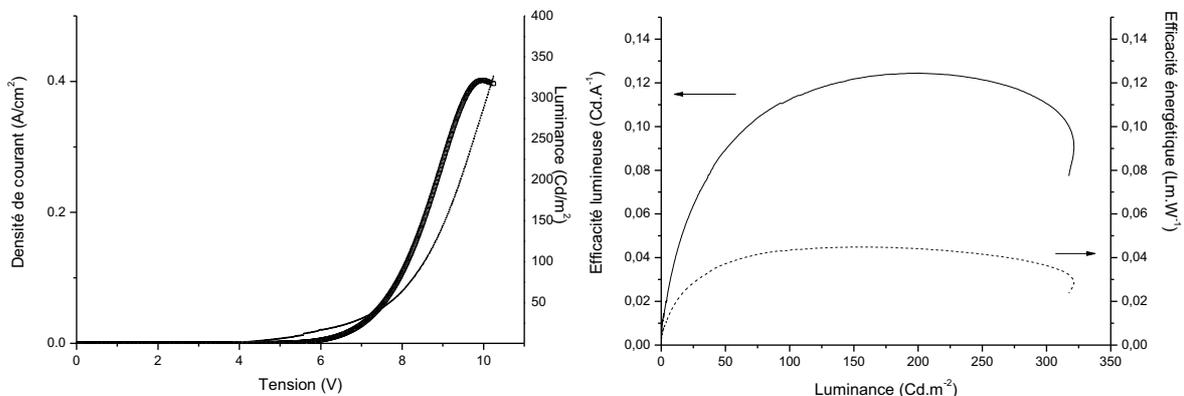


Figure 24 à gauche : caractéristiques IVL (Luminance trait gras, densité de courant trait fin) d'une diode ITO/PEDOT/DA2 (40 nm)/ LiF (1 nm)/Al; à droite : efficacités lumineuses (trait plein) et énergétiques (trait pointillé) en fonction de la luminance de cette même diode

Caractéristiques optiques des diodes à base de composé DA2

Les spectres d'électroluminescences normés des diodes à base de composé **DA2**, figure 25, présentent tous une seule bande d'émission, avec un maximum proche de 470 nm. Le spectre de photoluminescence en film mince de **DA2** (en noir figure 25) présente une bande d'émission principale un peu plus large que la bande d'électroluminescence avec un maximum à 475 nm. La superposition des spectres d'électroluminescence et celui de photoluminescence, indique clairement que l'émission des diodes vient bien de la couche de **DA2**. D'autre part, quelle que soit la structure de la diode, les spectres d'électroluminescences sont quasiment identiques, et donnent donc des coordonnées chromatiques très similaires pour les différentes diodes entre (0,17/0,26) et (0,19/0,30). La couleur d'émission de ces diodes est bleue/ bleue claire.

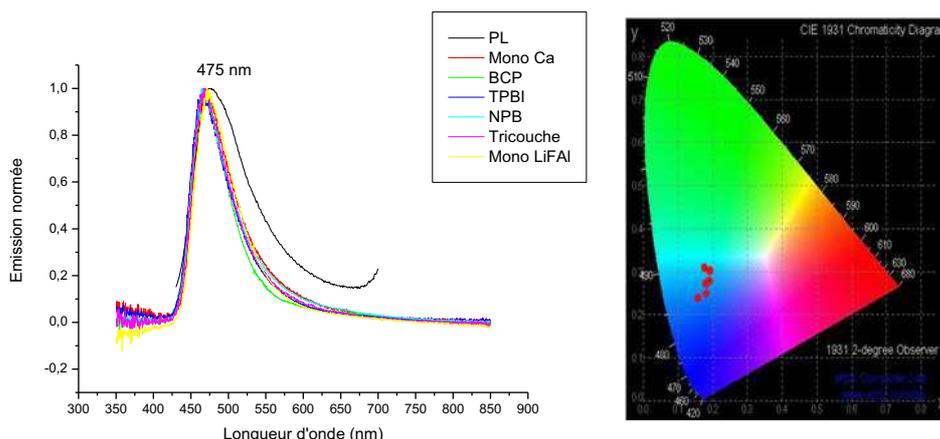


Figure 25 à gauche : Spectres d'électroluminescence normés des diodes à base de composé **DA2** : EML (rouge), EML/BCP (vert), EML/TPBI (bleu), NPB/EML (cyan), NPB/EML/BCP (rose), EML/LiFAI (jaune) et spectre de photoluminescence d'un film mince de **DA2** (noire) ; à droite coordonnées chromatiques de ces diodes

Ces résultats montrent que la stratégie donneur-accepteur est intéressante, le transfert de charge interne entre les groupements donneur et accepteur est modéré et l'émission est donc bien contrôlée et de couleur bleue.

4.4 Discussion sur les dispositifs à base des composés AA et DA2

Les principaux résultats obtenus lors de l'étude comparative des différentes diodes à couche active **1b**, **AA** et **DA2** sont résumés dans le tableau 3.

| Structure du dispositif | Tension de seuil (à 1 Cd.m ⁻²) (V) | Luminance (Cd.m ⁻²) | Efficacité lumineuse (10 ⁻² Cd.A ⁻¹) | Efficacité énergétique (10 ⁻² Lm.W ⁻¹) | Coordonnées chromatiques (x ; y) |
|-------------------------|--|---------------------------------|---|---|----------------------------------|
| 1b | 13 | 1,3 | 0,077 | 0,018 | - |
| 1b /TPBI | 10 | 2 | 0,125 | 0,035 | (0,211 ; 0,180) |
| NPB/ 1b | 12,6 | 25 | 0,54 | 0,099 | (0,171 ; 0,077) |
| AA (35 nm) | 14,2 | 36 | 0,8 | 0,1 | (0,324 ; 0,350) |
| AA (70 nm) | 9,6 | 112 | 3,9 | 0,9 | (0,195 ; 0,211) |
| NPB/ AA (70 nm) | 8,9 | 256 | 4,6 | 1,1 | (0,189 ; 0,177) |
| DA2 | 6,69 | 149 | 5,1 | 1,6 | (0,192 ; 0,304) |
| DA2 /BCP | 4,74 | 255 | 3,9 | 1,8 | (0,169 ; 0,255) |
| DA2 /TPBI | 4,71 | 66 | 0,8 | 0,4 | (0,177 ; 0,267) |
| NPB/ DA2 | 4,75 | 532 | 13,2 | 5,0 | (0,190 ; 0,287) |
| NPB/ DA2 /BCP | 4,83 | 964 | 19,6 | 7,9 | (0,181 ; 0,283) |
| DA2 /LiFAI | 5,28 | 321 | 12,4 | 4,5 | (0,172 ; 0,313) |

Tableau 3 Luminances, efficacités, tensions de seuil et coordonnées chromatiques des diodes à base de composé **1b**, **AA** et **DA2**

Les diodes monocouches à couche émissive **AA** ou **DA2** sont beaucoup plus performantes que la diode monocouche **1b**. La substitution du corps indénofluorène de **1b** par deux groupements accepteurs (**AA**) ou un groupement accepteur et un groupement donneur (**DA2**) est bénéfique pour les performances de la diode. Les molécules **AA** et **DA2** ont des niveaux d'énergie HOMO et LUMO plus proches des travaux de sortie des électrodes, les tensions de fonctionnement des diodes sont plus faibles et les performances en termes de luminance maximale et d'efficacité sont multipliées jusque 100 fois.

Les performances des diodes monocouches restent encore modestes et, bien que la synthèse des composés de structure D- π -A avait pour objectif la simplification de la mise en forme des dispositifs sans la nécessité d'ajouts de couches intermédiaires (voir chapitre 1) des essais d'amélioration des performances ont été effectués en montage bicouche et tricouche. L'ajout de couche de NPB et BCP s'est montré efficace et les diodes ont atteint des performances intéressantes tant au niveau des tensions de seuil que de la luminance et des efficacités. En ce qui concerne les couleurs émises par les diodes, le **1b** émettait du bleu-violet avec des λ_{\max} à 354 et 382 nm. Du fait de l'extension de la conjugaison dans la molécule **AA**, l'émission est décalée vers le rouge avec une émission à 426 et 448 nm et un épaulement à 470 nm. Le bon transfert de charge dans **DA2** conduit à une bande d'émission unique à 470 nm. Les diodes à base de **AA** ont des coordonnées chromatiques plus proches du bleu pur que celles à base de **DA2**.

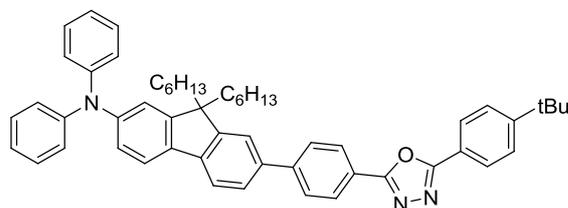
Une expérience sur l'influence de la cathode montre aussi que les performances sont nettement plus hautes avec une cathode LiF/Al qu'avec une cathode calcium. Cet essai mérite d'être approfondi. De même l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur la performance d'une diode monocouche à base de AA montre qu'avec cette molécule les performances sont meilleures si la couche est de 70 nm plutôt que de 40 nm d'épaisseur.

Malheureusement les propriétés des diodes monocouches **DA2**, comparées aux meilleures diodes monocouches émettant dans le bleu à base de composé de structure D- π -A décrites dans la littérature, sont très modestes.

A titre d'exemple, les diodes réalisées par les équipes de Bryce (F2 et F4, schéma 3)²⁴ et de Lin/Wu (F3, F5 schémas 3)⁸ ont atteint les performances suivantes :

- **F2** : Luminance de 943 Cd/m² et une efficacité lumineuse de 0,93 Cd/A²⁴ (schéma 3)
- **F3** : Luminance de 2378 Cd/m² et une efficacité de 2,4 Cd/A⁸ (schéma 3)
- **F4** : Luminance de 1520 Cd/m² et une efficacité lumineuse de 1,49 Cd/A²⁴ (schéma 3)

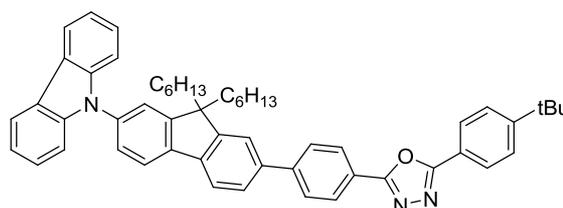
- **F5** : Luminance de 534 Cd/m² et une efficacité de 0,2 Cd/A⁸ (schéma 3)



F2

4,3 V
943 Cd/m² à 100 mA/cm²
0,93 Cd/A
0,164/0,251

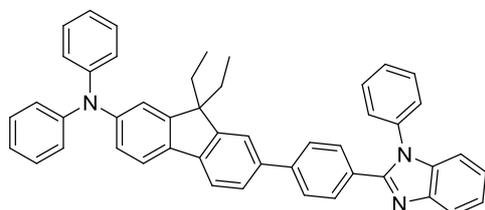
Photoluminescence : λ_{em} : 467 nm
Electroluminescence : λ_{em} : 484 nm



F4

4,18 V
1520 Cd/m² à 100 mA/cm²
1,49 Cd/A
0,157/ 0,079

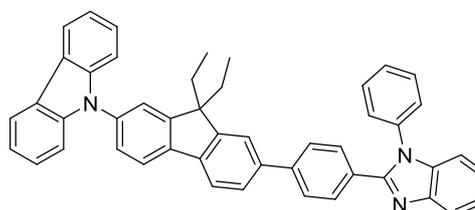
Photoluminescence : λ_{em} : 427 nm
Electroluminescence : λ_{em} : 431 nm



F3

2,9 V
2378 Cd/m² à 100 mA/cm²
2,5 Cd/A
0,15/ 0,12

Photoluminescence : λ_{em} : 466nm
Electroluminescence : λ_{em} : 452 nm



F5

5,5 V
178 Cd/m² à 100 mA/cm²
0,2 Cd/A
0,17/ 0,09

Photoluminescence : λ_{em} : 433 nm
Electroluminescence : λ_{em} : 432 nm

Schéma 3 Composés D-π-A **F2**, **F3**, **F4** et **F5** utilisés en diodes monocouches et propriétés de ces diodes^{8,17,24}

Ces 4 molécules ont un corps central 2-phényl-9,9-dialkylfluorène et un groupement accepteur oxadiazole ou benzimidazole et un groupement donneur diphenylamine ou carbazole. Ces molécules peuvent être comparées deux à deux pour contrôler l'influence du groupement donneur (**F2** vs **F4** ou **F3** vs **F5**) ou l'influence du groupement accepteur (**F2** vs **F3** ou **F4** vs **F5**). Il apparait que ces comparaisons ne sont pas concluantes, les effets étant inversés dans les deux cas. Cette difficulté de comparaison peut avoir deux origines. Dans les travaux de Lin/Wu, le dispositif monocouche n'intercale pas de couche de PEDOT/PSS entre l'anode et la couche émissive et la cathode est une cathode LiF/Al alors que dans les travaux de Bryce, il y a une couche de PEDOT/PSS entre l'anode et la couche émissive et la cathode est une cathode Ca/Al. On peut mettre en évidence que l'effet des groupements DA sur le corps central phényl-fluorène entraîne un décalage des longueurs d'onde d'émission en photoluminescence comme en électroluminescence de 431-432 nm pour **F4** et **F5** à

452nm pour **F3** et 484 nm pour **F2** dû au caractère plus fortement donneur de la diphénylamine par rapport au carbazole.

Le schéma 4 présente la comparaison d'une série de composés DA à groupe donneur diphénylamine et à groupe accepteur benzimidazole dont le corps central est soit un fluorène, un spirobifluorène, un terphényl ou différents oligophénylanthracènes.

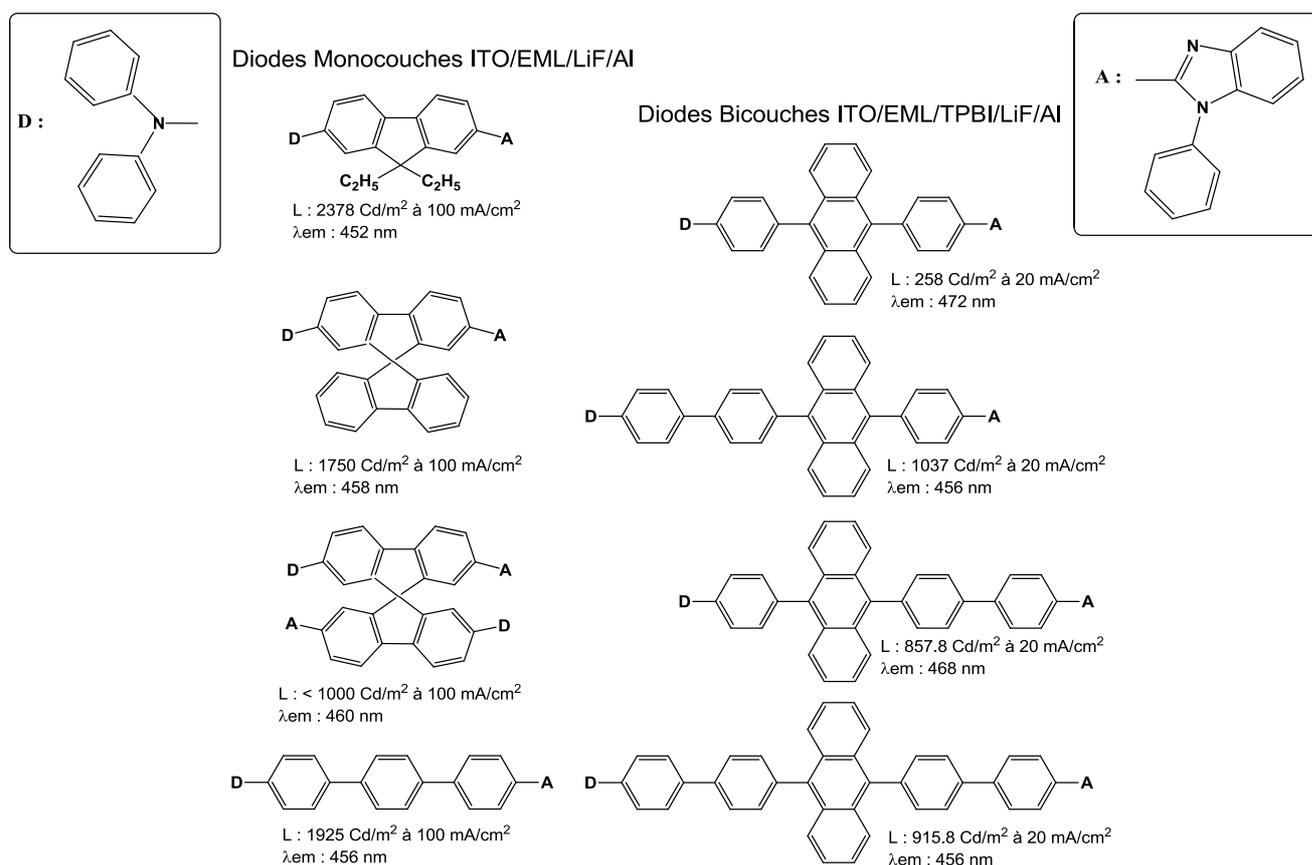


Schéma 4 Composés D-π-A utilisés en diodes monocouches ou bicouches et propriétés de ces diodes^{8,17-18}

Toutes les diodes présentent de bonnes performances en OLED mono- ou bicouche/TPBI. Les diodes à système conjugué central (fluorène, SBF ou terphényl) émettent toutes autour de 460 nm. Dans la série des oligophénylanthracène, l'émission est comprise entre 460 et 472 nm. Le nombre d'unités phényles dans la chaîne principale des deuxième et troisième oligophénylanthracène est le même que dans la molécule **DA2** qui émet à 468 nm. Ces résultats semblent montrer que le choix des groupements donneur-accepteur diphénylamine/benzimidazole est bon et que les performances faibles que nous avons obtenues avec le **DA2** proviennent soit de la mise en forme des dispositifs, soit de la présence du groupe méthoxy en position para des diphénylamines. En ce qui concerne la mise en forme des dispositifs, toutes ces diodes ont une cathode LiF/Al et seule la diode à couche

émissive spirobi(DA-fluorène) à une couche de PEDOT intercalée entre l'anode d'ITO et la couche émissive. Ces différences de structure des dispositifs peuvent avoir une influence sur les performances différentes.

Deux derniers exemples mettent en évidence l'importance de la distance entre groupement D et A, donc de la longueur de l'émetteur π -conjugué. Ce sont les composés **BF** et **TF** possédant soit deux soit trois unités centrales fluorène (schéma 5).²⁵

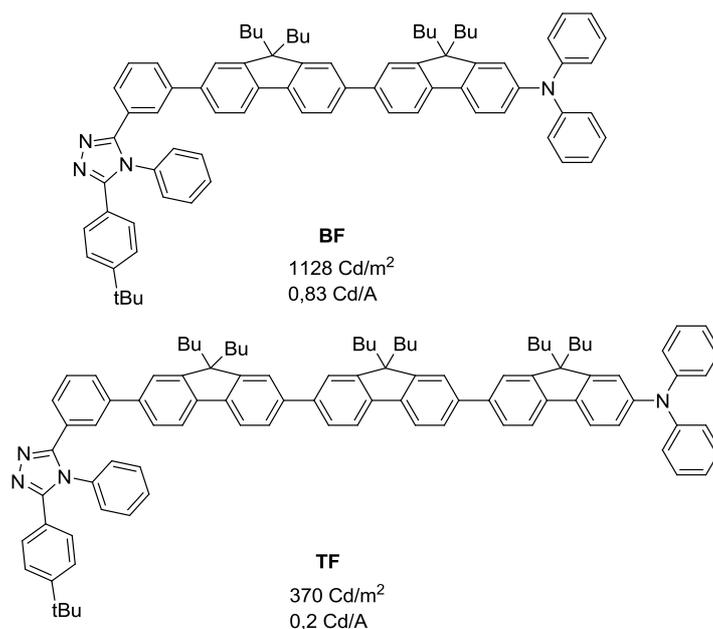
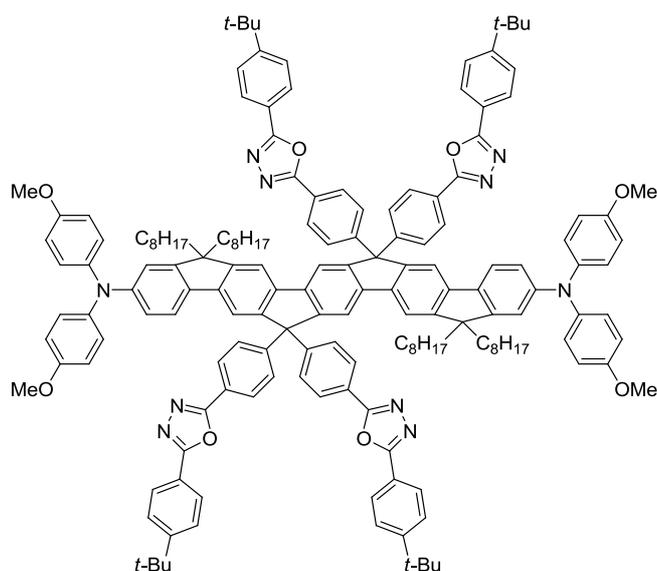


Schéma 5 Composés D- π -A **BF** et **TF** utilisés en diodes monocouches et propriétés de ces diodes

Les performances de diodes monocouches à base de **BF** sont très supérieures (luminance x 3, efficacité lumineuse x 4) à celles à base de **TF**. Aucune explication n'est donnée par les auteurs sur l'origine de ces différences de performances. En regardant de plus près les « Supporting Information (SI) » de l'article, on peut entrevoir que des problèmes de bandes d'émission dans le vert (maxi à 500 nm) apparaissent rapidement avec la molécule de **TF** dans laquelle les agrégations se font facilement. L'existence de ces agrégations est à l'origine de la perte des performances des diodes **TF** tant au niveau de la luminance, de l'efficacité lumineuse que de la tension de seuil de fonctionnement de la diode. Cet exemple montre bien la difficulté de comparaison des performances des OLEDs. On remarquera aussi que les diodes étudiées ont une anode ITO non recouverte de PEDOT et une cathode LiF/Al permettant à nouveau de comprendre les performances intéressantes de ces OLEDs.

Le choix d'un couple D-A peut avoir un effet considérable sur les performances des diodes à base de composé D- π -A et apparait difficile à prévoir. Dans le cas du **DA2**, le groupement donneur di(4-méthoxyphényl)amine utilisé n'est que peu décrit dans la littérature et par conséquent le **DA2** est à notre connaissance le premier dérivé D- π -A à base du couple di(4-méthoxyphényl)amine-benzimidazole. L'équipe de Müllen a synthétisé un dérivé proche, le **LPP2** (schéma 6) et réalisé des diodes monocouches avec cet émetteur.²⁶ Les propriétés de ces diodes sont très modestes avec des luminances inférieures à 100 Cd/m² et des efficacités inférieures à 0,1 Cd/A. Ces résultats sont à prendre avec précautions pour des comparaisons avec les performances des diodes de **DA2** car :

- Les diodes de **LPP2** sont réalisées avec des films déposés par « spin-coating » et non déposés par sublimation sous vide. Or l'homogénéité et la structure du dépôt sont des paramètres qui influencent beaucoup les performances des dispositifs.^{4,24,26}
- Le **LPP2** n'est pas de structure D- π -A, les groupements oxadiazoles ne sont pas conjugués avec le corps LPP.



LPP2

10-100 Cd/m²
0,01-0,1 Cd/A
0,181/0,384

Schéma 6 Structure du **LPP2** réalisé par l'équipe de Müllen et performances des diodes monocouches à base de **LPP2**²⁶

4.5 Conclusion générale du chapitre

Les composés **1c** et **2c** d'une part, et **AA** et **DA2** d'autre part, ont été utilisés comme couches actives dans des OLEDs. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces études.

Le composé **2c** est un meilleur matériau émetteur que le composé **1c** et représente, à notre connaissance, le second exemple de diodes utilisant une couche active organique dont l'émission provient d'excimères intramoléculaires, suivant celui des OLEDs à base de (2,1-*a*)-DiSpiroTerfluorene-Indénofluorene (2,1-*a*-DST-IF) que notre groupe vient de publier récemment.¹

Les diodes monocouches à couche émissive **AA** ou **DA2** sont beaucoup plus performantes que la diode monocouche **1b**, corps central des molécules **AA** et **DA2** montrant le bénéfice de la substitution par deux groupements accepteurs (**AA**) ou un groupement accepteur et un groupement donneur (**DA2**) sur les performances de la diode. L'amélioration de ces performances est plus importante pour les diodes **DA2** que pour les diodes **AA**. Ces résultats montrent, surtout dans le cas du **DA2**, l'intérêt de préparer des molécules ambipolaires permettant une injection des électrons et des trous plus facile, et, grâce au transfert de charge dans la molécule, une émission amplifiée du corps central.

Ces résultats restent toutefois modestes et plusieurs explications méritent d'être données. Tous d'abord, dans la difficulté de préparer les dispositifs. Comme il a été évoqué dans l'introduction de ce chapitre, sur plus de 1000 dispositifs préparés en presque 5 mois de stage à Bordeaux, seule une faible quantité a été exploitable et exploité. Certaines diodes « claquent » rapidement sans que l'on puisse prendre de mesures. D'autres diodes sont court-circuitées et ne fonctionnent pas. Toute une série d'expérimentation a été polluée par une bande d'émission « rose » provenant d'un produit étranger dans la chambre de déposition... Le mode de déposition, sublimation sous vide, peut entraîner une décomposition de la couche active, c'est probablement le cas pour les couches de **1c**. Le contrôle de l'épaisseur des différentes couches est très difficile. Si la calibration de l'épaisseur peut être facilement contrôlée pour des molécules commerciales dont on connaît la densité (NPB, BCP, TPBI), le contrôle de l'épaisseur des couches organiques de nos composés ne peut se faire facilement. Enfin les calibrations de l'appareillage pour les données IVL sont parfois aléatoires et les comparaisons de nos mesures avec celle de la littérature peuvent aussi être discutables.

En dehors de ces problèmes purement « mécaniques », il existe aussi des problèmes liés aux interfaces entre les différentes couches. Sous tension, la polarisation de ces interfaces entraîne des

courbures des niveaux énergétiques et des échanges de charge et des couches bipolaires se forment à ces interfaces, entraînant une modification du passage des charges d'une couche à l'autre.

La poursuite de ce travail sera de travailler sur un meilleur contrôle des épaisseurs des différentes couches. Nous avons mis en évidence dans quelques exemples l'intérêt de la cathode LiF/Al par rapport à la cathode calcium, ces essais seront à confirmer. Il pourrait être intéressant suite aux analyses bibliographiques récentes d'affiner le choix des groupements donneur et/ou accepteur.

Enfin, une étude importante à réaliser sur les matériaux développés dans ce travail serait la mesure des mobilités des charges, soit par des transistors soit par des mesures de temps de vol. La connaissance des mobilités des charges pourrait permettre d'expliquer les performances des OLEDs.

Références

- (1) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. I.; Thirion, D.; Barrière, F. d. r.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 14031.
- (2) Sze, S. M.; Kwok, K. N., *Physics of semiconductor devices*, **2006**.
- (3) Berner, D.; Nuesch, F.; Tuti, E.; Ma, C.; Wang, X.; Zhang, B.; Zuppiroli, L. *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 3749.
- (4) Cocherel, N., *Thèse de l'université de Rennes1*, **2010**.
- (5) Huby, N., *Thèse de l'université de Bordeaux1*, **2006**.
- (6) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.
- (7) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 10.1002/chem.201100790.
- (8) Chen, C.-H.; Huang, W.-S.; Lai, M.-Y.; Tsao, W.-C.; Lin, J. T.; Wu, Y.-H.; Ke, T.-H.; Chen, L.-Y.; Wu, C.-C. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2661.
- (9) Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M.-a. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2532.
- (10) Yeh, H.-C.; Chan, L.-H.; Wu, W.-C.; Chen, C.-T. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1293.
- (11) Chi, C.-C.; Chiang, C.-L.; Liu, S.-W.; Yueh, H.; Chen, C.-T.; Chen, C.-T. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5561.
- (12) Gao, Z.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Chen, R.-M.; Luh, T.-Y.; Shi, J.; Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 865.
- (13) Justin Thomas, K. R.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 387.
- (14) Lin, S.-L.; Chan, L.-H.; Lee, R.-H.; Yen, M.-Y.; Kuo, W.-J.; Chen, C.-T.; Jeng, R.-J. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3947.
- (15) Huang, T. H.; Lin, J. T.; Chen, L. Y.; Lin, Y. T.; Wu, C. C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 602.
- (16) Wang, M.; Tong, H.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1990.
- (17) Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T.; Hou, T.-H.; Hung, W.-Y. *Organic Letters* **2007**, *9*, 4511.
- (18) Huang, J.; Su, J.-H.; Li, X.; Lam, M.-K.; Fung, K.-M.; Fan, H.-H.; Cheah, K.-W.; Chen, C. H.; Tian, H. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2957.
- (19) Huang, C. J.; Kang, C. C.; Lee, T. C.; Chen, W. R.; Meen, T. H. *Journal of Luminescence* **2009**, *129*, 1292.
- (20) Zhang, T.; Wang, J.; Li, T.; Liu, M.; Xie, W.; Liu, S.; Liu, D.; Wu, C.-L.; Chen, C.-T. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 4186.
- (21) Gierlinger, F. *EBU TECHNICAL REVIEW* **2005**, *9*.
- (22) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 11328.
- (23) Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light-Emitting Devices*; Wiley: Weinheim, 2006.
- (24) Fisher, A. L.; Linton, K. E.; Kamtekar, K. T.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1640.
- (25) Li, Z. H.; Wong, M. S.; Fukutani, H.; Tao, Y. *Organic Letters* **2006**, *8*, 4271.
- (26) Finlayson, C. E.; Kim, J.-S.; Liddell, M. J.; Friend, R. H.; Jung, S.-H.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre de la demande de l'électronique organique et de l'optoélectronique de nouveaux matériaux pour l'émission de couleur bleue. Les molécules préparées, étudiées et pour certaines testées en dispositifs électroluminescents dans ce mémoire appartiennent à la famille des composés DiSpiroFluorène-IndénoFluorène d'architecture 3π -2spiro dans lesquels trois chromophores sont reliés deux à deux via deux carbones spiro.

La première partie de ce mémoire est une revue bibliographique sur les diodes électroluminescentes organiques et sur leurs différentes structures (mono- ou multicouches). En particulier les matériaux ambipolaires fonctionnalisés par des groupements donneur et accepteur d'électrons, capable aussi bien de transporter les trous que les électrons, utilisables dans des dispositifs monocouches sont rapportés. Les différentes structures et leurs stratégies de synthèse ainsi que les phénomènes physiques à considérer dans ce type de matériaux (transferts de charge) sont également décrits.

Le second chapitre présente la synthèse et l'étude de deux familles d'isomères de positions **(1,2-*b*)** et **(2,1-*a*)** de **DSF(R)₄-IF** substitués sur les unités fluorènes par des groupements aryles, ainsi que de plusieurs composés modèles, briques de base de ces isomères de DSF-IF (**(2,1-*a*)-IF**, **(2,1-*a*)-DSF-IF**, **modèle m1**). L'étape clé de la synthèse des isomères de DSF(R)₄-IF, la substitution électrophile aromatique (SEAr) intramoléculaire, conduisant à partir d'un intermédiaire commun aux deux isomères de position (1,2-*b*) et (2,1-*a*), a été étudiée en détail. Les résultats expérimentaux (variations des conditions de réaction et des substituants portés par les fluorènes) ont été couplés à une étude théorique par calculs de DFT pour proposer les intermédiaires clés et un mécanisme pouvant expliquer les ratios de formations des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF(R)₄-IF.

Les différentes synthèses et l'étude du mécanisme de SEAr sont suivies par une courte revue bibliographique sur les interactions intramoléculaires entre systèmes π . En effet, l'agencement face à face des unités « aryle/fluorène/aryle » des (2,1-*a*)-DSF(R)₄-IF conduit à des propriétés physico-chimiques liées à des interactions π - π intramoléculaires. Ces interactions sont mises en évidence par des études de spectroscopies de RMN ¹H, diffraction des rayons X, électrochimie, spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission. Toutes ces études sont également réalisés sur les isomères (1,2-*b*)-DSF(R)₄-IF et sur les composés modèles pour bien comprendre les relations entre les différentes structures et leurs propriétés.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude de DSF(*t*-Bu)₄-IF fonctionnalisés sur la partie indénofluorène par des groupements accepteur (**A** : phénylbenzimidazole) et/ou donneur d'électrons (**D** : diphenylamine ou di(méthoxyphényl)amine). La synthèse de composés symétriques (**AA** et **DD**), de composés dissymétriques (**DA1** et **DA2**) ainsi que de composés modèles (**modèle A** et **modèle D**) est décrite. La synthèse de la plateforme centrale DSF(*t*-Bu)₄-IF(Br)₂ **10** de tous ces composés s'est avérée plus complexe qu'attendue. Ainsi, nous avons mis en évidence que la plateforme DSF-IF était très peu réactive vis-à-vis de réactions électrophiles du fait de la désactivation de l'unité indénofluorényl par les ponts spiro. Nos investigations synthétiques ont néanmoins permis de déterminer des conditions de réactions efficaces pour la synthèse de la plateforme dibromée **10**. L'étape clé de désymétrisation par le couplage de Suzuki-Miyaura de l'acide 4-formylbenzène boronique sur une seule position de **10** a ensuite pu être réalisée avec un rendement acceptable de 30%. Le composé final **DA1** initialement ciblé (**D** : diphenylamine) n'a malheureusement pas pu être obtenu avec des rendements satisfaisants. Cependant, un autre dérivé D-π-A, le composé **DA2** (**D** : di(méthoxyphényl)amine), a été obtenu avec un rendement global de 10% à partir de **1b**, ainsi que deux composés symétriques **DD** (**D** : di(méthoxyphényl)amine) (45% à partir de **1b**) et **AA** (54% à partir de **1b**) et les molécules modèles **A** et **D** de tous ces composés.

Les études électrochimiques et optiques ont permis de déterminer les niveaux HOMO et LUMO et les gaps optiques et électrochimiques de ces composés. Les groupements accepteurs d'électrons permettent de diminuer les niveaux de la LUMO des composés **AA** et **DA2**, les groupements donneurs d'électrons d'augmenter les niveaux des HOMO des composés **DA2** et **DD**. Les niveaux HOMO-LUMO sont plus adaptés aux travaux de sortie des électrodes communément utilisés dans les diodes que ceux de la brique de base DSF(*t*-Bu)₄-IF.

De plus, le caractère bipolaire du **DA2** a pu être mis en évidence par voltammétries cycliques en oxydation et en réduction par la présence d'un système réversible supplémentaire en oxydation et en réduction par rapport au DSF(*t*-Bu)₄-IF. Le transfert de charge ainsi que la variation des moments dipolaires (tracé de Lippert-Mataga) dans les composés **DA1** et **DA2** a été mis en évidence par spectroscopie d'émission dans des solvants de polarité différente. Enfin, une étude de la stabilité morphologique/stabilité d'émission face à un stress thermique a été réalisée pour les composés **DA2** et **AA** via AFM, spectroscopie UV/visible et spectroscopie d'émission sur des films minces. Ces deux composés présentent une très bonne stabilité morphologique et des propriétés d'émission stables jusqu'à 130°C.

Enfin, **le quatrième chapitre** est consacré à l'étude de diodes électroluminescentes organiques à base de certains matériaux développés dans cette thèse. Dans un premier, le choix des molécules

étudiées s'est porté sur le couple **1c/2c** dont les propriétés électroniques sont gérées pour **1c** par les 2 systèmes π externes di-(3,4,5-triméthoxyphényl)-fluorène et pour **2c** par le dimère diaryl-fluorène préformé du fait du positionnement face à face des deux unités. Les diodes monocouches ont tout d'abord été étudiées puis les performances des dispositifs ont essayé d'être améliorées par l'ajout de couches de transport et/ou d'injecteur et/ou de bloqueur de charges. Le choix de ces couches a été basé sur l'adéquation des niveaux HOMO-LUMO (déterminées dans le chapitre 2) avec celles des couches émissives.

Les performances de la diode monocouche **2c** sont supérieures à celles de la monocouche **1c** (tension de seuil : 7,2 V ; Luminance : 52 Cd.m⁻² à 10V) et sont dans les meilleures jamais obtenues dans notre groupe en termes de tension de seuil (5 V) et de luminance (100 Cd.m⁻² à 7,4 V). En termes de maxima d'efficacité lumineuse et énergétique, les diodes à couches actives **1c** et **2c**, sont aussi comparables à celle à couches actives DSX-IF, DSF-LPP et DSX-LPP précédemment réalisées dans l'équipe. L'ajout dans les diodes à base de **1c** et de **2c** de couches de transport d'électrons (TPBI) ou de blocage de trous (BCP) n'a conduit qu'à la diminution des performances. L'intercalation d'une couche de transport de trous (NPB) a permis d'améliorer les performances des diodes de **1c** et **2c**, avec des performances de bicouches NPB/**1c** atteignant 225 Cd.m⁻² (tension de seuil 6,8 V) et des performances de bicouches NPB/**2c** atteignant 506 Cd.m⁻² (tension de seuil 5,8 V) pour des rendements lumineux et énergétiques deux fois supérieures que ceux des monocouches.

En termes de rendu de couleur, les diodes de **1c** émettent de la lumière bleu/bleu claire (CIE 0,25/0,25) et les diodes de **2c** de la lumière plus proche du bleu pur (CIE 0,19/0,19).

En conclusion de cette étude des performances des diodes à couches émissives **1c** et **2c**, le composé **2c** est donc un meilleur matériau émetteur que le composé **1c**. Ceci apparaît surprenant, car les propriétés optiques en solution et à l'état solide du composé **2c** semblaient moins bonnes. Tout particulièrement, le rendement quantique de fluorescence en solution de **2c** n'est que de 30%, contre 75% pour le composé **1c**, et surtout, l'émission de **2c** provient d'excimères intramoléculaires. Une explication possible peut être la différence de morphologie des couches déposées par sublimation. En effet, le dépôt de **1c** par sublimation est rapide et incontrôlable et le composé se dégrade lors du chauffage alors que le composé **2c** est déposé de façon régulière et contrôlé. Les diodes à base de **1c** avaient beaucoup plus tendance à court-circuiter que celles à base de **2c**, ce qui peut également mettre en évidence une différence de morphologie. Enfin, les diodes à base de composé **2c** représentent, à notre connaissance, le second exemple de diodes utilisant une couche active dont l'émission provient d'excimères intramoléculaires, suivant celui des OLEDs à base de 2,1- α -DiSpiroTerfluorène-Indénofluorène (2,1- α -DST-IF) que notre groupe vient de publier récemment.

Dans un second temps, le choix des molécules étudiées s'est porté sur :

- le DSF(*t*-Bu)₄-IF, brique de base des composés substitués par des groupements accepteurs et donneurs d'électrons,
- sur le **AA** dont les propriétés électroniques sont gérées par le corps central DSF(*t*-Bu)₄-IF et les deux groupements accepteurs d'électrons,
- sur le **DA2** dont les propriétés électroniques sont gérées par le corps central DSF(*t*-Bu)₄-IF, le groupement accepteur d'électrons et le groupement donneurs d'électrons. De plus, les propriétés optiques du **DA2** sont influencées par la présence d'un transfert de charge intramoléculaire.

Les diodes à base de DSF(*t*-Bu)₄-IF possèdent des performances très faibles. L'ajout de deux groupements accepteurs dans le composé **AA** permet d'obtenir des diodes avec de meilleures performances, même si elles restent faibles (monocouche : 112 Cd.m⁻² pour une tension de seuil de 9,6 V ; bicouche NPB/**AA** : 256 Cd.m⁻² pour une tension de seuil de 8,9 V). Pour ces deux composés, un transport de trous très faible peut être responsable des mauvaises performances électroniques. En termes de rendu de couleur, les diodes à base de **AA** émettent une lumière bleu (CIE 0,2/0,2).

L'ajout d'un groupement accepteur et d'un groupement donneur d'électrons dans le cas du composé **DA2** permet de grandement améliorer les performances des diodes monocouches. La monocouche à base de **DA2** atteint 321 Cd.m⁻² pour une tension de seuil de 5,3 V et une efficacité lumineuse de 0,12 Cd.A⁻¹, ce qui représente les meilleures performances pour une diode monocouche réalisée dans l'équipe. La lumière émise par cette diode est de couleur bleu claire (CIE 0,19/031).

Bien que la synthèse des composés de structure D- π -A avait pour objectif la simplification de la mise en forme des dispositifs sans la nécessité d'ajouts de couches intermédiaires, des essais d'amélioration des performances ont été effectués en montage bicouche et tricouche. L'ajout de couche de NPB et BCP s'est montré efficace et les diodes ont atteint des performances intéressantes tant au niveau des tensions de seuil (4,8 V) que de la luminance (964 Cd.m⁻²) et des efficacités (0,2 Cd.A⁻¹).

Les résultats obtenus vont nous conduire à poursuivre les recherches autour de ces composés, à savoir :

- La poursuite de la détermination des conditions de réactions (en particulier les effets de solvant) contrôlant les ratios de formations des isomères (1,2-*b*) et (2,1-*a*) des DSF(R)₄-IFs et la modélisation/le calcul des niveaux d'énergie de tous les intermédiaires clés de la SEAr intramoléculaire.

- La fonctionnalisation du corps DSF(*t*-Bu)₄-IF par d'autres groupements accepteur et donneur d'électrons permettant d'obtenir des OLEDs monocouches avec de plus hautes performances.
- La compréhension du comportement de **1c** lors de la sublimation.
- L'optimisation des OLEDs avec l'utilisation de couches de transport/blocage de charges plus adaptées.
- La détermination des mobilités de charges dans les matériaux testés dans des dispositifs OLED.

Annexes

Experimental Section

1. Material and methods

Synthesis and ^1H NMR studies:

Commercially available reagents and solvents were purchased from Alfa Aesar, Acros Organics or Sigma-Aldrich and used without further purification other than those detailed below. Dichloromethane and acetonitrile were distilled from P_2O_5 drying agent Sicapent© (Merck); THF was distilled from sodium/benzophenone prior to use. Toluene was distilled from sodium prior to use. Light petroleum refers to the fraction with bp 40-70°C. Reactions were stirred magnetically, unless otherwise indicated. 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 365 nm). Chromatography was carried out using silica 60A CC 40-63 μm (SDS). ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz (^1H frequency, corresponding ^{13}C frequency is 75 MHz and corresponding ^{19}F frequency is 282MHz) or 500 MHz instruments (^1H frequency, corresponding ^{13}C frequency is 125 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. In the ^{13}C NMR spectra, signals corresponding to CH, CH_2 or Me groups, assigned from DEPT, are noted; all others are C. The residual signals for the NMR solvents are: CDCl_3 ; 7.26 ppm for the proton and 77.00 ppm for the carbon, CD_2Cl_2 ; 5.32 ppm for the proton and 53.80 ppm for the carbon; $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; 2.50 ppm for the proton and 39.52 ppm for the carbon. The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet, m for multiplet and br for broad. High resolution mass spectra were recorded at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (Rennes). Names of chemicals have been generated with the naming service of ACD-I lab, which determines the chemical name according to systematic application of the nomenclature rules agreed upon by the International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry and Molecular Biology.

X Ray :

Data was picked up with a cryoloop and then frozen at 100 K under a stream of dry N_2 on a APEX II Bruker AXS diffractometer for X-ray data collection (Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Structure was solved by direct methods (SIR97),¹ and then refined with full-matrix least-square methods based on F^2 (SHELXL-97)² as implemented in the WinGX software package.³ An empirical

absorption correction was applied. Hydrogen atoms were introduced at calculated positions (riding model) included in structure factor calculation but not refined.

Spectroscopic studies:

UV-visible spectra were recorded in solution using a UV-Visible-NIR spectrophotometer CARY 5000-Varian or SHIMADZU UV-1605 spectrophotometer. The optical band gap was calculated from the absorption edge of the UV-vis absorption spectrum using the formula ΔE^{opt} (eV) = hc/λ , λ being the absorption edge (in meter). With $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J.s (1eV = 1.6×10^{-19} J) and $c = 3.0 \times 10^8$ m.s⁻¹, (ΔE^{opt} (eV) = $1237.5 / \lambda$ (in nm)). Photoluminescence spectra were recorded with a PTI spectrofluorimeter (PTI-814 PDS, MD 5020, LPS 220B) using a Xenon lamp either in solution (THF) or in thin film. Quantum yields in solution (θ_{sol}) were calculated relative to quinine sulfate ($\theta_{\text{sol}} = 0.546$ in H₂SO₄ 1N) using standard procedures.⁴ θ_{sol} was determined according to the following equation (1),

$$\phi_{\text{sol}} = \phi_{\text{ref}} \times 100 \times \frac{(T_s \times A_r)}{(T_r \times A_s)} \left[\frac{n_s}{n_r} \right]^2 \quad (1)$$

where subscripts s and r refer respectively to the sample and reference. The integrated area of the emission peak in arbitrary units is given as T, n is the refracting index of the solvent ($n_s = 1.407$ for THF) and A is the absorbance. IR spectra were recorded on a VARIAN 640-IR using a PIKE Technologies MIRacle(TM) ATR (single Attenuated Total Reflectance) with a diamond crystal.

Electrochemical studies:

All electrochemical experiments were performed under an argon atmosphere, using a Pt disk electrode (diameter 1 mm), the counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was a silver wire in a 0.1 M AgNO₃ solution in CH₃CN. Ferrocene was added to the electrolyte solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple served as internal standard. The three electrode cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHEM Software. Dichloromethane with less than 100 ppm of water (ref. SDS 02910E21) was used without purification. Activated Al₂O₃ was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. All potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at -0.405 V vs. Fc/Fc⁺ system. The oxidation/reduction onset potential ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}/E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) were determined on the CVs by the intersection of the tangent of the first oxidation/reduction wave with the potential axis. The estimated errors in the determination of the onset potential values are ± 20 mV for $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ and ± 50 mV for $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$. The electron affinity (LUMO energy level) and the ionization potential (HOMO energy level) of the molecules were

determined from their E_{onset}^{red} and E_{onset}^{ox} using the following formula based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum:⁵ HOMO (eV) = $-[E_{onset}^{ox} \text{ (vs SCE)} + 4.4]$ and LUMO (eV) = $-[E_{onset}^{red} \text{ (vs SCE)} + 4.4]$. The electrochemical gap was calculated from: $\Delta E^{el} = |\text{HOMO-LUMO}|$ (in eV). The LUMO level has also been estimated from the HOMO energy level and the optical band gap ΔE^{opt} estimated from the edge of the absorption spectrum using the following formula: $\Delta E^{opt} + \text{HOMO} = \text{LUMO}$ (in eV) with $\Delta E^{opt} = hc/\lambda$, using: ΔE^{opt} (eV) = $1237.5 / \lambda$ (nm).

Thermal analysis:

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out with a Rigaku Thermoflex instrument under a nitrogen atmosphere with a heating rate of $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Melting points were determined using an electrothermal melting point apparatus.

Computational Details:

Full geometry optimization with Density functional theory (DFT)⁶⁻⁷ and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations were performed with the hybrid Becke-3 parameter exchange⁸⁻¹⁰ functional and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional¹¹ (B3LYP) implemented in the Gaussian 09 (Revision A.02) program suite¹² using the 6-31G* basis set¹³ and the default convergence criterion implemented in the program. The figures were generated with MOLEKEL 4.3.¹⁴

AFM studies:

Thin films (40 nm) were prepared by vacuum sublimation on a sapphire wafer (monocrystalline Al_2O_3 ; Ra = 0.063 nm) at the ENSCBP in Bordeaux. The film was heating gradually from room temperature up to 200°C (RT, 70°C , 100°C , 130°C and 160°C) in a Schlenk tube under an ambient atmosphere. For each temperature, the film was cooled until RT (around 10 minutes of cooling) and its topography was analyzed by Atomic Force Microscopy imaging ($5 \times 5 \mu\text{m}$ and $1 \times 1 \mu\text{m}$) using acoustic AC mode with a silicon nitride tip (resonance frequency of 295 kHz), in order to evaluate the effect of thermal stress on the thin film morphology. Atomic Force Microscopy imaging was performed using a commercial AFM microscope (Molecular Imaging Picoplus 5500) equipped with a $100 \mu\text{m}$ scanner. Images were processed with Gwyddion software (<http://gwyddion.net/>).

EL fabrication and testing:

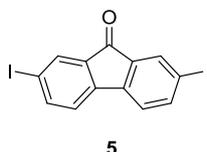
OLEDs were fabricated using the following procedure.⁴ Indium-tin oxide (ITO) substrates on glass from Merck underwent a solvent ultrasonic cleansing using acetone, ethanol and isopropanol followed by a 15 min UV-ozone treatment. A layer of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) doped with

poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS from Aldrich) was then deposited onto ITO by spin-coating at 6000 rpm, from a 3 wt% water dispersion to form a 40 nm-thick layer. PEDOT/PSS was subsequently annealed at 120°C under vacuum for 40 minutes. This layer improves hole injection from the ITO to the HOMO level of the organic material and increases the performances and the lifetime of the device.⁵ The evaporation of the different organic layers was performed under vacuum (ca. 10⁻⁶ mbar) in a Boc Edwards Auto 306. The layer thickness was monitored *in situ* by a piezoelectric quartz balance during the evaporation. Lithium Fluorine-Aluminium cathodes were finally evaporated through a shadow mask by evaporation under vacuum of 0.8 nm of LiF followed by 75 nm of Aluminium or calcium cathodes were evaporated through a shadow mask by evaporation under vacuum of 200 nm of calcium. The OLEDs were then stored and characterized under inert atmosphere in a nitrogen glove box ([O₂] and [H₂O] < 1 ppm). Contacts on ITO and LiF/Al or Ca were taken using a prober (Karl Suss PM5). Current-voltage-luminance (I-V-L) curves were recorded using a Keithley 4200 SCS. Light emission was collected using a calibrated photodiode. Electroluminescence spectra were measured with a CCD spectrometer (Ocean Optics HR 2000).

2. Chapter 2

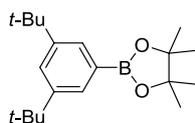
2.1 Synthesis

2,7-diiodo-9-fluorenone 5



9-fluorenone (20.00 g, 111.0 mmol) was dissolved in a mixture of acetic acid/hydrochloric acid (37%) (150 mL/ 30 mL) at 65°C under an argon atmosphere. N-iodosuccinimide (54.94 g, 244.2 mmol) was added dropwise and the mixture was stirred for 45 minutes at 65°C. The solution was poured into 10% aqueous NaOH at 0°C and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄) and the solvent was removed *in vacuo*. After recrystallization from ethanol, the *title compound* 5 (39.00 g, 83%) was obtained as a yellow solid. Mp (ethanol) 209°C (lit. 208°C); NMR ¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ 7.95 (2H, sd, *J*=1.5 Hz, ArH), 7.83 (2H, dd, *J*=7.8 Hz, *J*=1.5 Hz, ArH), 7.25 (2H, d, *J*=7.8 Hz, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ 190.9 (CO), 143.4 (CH), 143.0 (C), 134.8 (C), 133.5 (CH), 122.1 (CH), 94.4 (C); HRMS (ESI⁺) : (Found : [M+Na]⁺, 454.8406; C₁₃H₆OI₂Na required 454.8406); IR (KBr, cm⁻¹) ν = 3059, 2920, 2853, 1717 (C=O), 1587, 1444, 1412.

(3,5-di-*tert*-butyl)phenylboronic acid pinacol ester

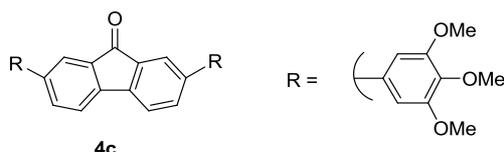


1-Bromo-3,5-di-*tert*-butylbenzene (2.00 g, 7.43 mmol) was dissolved in dry and degassed THF (30 mL) under an argon atmosphere. The mixture was cooled to -78°C and stirred at this temperature for 10 min. A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 5.11 mL, 8.17 mmol) was added dropwise in 6 min. The resulting yellow solution was stirred for a further 25 min and 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.82 mL, 8.92 mmol) was added dropwise in 10 min. The reaction was allowed to stir overnight (from -70°C to room temperature) and the resulting mixture was poured into water (50 mL) and extracted with diethyl ether. The combined extracts were washed with brine, dried (MgSO_4) and the solvent was removed *in vacuo*. After recrystallization from hexane the *title compound* (1.88 g, 80%) was obtained as colorless needles. Mp (hexane) 179°C ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ 7.70 (2H, sd, $J=2.0$ Hz, ArH), 7.57 (1H, st, $J=2.0$ Hz, ArH), 1.37 (18H, s, Me), 1.36 (12H, s, Me); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ 149.8 (C), 128.8 (CH), 125.5 (CH), 83.5 (C), 34.8 (C), 31.5 (Me), 24.9 (Me) The C-B is not observed; HRMS (ESI^+): (Found: $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 339.2466; $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{O}_2^{11}\text{BNa}$ required 339.2467); IR (ATR, cm^{-1}) ν = 2962, 2931, 2867, 1595, 1355 (B-O), 1139 (C-O).

General procedure for the Suzuki cross-coupling reaction

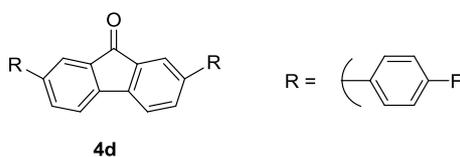
2,7-diiodofluorenone **5** (1.27 g, 2.95 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium⁰ (0.14 g, 0.12 mmol) were dissolved in toluene (25 mL) under an argon atmosphere. The boronic acid (6.50 mmol) was added, followed by sodium carbonate (0.78 g, 7.38 mmol) dissolved in water (8 mL). The resulting mixture was degassed, stirred overnight at 110°C and, after cooling, poured into a saturated ammonium chloride solution (100 mL). Ethyl acetate (50 mL) was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined extracts were dried (MgSO_4), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel (see details below for each compound) to give the desired 2,7-diaryl-9-fluorenone.

2,7-di(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-9H-fluoren-9-one **4c**



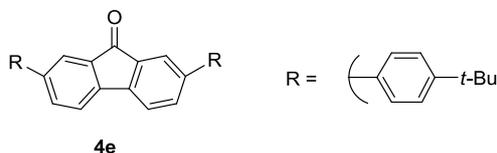
According to the general procedure the *title compound 4c* (1.21 g, 80 %) was obtained from 3,4,5-Trimethoxyphenylboronic acid (1.38 g) as a red solid after column chromatography on silica gel, eluting with ethyl acetate – dichloromethane – light petroleum (5:3:2). Mp (hexane) 194°C ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ 7.82 (2H, s, ArH), 7.69 (2H, d, *J*=7.8 Hz, ArH), 7.52 (2H, d, *J*=7.8 Hz, ArH), 6.72 (4H, s, ArH), 3.89 (12H, s, Me), 3.85 (6H, s, Me) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ 193.9 (CO), 153.6 (C), 143.0 (C), 142.3 (C), 138.2 (C), 135.6 (C), 135.1 (C), 133.3 (C), 122.9 (CH), 120.7 (CH), 104.0 (CH), 61.0 (Me), 56.3 (Me); HRMS (EI) : (Found : M⁺, 512.1856; C₃₁H₂₈O₇ required 512.1835); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 2956, 2933, 2831, 1708 (C=O), 1586, 1512, 1462, 1121 (C-O).

2,7-di(4-fluorophenyl)-9H-fluoren-9-one 4d



According to the general procedure the *title compound 4d* (1.01 g, 93 %) was obtained from 4-fluorophenylboronic acid (0.91 g) as a yellow solid after column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (2:8). Mp (hexane) 237°C ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ 7.86 (2H, sd, *J* = 1.5, ArH), 7.68 (2H, dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.5 Hz, ArH), 7.60-7.56 (6H, m, ArH), 7.20-7.00 (4H, m, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ 193.6 (CO), 162.8 (d, *J*_{CF} = 246 Hz, C), 143.0 (C), 141.3 (C), 135.9 (d, *J*_{CF} = 3 Hz, C), 135.2 (C), 133.2 (CH), 128.4 (d, *J*_{CF} = 8.3 Hz, CH), 122.1 (CH), 120.8 (CH), 115.9 (d, *J*_{CF} = 21.8 Hz, CH) ; ¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ -114 (2F, s); HRMS (ESI⁺) : (Found : [M+Na]⁺, 391.0905; C₂₅H₁₄OF₂Na required 391.0905); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 3048, 3030, 2997, 1712 (C=O), 1601, 1508, 1457.

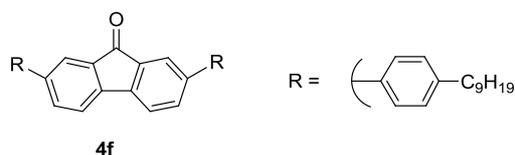
2,7-di(4-*tert*-butylphenyl)-9H-fluoren-9-one 4e



According to the general procedure the *title compound 4e* (1.22 g, 93 %) was obtained from 4-*tert*-butylphenylboronic acid (1.15 g) as an orange solid after column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (2:8). Mp (hexane) 283°C ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ 7.91 (2H, sd, *J* = 1.5 Hz, ArH), 7.72 (2H, dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.5 Hz, ArH), 7.59-7.54 (6H, m, ArH), 7.50-7.48 (4H, m, ArH), 1.38 (18H, s, Me); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ 193.9 (CO), 151.1 (C), 142.9 (C), 141.9 (C), 136.9 (C), 135.2 (C), 133.0 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 122.8 (CH), 120.6 (CH),

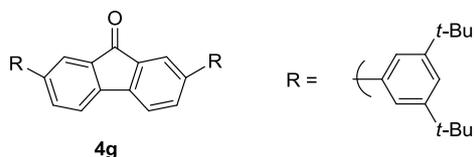
34.6 (CMe), 31.3 (Me); HRMS (EI) : (Found : M^+ , 444.2553; $C_{33}H_{32}O$ required 444.2443); IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 2957, 2922, 2863, 1715 (C=O), 1601, 1465, 1435$.

2,7-di(4-nonylphenyl)-9H-fluoren-9-one **4f**



According to the general procedure the *title compound* **4f** (1.51 g, 90 %) was obtained from 4-nonylphenylboronic acid (1.62 g) as an orange solid after column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (1:9 to 2:8). Mp (hexane) 244°C ; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ 7.90 (2H, sd, $J = 1.5$ Hz, ArH), 7.70 (2H, dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.5$ Hz, ArH), 7.54 (6H, m, ArH), 7.27 (4H, d, $J = 8.1$ Hz, ArH), 2.66 (4H, t, $J = 7.8$ Hz, CH_2), 1.71-1.58 (4H, m, CH_2), 1.40-1.20 (24H, m, CH_2), 0.89 (6H, t, $J = 6.8$ Hz, Me) ; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, ppm) δ 193.9 (CO), 142.9 (C), 142.8 (C), 142.0 (C), 137.1 (C), 135.2 (C), 133.0 (CH), 129.0 (CH), 126.6 (CH), 122.8 (CH), 120.6 (CH), 35.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (Me); HRMS (ESI^+) : (Found : $[M+K]^+$, 623.3652; $C_{43}H_{52}OK$ required 623.3655; IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 2956, 2916, 2848, 1717 (C=O), 1602, 1522, 1467$.

2,7-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9H-fluoren-9-one **4g**

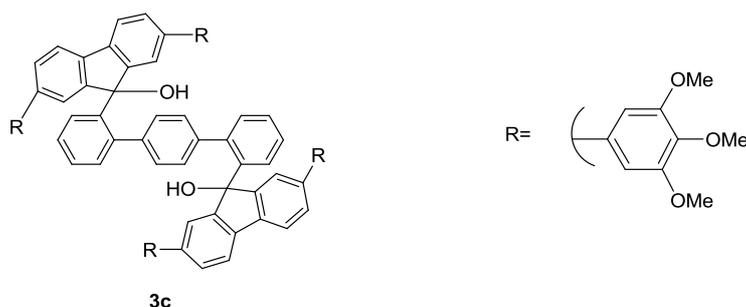


According to the general procedure the *title compound* **4g** (1.27 g, 77 %) was obtained from (3,5-di-*tert*-butyl)phenylboronic acid pinacol ester (2.06 g) as an orange solid after column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (2:8). Mp (hexane) 228°C ; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ 7.93 (2H, sd, $J = 1.5$ Hz, ArH), 7.74 (2H, dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, ArH), 7.61 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, ArH), 7.50-7.43 (6H, m, ArH), 1.41 (36H, s, Me); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, ppm) δ 194.2 (CO), 151.4 (C), 143.4 (C), 142.9 (C), 139.3 (C), 135.1 (C), 133.7 (CH), 123.3 (CH), 122.1 (CH), 121.3 (CH), 120.6 (CH), 35.0 (CMe), 31.5 (Me); HRMS (ESI^+) : (Found : $[M+Na]^+$, 579.3597; $C_{41}H_{48}ONa$ required 579.3598); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 3057, 2953, 2863, 1705 (C=O), 1596, 1477, 1361$.

General procedure for the diiodoterphenyl-fluorenone coupling reaction

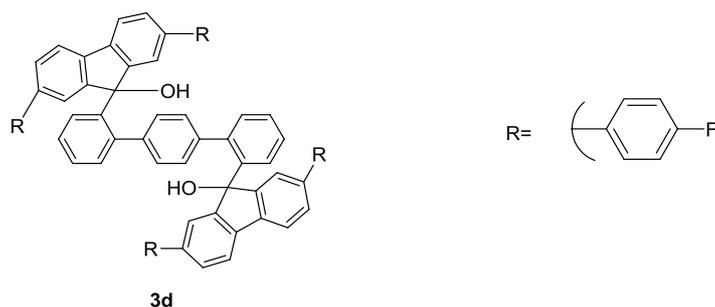
Diiodoterphenyl (2,2''-DITP)¹⁵ (0.59 g, 1.20 mmol) was dissolved in dry and degassed THF (40 mL) under an argon atmosphere. The mixture was cooled to -78°C and stirred at this temperature for 10 min. A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 3.10 mL, 4.90 mmol) was added dropwise in 4 min. The resulting yellow solution was stirred for a further 3.5 min and the fluorenone (2.70 mmol), dissolved in dry and degassed THF (40 mL), was added dropwise in 4 min via a canula. The reaction was allowed to stir overnight (from -70°C to room temperature) and the resulting mixture was poured into a saturated solution of ammonium chloride (50 mL) and extracted with dichloromethane and ethyl acetate. The combined extracts were dried (MgSO_4), the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (see details for each compound) to give the desired fluorenone.

9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-di(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol) **3c**



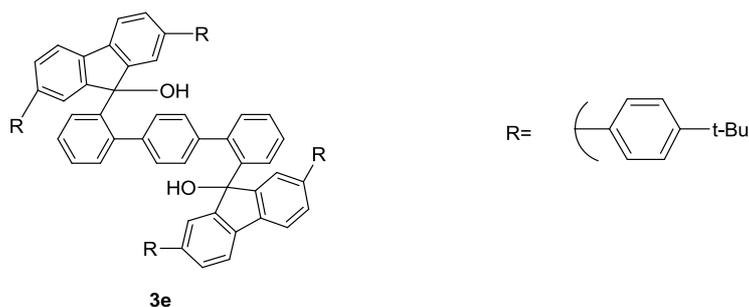
According to the general procedure the *title compound* **3c** (1.15 g, 42 %) was obtained from 9-fluorenone **4c** (1.38 g) as a pale pink solid after column chromatography on silica, eluting with 1. Ethyl acetate – light petroleum (4:6), 2. dichloromethane – ethyl acetate (2:8). Mp (hexane) 296°C ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ 8.52 (2H, br d, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.59 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, ArH), 7.44 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, ArH), 7.28-7.25 (8H, m, ArH), 7.16 (4H, d, $J = 7.8$ Hz, ArH), 6.94 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, ArH), 6.59 (8H, s, ArH), 5.39 (4H, br, ArH), 3.86 (12H, s, Me), 3.79 (24H, s, Me), 2.33 (2H, s, OH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ 153.4 (C), 151.2 (C), 141.1 (C), 139.6 (C), 138.8 (C), 137.8 (C), 137.2 (C), 136.7 (C), 131.0 (C), 127.6 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.5 (CH), 122.9 (CH), 121.2 (CH), 120.1 (CH), 104.1 (CH), 82.4 (C-OH), 60.9 (Me), 56.3 (Me); HRMS (ESI^+): (Found: $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1277.4647; $\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{O}_{14}\text{Na}$ required 1277.4663); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu =$ 3541 (OH), 3000, 2947, 2941, 2831, 1584, 1569, 1507, 1226 (C-O), 1112 (C-O).

9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-di(4-fluorophenyl)-9H-fluoren-9-ol) **3d**



According to the general procedure the *title compound* **3d** (0.51 g, 44 %) was obtained from 9-fluorenone **4d** (0.99 g) as a yellow solid after column chromatography on silica, eluting with 1. dichloromethane – light petroleum (1:1), 2. dichloromethane – light petroleum (1:1 to 7:3). Mp (hexane) 222°C ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, ppm) δ 8.48 (2H, br d, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.56 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.42 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.38-7.33 (8H, m, ArH), 7.26-7.21 (8H, m, ArH), 7.14 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, ArH), 7.03 (8H, t, $J = 8.5$ Hz, ArH), 6.88 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, ArH), 5.29 (4H, br, ArH), 2.28 (2H, s, OH) ; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ 162.4 (d, $J_{\text{CF}} = 245.4$ Hz, C), 151.4 (C), 141.0 (C), 140.1 (C), 139.6 (C), 138.8 (C), 137.0 (d, $J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, C), 136.9 (C), 130.9 (C), 128.4 (d, $J_{\text{CF}} = 8.0$ Hz, CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 123.0 (CH), 115.7 (d, $J_{\text{CF}} = 21.2$ Hz, CH), 82.2 (C-OH); HRMS (ESI^+): (Found : $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 989.2997; $\text{C}_{68}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{F}_4\text{Na}$ required 989.3019); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 3541$ (OH), 3045, 2928, 2835, 1601, 1512, 1465, 1223 (C-O).

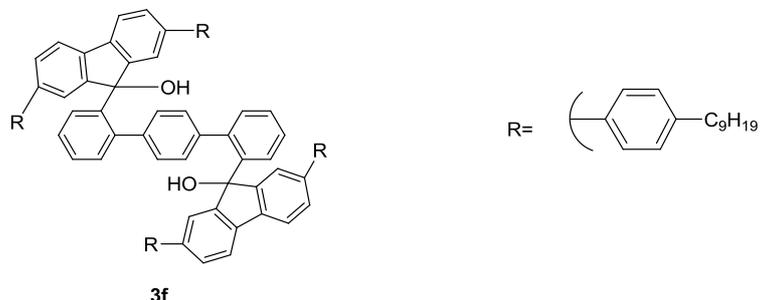
9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-di(4-*tert*-butylphenyl)-9H-fluoren-9-ol) **3e**



According to the general procedure the *title compound* **3e** (0.30 g, 22 %) was obtained from 9-fluorenone **4e** (1.20 g) as a colorless solid after column chromatography on silica, eluting with ethyl acetate – light petroleum (5:95). Mp (hexane) $>300^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ 8.45 (2H, br d, $J = 8.1$ Hz, ArH), 7.47 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.37-7.30 (12H, m, ArH), 7.25-7.22 (6H, m, ArH), 7.18 (8H, d, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.03 (4H, d, $J = 7.5$ Hz, ArH), 6.81 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, ArH), 5.19 (4H, br, ArH), 2.11 (2H, s, OH), 1.30 (36H, m, Me). HRMS (ESI^+): (Found: $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1141.5894; $\text{C}_{84}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{Na}$ required

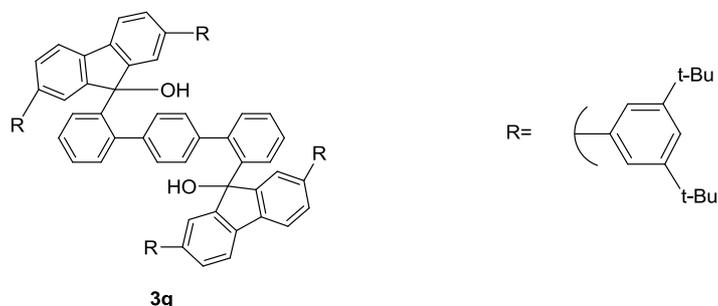
1141.5890; IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3546 (OH), 3042, 3025, 2962, 2884, 2863, 1652, 1465, 1368, 1243 (C-O). No ^{13}C has been recorded due to the very low solubility of **3e**.

9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-di(4-nonylphenyl)-9H-fluoren-9-ol) **3f**



According to the general procedure the *title compound* **3f** (0.69 g, 41 %) was obtained from 9-fluorenone **4f** (1.57 g) as a colorless solid after column chromatography on silica, eluting with dichloromethane – light petroleum (6:4). Mp (hexane) 177°C ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ 8.47 (2H, br d, J = 8.4 Hz, ArH), 7.54 (2H, t, J = 7.8 Hz, ArH), 7.40 (2H, td, J = 7.5 Hz, J = 1.2 Hz, ArH), 7.33 (8H, d, J = 8.1 Hz, ArH), 7.29-7.22 (8H, m, ArH), 7.15 (8H, d, J = 8.1 Hz, ArH), 7.09 (4H, d, J = 7.8 Hz, ArH), 6.87 (2H, dd, J = 7.5 Hz, J = 1.2 Hz, ArH), 5.27 (4H, br, ArH), 2.62 (8H, t, J = 7.8 Hz, CH_2), 2.29 (2H, s, OH), 1.70-1.57 (8H, m, CH_2), 1.45-1.20 (48H, m, CH_2), 0.88 (12H, t, J = 6.8 Hz, Me) ; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ 151.2 (C), 142.0 (C), 141.2 (C), 141.0 (C), 139.8 (C), 138.7 (C), 138.5 (C), 136.8 (CH), 130.9 (CH), 128.7 (CH), 127.5 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.81 (CH), 126.75 (CH), 126.2 (CH), 123.1 (CH), 120.0 (CH), 82.3 (C-OH), 35.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.60 (CH_2), 29.57 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.36 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (Me); HRMS (ESI^+) : (Found : $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1421.9024; $\text{C}_{104}\text{H}_{118}\text{O}_2\text{Na}$ required 1421.9024; IR (ATR, cm^{-1}) ν = 3536 (OH), 3058, 3022, 2963, 2919, 2849, 1601, 1587, 1514, 1465, 1241 (C-O).

9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9H-fluoren-9-ol) **3g**



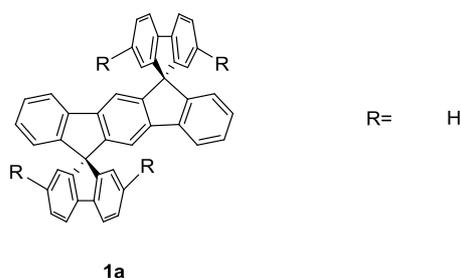
According to the general procedure the *title compound* **3g** (0.60 g, 37 %) was obtained from the fluorenone **4g** (1.50 g) as a colorless solid after column chromatography on silica, eluting with ethyl

acetate – light petroleum (0.5:95). Mp (hexane) >300°C ; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, ppm) δ 8.48 (2H, br, ArH), 7.55 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.41 (2H, td, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.9$ Hz, ArH), 7.37 -7.21 (24H, m, ArH), 6.96 (2H, dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.9$ Hz, ArH), 5.65 (4H, br, ArH), 2.49 (2H, s, OH), 1.27 (72H, s, Me); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, ppm) δ 151.4 (C), 151.3 (C), 142.4 (C), 141.2 (C), 140.7 (C), 140.0 (C), 139.6 (C), 139.1 (C), 131.5 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.0 (CH), 123.8 (CH), 121.7 (CH), 121.6 (CH), 120.4 (CH), 118.4 (CH), 83.1 (C-OH), 35.1 (CMe), 31.6 (Me); HRMS (ESI $^+$): (Found: $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1365.8408; $\text{C}_{100}\text{H}_{110}\text{O}_2\text{Na}$ required 1365.8408; IR (ATR, cm^{-1}) $\nu =$ 3543 (OH), 3060, 3027, 2950, 2924, 2857, 1595, 1468, 1360, 1245 (C-O).

General procedure for the cyclization reaction

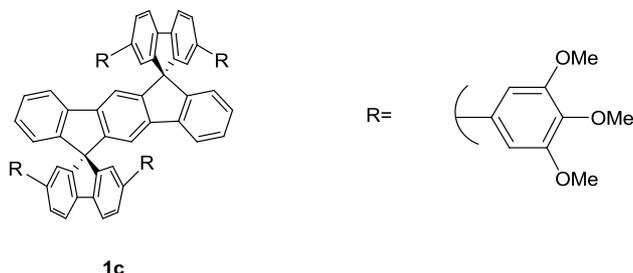
Difluorenol **3a-g** (10 mg) was dissolved in a chosen solvent (10 ml) and stirred 10 minutes at the desired reaction temperature before $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$ (5 μL) was added to the reaction mixture. The reaction mixture was allowed to stir for one hour at the desired temperature. The solvent was removed under reduced pressure and the residue analyzed by ^1H NMR.

Dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1-*a*]fluorene-12',9''-fluorene] **1a**



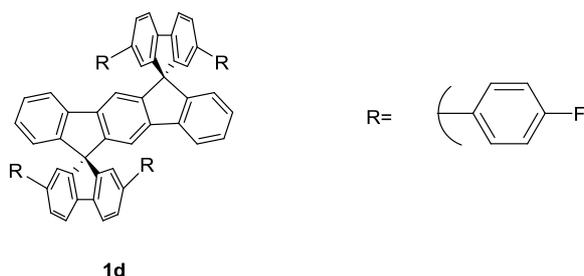
According to the general procedure, different ratios of **1a/2a** were obtained from the corresponding difluorenol **3a**. After evaporation to dryness, both isomers were separated by preparative chromatography, eluting with light petroleum – ethyl acetate (9:1) and washed with hexane. The *title compound* **1a** was obtained as a colourless solid. (Found: M^+ , 554.2032. $\text{C}_{44}\text{H}_{26}$ requires 554.2035); δ_{H} (300 MHz; CD_2Cl_2) 8.09 (2H, s, ArH), 7.80 (2H, d, J 7.6, ArH), 7.27 (4H, d, J 7.6, ArH), 7.21 (2H, td, J 7.6, J 0.9, ArH), 7.03 (4H, td, J 7.6, J 0.9, ArH), 6.84 (2H, td, J 7.6, J 0.9, ArH), 6.60 (4H, td, J 7.5, J 0.9, ArH), 6.16 (4H, d, J 7.6, ArH), 5.98 (2H, d, J 7.6, ArH); λ_{max} (THF)/nm 339, 323, 311, 295.

2,2'',7,7''-Tetrakis(3,4,5-trimethoxyphenyl)dispiro[fluorene-9,6'-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-fluorene] 1c



According to the general procedure, different ratios of **1c/2c** were obtained from the corresponding difluorenol **3c**. After evaporation to dryness, both isomers were separated by column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – ethyl acetate (8:2) and precipitated with a mixture of dichloromethane - hexane. The *title compound* **1c** was obtained as a colourless solid. Mp >300°C; (Found: C, 78.28; H, 5.55; C₈₀H₆₆O₁₂ requires C, 78.80 ; H, 5.46 %) (Found: MH⁺, 1219.4653. C₈₀H₆₆O₁₂ + H requires 1219.4632); δ_H (300 MHz; CD₂Cl₂) 8.02 (4H, d, *J* 7.9, ArH), 7.65 (4H, dd, *J* 7.9 *J* 1.5, ArH), 7.60 (2H, d, *J* 7.5, ArH), 7.26 (2H, s, ArH), 7.26 (2H, t, *J* 7.5, ArH), 7.08 (2H, t, *J* 7.5, ArH), 6.92 (4H, s, ArH), 6.76 (2H, d, *J* 7.5, ArH), 6.57 (8H, s, ArH), 3.72 (12H, s, Me), 3.68 (24H, s, Me); δ_C (75 MHz; CD₂Cl₂) 153.8 (C), 150.3 (C), 149.2 (C), 149.1 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 141.5 (C), 141.1 (C), 138.3 (C), 137.0 (C), 128.1 (2CH), 127.5 (CH), 124.3 (CH), 122.8 (CH), 120.8 (CH), 120.4 (CH), 116.1 (CH), 104.9 (CH), 66.4 (C_{spiro}), 60.8 (Me), 56.4 (Me); λ_{max} (THF)/nm 345, 337, 331, 314.

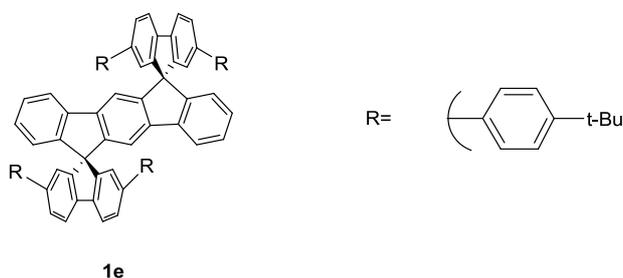
2,2'',7,7''-Tetrakis(4-fluorophenyl)dispiro[fluorene-9,6'-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-fluorene] 1d



According to the general procedure, different ratios of **1d/2d** were obtained from the corresponding difluorenol **3d**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with hot acetonitrile and filtered (**2d** is soluble in acetonitrile and **1d** is poorly soluble in acetonitrile). The recovered solid was taken up again with hot acetonitrile and filtered (3 times). The recovered solid was finally purified by column chromatography on silica gel, eluting with ethyl acetate - light petroleum (2:8). The *title compound* **1d** was obtained as a colourless solid (yield: 30%). Mp >300°C; (Found: MK⁺,

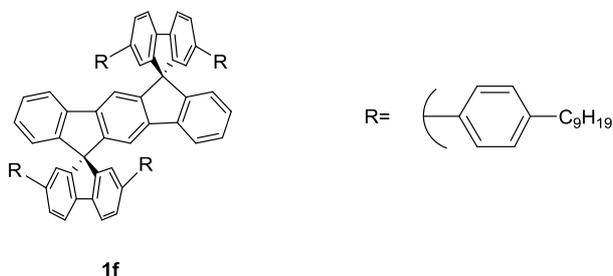
969.2525. $C_{68}H_{38}F_4 + K$ requires 969.2547); δ_H (300 MHz; $CDCl_3$) 7.98 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.64 (4H, dd, J 7.8 J 1.5, ArH), 7.58 (2H, d, J 7.5, ArH), 7.41-7.35 (8H, m, ArH), 7.24 (2H, s, ArH), 7.24 (2H, t, J 7.5, ArH), 7.04 (2H, t, J 7.5, ArH), 6.99-6.91 (12H, m, ArH), 6.77 (2H, d, J 7.5, ArH); δ_C (75 MHz; $CDCl_3$) 162.4 (d, J_{CF} 245.3, C), 150.0 (C), 148.8 (C), 148.7 (C), 141.9 (C), 141.5 (C), 140.6 (C), 140.0 (C), 136.8 (d, J_{CF} 3.4, C), 128.5 (d, J_{CF} 8.0, CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 124.0 (CH), 122.5 (CH), 120.5 (CH), 120.1 (CH), 115.9 (CH), 115.5 (d, J_{CF} 21.3, CH), 65.9 (C_{spiro}); δ_F (282 MHz; $CDCl_3$) -115.5 (4F, s); λ_{max} (THF)/nm 345, 336, 329, 313.

2,2'',7,7''-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)dispiro[fluorene-9,6'-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-fluorene] 1e



According to the general procedure, different ratios of **1e/2e** were obtained from the corresponding difluorenol **3e**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with dichloromethane and filtered (**2e** is soluble in dichloromethane and **1e** is poorly soluble in dichloromethane). The *title compound 1e* was obtained as a colourless solid (yield: 25%). Mp >300°C; (Found: M^+ , 1082.5776. $C_{84}H_{74}$ requires 1082.5791); δ_H (300 MHz; $CDCl_3$) 7.97 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.68 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.54 (2H, d, J 7.5, ArH), 7.39 (8H, d, J 8.1, ArH), 7.31 (8H, d, J 8.1, ArH), 7.24 (2H, s, ArH), 7.21 (2H, t, J 7.5, ArH), 7.01 (2H, t, J 7.5, ArH), 6.99 (4H, s, ArH), 6.75 (2H, d, J 7.5, ArH), 1.26 (36H, s, Me); λ_{max} (THF)/nm 345, 337, 331, 314.

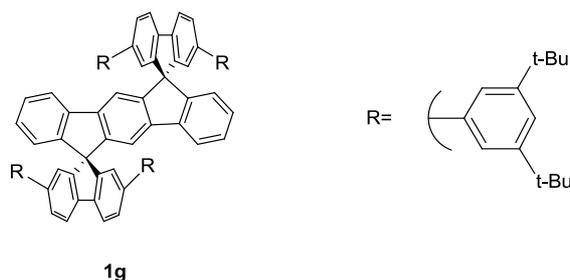
2,2'',7,7''-Tetrakis(4-nonylphenyl)dispiro[fluorene-9,6'-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-fluorene] 1f



According to the general procedure, different ratios of **1f/2f** were obtained from the corresponding difluorenol **3f**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with hot acetonitrile

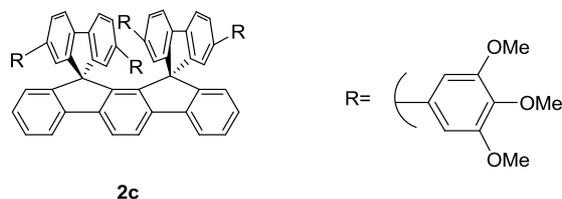
and filtered (**2f** is soluble in acetonitrile and **1f** is poorly soluble in acetonitrile). The recovered solid was taken up again with hot acetonitrile and filtered (3 times). The recovered solid was finally purified by column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane - light petroleum (2:8). The *title compound 1f* was obtained as a slightly yellow solid (yield: 30%). Mp 250°C; (Found: M^+ , 1362.8890. $C_{104}H_{114}$ requires 1362.8921); δ_H (300 MHz; CD_2Cl_2) 8.01 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.70 (4H, dd, J 7.8 J 1.5, ArH), 7.58 (2H, d, J 7.5, ArH), 7.36 (8H, d, J 8.1, ArH), 7.32 (2H, s, ArH), 7.22 (2H, t, J 7.5, ArH), 7.11 (8H, d, J 8.1, ArH), 7.03 (4H, s, ArH), 7.03 (2H, t, J 7.5, ArH), 6.73 (2H, d, J 7.5, ArH), 2.57 (8H, t, J 7.5, CH_2), 1.66-1.50 (8H, m, CH_2), 1.45-1.20 (48H, m, CH_2), 0.87 (12H, t, J 6.8, Me); δ_C (75 MHz; CD_2Cl_2) 150.3 (C), 149.4 (C), 149.3 (C), 142.6 (C), 142.4 (C), 142.0 (C), 141.1 (C), 140.9 (C), 138.4 (C), 129.1 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 124.1 (CH), 122.8 (CH), 120.8 (CH), 120.5 (CH), 120.4 (CH), 116.2 (CH), 66.2 (C_{spiro}), 35.9 (CH_2), 32.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 30.0 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 23.1 (CH_2), 14.3 (Me); λ_{max} (THF)/nm 345, 337, 331, 314.

2,2'',7,7''-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)dispiro[fluorene-9,6'-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-fluorene] 1g



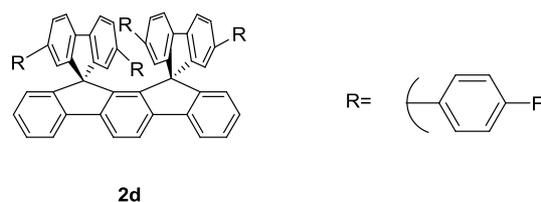
According to the general procedure, different ratios of **1g/2g** were obtained from the corresponding difluoreneol **3g**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with dichloromethane (**2g** is soluble in dichloromethane, **1g** is poorly soluble in dichloromethane) and filtered to obtain the *title compound 1g* (13 mg, 13 %) as a colorless solid. Mp (hexane) >300°C; 1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, ppm) δ 8.00 (4H, d, J = 7.8 Hz, ArH), 7.64-7.60 (6H, m, ArH), 7.30-7.25 (6H, m, ArH), 7.24 (2H, s, ArH), 7.14 (8H, d, J = 1.8 Hz, ArH), 7.09 (2H, t, J = 7.5 Hz, ArH), 6.90 (4H, d, J = 1.8 Hz, ArH), 6.80 (2H, d, J = 7.8 Hz, ArH), 1.18 (72H, s, Me). No ^{13}C has been recorded due to the very low solubility of **1g**. HRMS (ESI $^+$): (Found : M^+ ,1306.8292; $C_{100}H_{106}$ required 1306.8295); IR (ATR, cm^{-1}) ν = 2962, 2903, 2866, 1595, 1475, 1362, 1247.

2,2'',7,7''-Tetrakis(3,4,5-trimethoxyphenyl)dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1- α]fluorene-12',9''-fluorene] 2c



According to the general procedure, different ratios of **1c/2c** were obtained from the corresponding difluorenol **3c**. After evaporation to dryness, both isomers were separated by column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – ethyl acetate (8:2) and precipitated with dichloromethane - hexane. The *title compound* **2c** was obtained as a colourless solid. Mp >300°C; (Found: C, 78.18; H, 5.50; C₈₀H₆₆O₁₂ requires C, 78.80 ; H, 5.46 %) ; (Found: MH⁺, 1219.4618. C₈₀H₆₆O₁₂ + H requires 1219.4632); δ_{H} (300 MHz; CD₂Cl₂) 8.15 (2H, s, ArH), 7.83 (2H, d, *J* 7.5, ArH), 7.50 (4H, d, *J* 7.9, ArH), 7.26 (4H, dd, *J* 7.5 *J* 1.5, ArH), 7.22 (2H, t, *J* 7.9, ArH), 6.86 (2H, t, *J* 7.9, ArH), 6.47 (4H, s, ArH), 6.19 (8H, s, ArH), 6.02 (2H, d, *J* 7.5, ArH), 3.64 (12H, s, Me), 3.61 (24H, s, Me); δ_{C} (75 MHz; CD₂Cl₂) 153.3 (C), 151.4 (C), 147.5 (C), 144.3 (C), 143.7 (C), 140.6 (C), 140.4 (C), 140.2 (C), 137.8 (C), 136.6 (C), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.1 (CH), 129.9 (CH), 122.2 (CH), 120.7 (2CH), 119.8 (CH), 104.7 (CH), 66.7 (C_{spiro}), 60.6 (Me), 56.2 (Me); λ_{max} (THF)/nm 341, 328, 314.

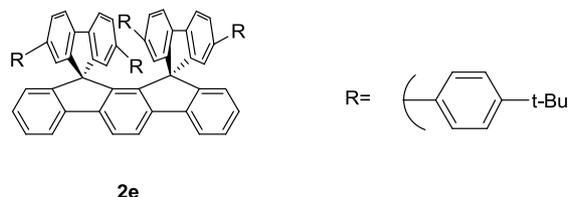
2,2'',7,7''-Tetrakis(4-fluorophenyl)dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1- α]fluorene-12',9''-fluorene] 2d



According to the general procedure, different ratios of **1d/2d** were obtained from the corresponding difluorenol **3d**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with hot acetonitrile and filtered (**2d** is soluble in acetonitrile and **1d** is poorly soluble in acetonitrile). The filtrate was evaporated in vacuo and purified by column chromatography on silica gel, eluting with ethyl acetate - light petroleum (2:8). The *title compound* **2d** was obtained as a colourless solid (yield: 30%). Mp >300°C; (Found: M⁺, 930.2905. C₆₈H₃₈F₄ requires 930.2910); δ_{H} (300 MHz; CDCl₃) 8.11 (2H, s, ArH), 7.81 (2H, d, *J* 7.8, ArH), 7.38 (4H, d, *J* 7.8, ArH), 7.22 (2H, td, *J* 7.5 *J* 0.9, ArH), 7.16 (4H, dd, *J* 8.1 *J* 1.8, ArH), 6.94 (8H, m, ArH), 6.85 (2H, td, *J* 7.5 *J* 1.2, ArH), 6.75 (8H, m, ArH), 6.42 (4H, sd, *J* 1.5, ArH), 6.09 (2H, d, *J* 7.5, ArH); δ_{C} (75 MHz; CDCl₃) 162.0 (d, *J*_{CF} 246.3, C), 150.7 (C), 147.4 (C), 143.6 (C), 143.3 (C),

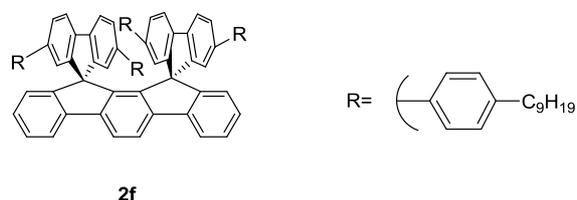
140.0 (C), 138.8 (C), 138.4 (C), 136.3 (d, J_{CF} 3.2, C), 128.2 (d, J_{CF} 8.0, CH), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 126.2 (CH), 122.8 (CH), 121.4 (CH), 120.4 (CH), 120.1 (CH), 119.5 (CH), 114.9 (d, J_{CF} 21.3, CH), 66.2 (C_{spiro}); δ_F (282 MHz; $CDCl_3$) -116.4 (4F, s); λ_{max} (THF)/nm 340, 323, 308.

2,2'',7,7''-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1-*a*]fluorene-12',9''-fluorene] 2e



According to the general procedure, different ratios of **1e/2e** were obtained from the corresponding difluorenol **3e**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with dichloromethane and filtered (**2e** is soluble in dichloromethane and **1e** is not soluble in dichloromethane). The filtrate was evaporated in vacuo and purified by column chromatography on silica gel, eluting with 1. ethyl acetate - light petroleum (1:9), 2. dichloromethane - light petroleum (3:7). The *title compound 2e* was obtained as a colourless solid (yield: 40%). Mp >300°C; (Found: MH^+ , 1083.5864. $C_{84}H_{74} + H$ requires 1083.5869); δ_H (300 MHz; CD_2Cl_2) 8.11 (2H, s, ArH), 7.82 (2H, d, J 7.8, ArH), 7.39 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.28-7.16 (6H, m, ArH), 7.12 (8H, d, J 8.4, ArH), 6.96 (8H, d, J 8.4, ArH), 6.85 (2H, t, J 7.5, ArH), 6.46 (4H, sd, J 1.5, ArH), 6.07 (2H, d, J 7.5, ArH), 1.24 (36H, s, Me); δ_C (75 MHz; CD_2Cl_2) 151.4 (C), 150.0 (C), 147.7 (C), 143.9 (C), 143.8 (C), 140.50 (C), 140.49 (C), 139.6 (C), 137.9 (C), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 122.8 (CH), 121.5 (CH), 120.6 (CH), 120.5 (CH), 119.9 (CH), 66.6 (C_{spiro}), 34.6 (C_{Me}), 31.4 (Me); λ_{max} (THF)/nm 340, 323, 310.

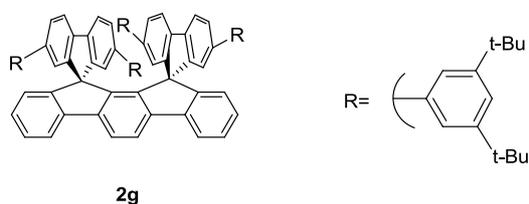
2,2'',7,7''-Tetrakis(4-nonylphenyl)dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1-*a*]fluorene-12',9''-fluorene] 2f



According to the general procedure, different ratios of **1f/2f** were obtained from the corresponding difluorenol **3f**. After evaporation to dryness, the crude mixture was taken up with hot acetonitrile and filtered (**2f** is soluble in acetonitrile and **1f** is poorly soluble in acetonitrile). The filtrate was evaporated in vacuo and purified by column chromatography on silica gel, eluting with 1. dichloromethane - light petroleum (2:8), 2. ethyl acetate - light petroleum (2:98). The *title*

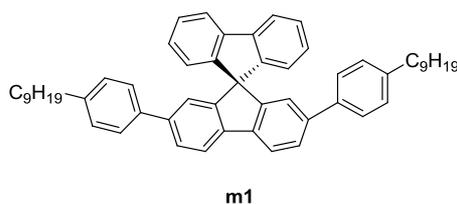
compound 2f was obtained as a slightly yellow solid (yield: 18%). Mp 125°C; (Found: M^+ , 1362.8954. $C_{104}H_{114}$ requires 1362.8921); δ_H (300 MHz; $CDCl_3$) 8.07 (2H, s, ArH), 7.79 (2H, d, J 7.5, ArH), 7.34 (4H, d, J 8.1, ArH), 7.19 (2H, td, J 7.5 J 1.2, ArH), 7.17 (4H, dd, J 8.1 J 1.8, ArH), 6.92-6.84 (16H, m, ArH), 6.82 (2H, td, J 7.5 J 1.2, ArH), 6.45 (4H, sd, J 1.5, ArH), 6.11 (2H, d, J 7.5, ArH), 2.50 (8H, t, J 7.2, CH_2), 1.60-1.46 (8H, m, CH_2), 1.38-1.20 (48H, m, CH_2), 0.87 (12H, t, J 6.8, Me); δ_C (75 MHz; $CDCl_3$) 151.0 (C), 147.2 (C), 143.7 (C), 143.4 (C), 141.2 (C), 140.0 (C), 139.9 (C), 139.3 (C), 137.8 (C), 128.1 (CH), 127.7 (CH), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 126.0 (CH), 122.8 (CH), 121.3 (CH), 120.1 (CH), 119.9 (CH), 119.3 (CH), 66.2 (C_{spiro}), 35.5 (CH_2), 31.9 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (Me); λ_{max} (THF)/nm 340, 324, 310.

2,2'',7,7''-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1-*a*]fluorene-12',9''-fluorene] 2g



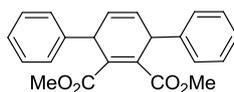
According to the general procedure in every solvent except dichlorobenzene, **2g** was obtained from the corresponding difluoreneol **3g**. After evaporation to dryness, the crude mixture was purified by column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (2:8) and precipitated with dichloromethane – hexane. The *title compound 2g* was obtained as a colourless solid. Mp >300°C; (Found: M^+ , 1306.8293. $C_{100}H_{106}$ requires 1306.8295); δ_H (300 MHz; CD_2Cl_2) 8.15 (2H, s, ArH), 7.84 (2H, d, J 7.5, ArH), 7.47 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.21 (2H, t, J 7.5, ArH), 7.18 (4H, d, J 7.8, ArH), 7.12 (4H, s, ArH), 6.86 (2H, t, J 7.5, ArH), 6.82 (8H, s, ArH), 6.38 (4H, s, ArH), 6.10 (2H, d, J 7.5, ArH), 1.11 (72H, s, Me); δ_C (75 MHz; CD_2Cl_2) 151.7 (C), 150.6 (C), 147.6 (C), 144.0 (C), 143.9 (C), 141.7 (C), 140.7 (C), 140.54 (C), 140.52 (C), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 122.7 (CH), 122.4 (CH), 121.5 (CH), 121.4 (CH), 120.7 (CH), 120.5 (CH), 119.9 (CH), 66.9 (C_{spiro}), 34.8 (C_{Me}), 31.5 (Me); λ_{max} (THF)/nm 342, 324, 310.

Model compound m1



2-Bromobiphenyl (42 mg, 0.18 mmol) was dissolved in dry and degassed THF (10 mL) under an argon atmosphere. The mixture was cooled to -78°C and stirred at this temperature for 10 min. A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 113 μL , 0.18 mmol) was added dropwise in 4 min. The resulting yellow solution was stirred for a further 35 min and the fluorenone **4f** (70 mg, 0.12 mmol), dissolved in dry and degassed THF (20 mL), was added dropwise in 4 min via a canula. The reaction was allowed to stir overnight (from -70°C to room temperature) and the resulting mixture was poured into a saturated solution of ammonium chloride (10 mL) and extracted with dichloromethane and ethyl acetate. The combined extracts were dried (MgSO_4) and the solvent was removed *in vacuo*. The crude mixture was dissolved in dichloromethane (30 mL) and stirred for 15 min at reflux. Boron trifluoride etherate (48% BF_3) (30 μL) was added and the resulting mixture was stirred for one hour at reflux. The crude mixture was evaporated to dryness and purified by column chromatography on silica gel, eluting with dichloromethane – light petroleum (1:9) to afford the *title compound m1* (12 mg, 14%) as a slightly yellow solid. Mp (hexane) $>300^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ 7.90 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, ArH), 7.86 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, ArH), 7.61 (2H, dd, $J = 7.9$ Hz, 1.7 Hz, ArH), 7.41 – 7.31 (6H, m, ArH), 7.15 – 7.07 (6H, m, ArH), 6.91 (2H, d, $J = 1.2$ Hz, ArH), 6.82 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, ArH), 2.56 (4H, t, $J = 7.8$ Hz, CH_2), 1.62-1.51 (4H, m, CH_2), 1.34-1.20 (24H, m, CH_2), 0.86 (6H, t, $J = 6.6$ Hz, Me); HRMS (ESI^+): (Found : M^+ , 720.4693; $\text{C}_{55}\text{H}_{60}$ required 720.4695); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 2961, 2930, 2868, 1587, 1355, 1305$.

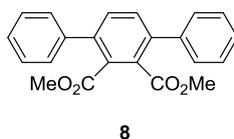
Dimethyl 3,6-diphenylcyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarboxylate **9**



9

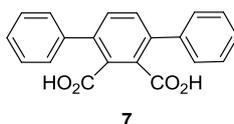
1,4 diphenyl-1,3 butadiene (12.5 g, 60.7 mmol) was dissolved in dry toluene (60 mL) under an argon atmosphere. Dimethyl but-2-ynedioate (8.2 mL, 66.7 mmol) was then added and the solution was stirred at reflux for 20 h. After evaporation to dryness, the crude yellow solid was washed with (i) 2-propanol and (ii) hexane. The *title compound 9* was obtained as a colorless solid (18.0 g, 85 %). M.p. (hexane) 95°C (lit. 98°C);¹⁶ $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40\text{--}7.26$ (m, 10H; ArH), 5.79 (s, 2H; CH=), 4.48 (s, 2H; CH), 3.56 ppm (s, 6H; Me); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.9$ ($\underline{\text{C}}\text{OOMe}$), 141.2 (C), 135.6 (C), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 126.0 (CH), 52.0 (Me), 44.0 ppm (CH).

Dimethyl 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-dicarboxylate **8**



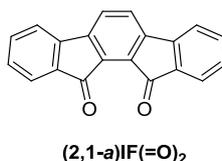
Dimethyl 3,6-diphenylcyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarboxylate **9** (10.0 g, 28.7 mmol) and palladium on carbon (5% Pd, 3.0 g, 33.8 mmol) were dissolved in dry toluene (100 mL) under an argon atmosphere and the solution was stirred at reflux for 21 h. The hot mixture was filtered on Celite[®]545 and washed with hot toluene. After evaporation to dryness, the solid was washed with hexane. The *title compound* **8** was obtained as a colourless solid (9.1 g, 91 %). M.p. (hexane) 161°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ=7.54 (s, 2H; ArH), 7.46-7.35 (m, 10H; ArH), 3.60 ppm (s, 6H; Me); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ=168.9 (C=O), 140.2 (C), 140.1 (C), 132.4 (C), 132.1 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 52.7 ppm (Me); IR ν=1741 (C=O), 1719 (C=O), 1437, 1311, 1231, 1157, 1070 cm⁻¹.

1,1':4',1''-Terphenyl-2',3'-dicarboxylic acid **7**



Dimethyl 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-dicarboxylate **8** (1.4 g, 4.0 mmol) was dissolved in a mixture of ethanol (200 mL) and water (15 mL). Sodium hydroxyde (6.5 g, 16.0 mmol) was added and the solution was stirred at 90°C for 16 h. After cooling to room temperature, water (50 mL) was added, and concentrated HCl was added until pH 1. A colourless precipitate was obtained, filtered off and washed several times with water. The *title compound* **7** was obtained as a colourless solid (1.22 g, 95 %). M.p. (hexane) >300°C; ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ=13.14 (br, 2H; OH), 7.52 (s, 2H; ArH), 7.50-7.39 ppm (m, 10H; ArH); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ=168.9 (C=O), 139.7 (C), 138.2 (C), 132.8 (C), 131.0 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.7 ppm (CH); IR ν=3371 (OH), 3231 (OH), 1743 (C=O), 1700 (C=O), 1452, 1418, 1214, 1186, 1157, 1068 cm⁻¹.

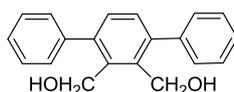
Indeno[2,1-a]fluorene-11,12-dione



Route 1: (2,1-a) IF (180 mg, 0.71 mmol) and chromium trioxide (495 mg, 4.95 mmol) were dissolved in acetic anhydride (60 mL) under an argon atmosphere. The solution was stirred for 20 h and poured into a solution of 10% HCl at 0°C and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), the solvent removed *in vacuo* and the residue purified by column chromatography on silica eluting with light petroleum – ethyl acetate (7:3). The *title compound* was obtained as an orange solid (150 mg, 75 %).

Route 2: Dimethyl 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-dicarboxylate **8** (200 mg, 0,577 mmol) or 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-dicarboxylic acid **7** (200 mg, 0,628 mmol) were added to a solution of concentrated H₂SO₄ (30 mL) at 140°C and stirred for 5 minutes. After cooling to room temperature the mixture was poured into water (300 mL) and extracted with (i) ethyl acetate and (ii) dichloromethane. The combined organic layers were dried (MgSO₄), the solvent was removed *in vacuo* and the residue purified by column chromatography on silica eluting with light petroleum – ethyl acetate (7:3). The *title compound* was obtained as an orange solid (19.5 mg, 12 % starting from **8** or 67.3 mg, 38 % starting from **7**). M.p. (hexane) 245°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ=7.68 (s, 2H; ArH), 7.68 (d, *J*=7.2 Hz, 2H; ArH), 7.60-7.50 (m, 4H; ArH), 7.36 ppm (td, *J*=7.5 Hz *J*=0.9 Hz, 2H; ArH); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ=190.8 (C=O), 145.6 (C), 144.0 (C), 135.2 (C), 134.0 (C), 132.6 (CH), 129.9 (CH), 125.4 (CH), 124.8 (CH), 120.6 ppm (CH); IR ν= 1721 (C=O), 1604, 1469, 1425, 1267, 1187, 1084 cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max}=389, 372, 290 nm; LRMS (MALDI): m/z: calcd for C₂₀H₁₀O₂: 282.1 ; [M]⁺ ; found: 282.3.

1,1':4',1''-Terphenyl-2',3'-diylidimethanol **6**



6

Dimethyl 1,1':4',1''-terphenyl-2',3'-dicarboxylate **8** (3.9 g, 11.2 mmol) was dissolved in dry dichloromethane (60 mL) under an argon atmosphere. The solution was carefully added, in four portions, to a solution of diisobutylaluminium hydride (1 M in hexane) (56.0 mL, 56.0 mmol) over 40 minutes. The resulting mixture is stirred for 1.5 h, poured into a saturated solution of ammonium chloride (40 mL) and extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried (MgSO₄) and the solvent removed *in vacuo*. Recrystallization from hexane afforded the *title compound* **6** as a colourless solid (2.9 g, 88 %). M.p. (hexane) 124°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ=7.49-7.38 (m, 10H; ArH), 7.35 (s, 2H; ArH), 4.73 (s, 4H; CH₂), 3.23 ppm (s, 2H; OH); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ=142.9 (C), 141.5 (C), 138.3 (C), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 128.5 (CH), 127.6 (CH), 60.8 ppm (CH₂); IR ν=3370 (OH), 3299 (OH), 1744, 1466, 1396, 1336, 1205 cm⁻¹.

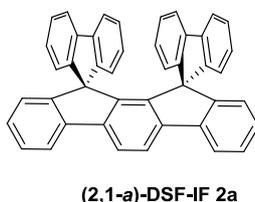
11,12-Dihydroindeno[2,1-*a*]fluorene ((2,1-*a*)-IF)



Route 1: Polyphosphoric acid (6 g) was stirred at 150°C for 5 min. Diol **6** (200 mg, 0.70 mmol) dissolved in 1,2-dichlorobenzene (30 mL) was then added to the polyphosphoric acid over 10 min and the solution was stirred for a further 5 min. After cooling to room temperature the mixture was poured into a 10% aqueous NaOH solution (30 mL) and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), the solvent removed *in vacuo* and the residue purified by column chromatography on silica eluting with light petroleum – dichloromethane (9:1). The *title compound* **(2,1-*a*)-IF** was washed with hexane and obtained as a colourless solid (47 mg, 27 %).

Route 2: Indeno[2,1-*a*]fluorene-11,12-dione **(2,1-*a*)IF(=O)₂** (30 mg, 0.11 mmol), hydrazine hydrate (200 μL, 3.30 mmol) and potassium hydroxide (150 mg, 2.67 mmol) were dissolved in diethylene glycol (10 mL) and the solution was stirred at 180°C for 24 h. After cooling to room temperature the mixture was poured into a solution of concentrated HCl at 0°C. A colourless precipitate was obtained, filtered off and washed several times with water. The *title compound* **(2,1-*a*) IF** was obtained as a colourless solid (21 mg, 75%). M.p. (hexane) 270°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ=7.82 (s, 2H; ArH), 7.81 (d, *J*=7.2 Hz, 2H; ArH), 7.59 (d, *J*=7.2 Hz, 2H; ArH), 7.38 (t, *J*=7.2 Hz, 2H; ArH), 7.30 (t, *J*=7.2 Hz, 2H; ArH), 3.95 ppm (s, 4H; CH₂); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ=143.6 (C), 142.3 (C), 141.1 (C), 139.9 (C), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 125.5 (CH), 120.2 (CH), 119.0 (CH), 35.8 ppm (CH₂); IR ν=1737, 1457, 1427, 1372, 1103 cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max}=322, 315, 307 nm; HRMS (ESI): *m/z*: calcd for C₂₀H₁₄: 254.1096; [M]⁺; found: 254.1096. Elemental analysis calcd (%) for C₂₀H₁₄ C 94.45, H 5.55; found C 94.34, H 5.54.

Dispiro[fluorene-9,11'-indeno[2,1-*a*]fluorene-12',9''-fluorene] ((2,1-*a*)-DSF-IF) **2a**



2-Bromobiphenyl (0.58 mL, 3.40 mmol) was dissolved in dry and degassed THF (20 mL) under an argon atmosphere. The mixture was cooled to -78°C and stirred at this temperature for 10 min. A solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 2.13 mL, 3.41 mmol) was added dropwise in 4 min. The resulting yellow solution was stirred for a further 50 min and **(2,1-*a*)IF(=O)₂** (120 mg, 0.42 mmol), dissolved in

dry and degassed THF (60 mL), was added dropwise in 4 min via a canula. The reaction was allowed to stir overnight (from -78°C to room temperature) and the resulting mixture was poured into a saturated solution of ammonium chloride (50 mL) and extracted with dichloromethane and ethyl acetate. The combined extracts were dried (MgSO₄), the solvent removed *in vacuo* and the residue used for the next step without further purification. The residue (80 mg, 0.14 mmol) was dissolved in dichloromethane (60 mL) and stirred for 15 min at reflux. Boron trifluoride etherate (48% BF₃) (100 μL) was added and the resulting mixture was stirred 2 h under reflux. After evaporation to dryness, the crude mixture was purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum – ethyl acetate (8:2) and washed with hexane. The *title compound* (**2,1-a**)-DSF-IF **2a** was obtained as a colourless solid (89 mg, 93%). M.p. (cyclohexane) 234°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ=8.08 (s, 2H; ArH), 7.79 (d, *J*=7.5 Hz, 2H; ArH), 7.25 (d, *J*=7.5 Hz, 4H; ArH), 7.20 (td, *J*=7.5 Hz, *J*=0.9 Hz, 2H; ArH), 7.01 (td, *J*=7.5 Hz, *J*=0.9 Hz, 4H; ArH), 6.83 (td, *J*=7.5 Hz, *J*=0.9 Hz, 2H; ArH), 6.59 (td, *J*=7.5 Hz, *J*=0.9 Hz, 4H; ArH), 6.15 (d, *J*=7.5 Hz, 4H; ArH), 5.97 ppm (d, *J*=7.5 Hz, 2H; ArH); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ=151.2 (C), 146.1 (C), 143.9 (C), 143.7 (C), 141.1 (C), 140.2 (C), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 123.3 (CH), 122.6 (CH), 120.5 (CH), 119.9 (CH), 66.3 ppm (C_{spiro}); IR ν=1635, 1446, 1071, 942 cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max}=339, 323, 311, 295 nm; HRMS (ESI): *m/z*: calcd for C₄₄H₂₆: 554.2035; [M]⁺; found: 554.2032.

2.2 Cyclization

| Compound | Solvent | T(°C) | Acid | 2 (%) | 1 (%) |
|--------------------------|------------------------------------|--------|-----------------------------------|-------|--------|
| A | AcOH | reflux | HCl | 4 | 96 |
| A | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 0 | 100 |
| A | DCM | reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 0-2 | 98-100 |
| A | toluene | reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 6 | 94 |
| A | CH ₃ CN | reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 9 | 91 |
| A | CH ₃ CN | reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 7 | 93 |
| A | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 4 | 96 |
| A | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 4 | 96 |
| A | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 0 | 100 |
| A | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 0 | 100 |
| A | o-DCB | 120 | BF ₃ .OEt ₂ | 3 | 97 |
| A | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 6 | 94 |
| A | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 5 | 95 |
| A | CF ₃ CH ₂ OH | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 9 | 91 |
| | | | | | |
| DSF(Et) ₄ -IF | DCM | RT | H ₂ SO ₄ | 7 | 93 |
| DSF(Et) ₄ -IF | DCM | 0 | BF ₃ .OEt ₂ | 5 | 95 |
| DSF(Et) ₄ -IF | AcOH | 110 | HCl | 20 | 80 |
| DSF(Et) ₄ -IF | DCM | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 9 | 91 |
| DSF(Et) ₄ -IF | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 7 | 93 |
| DSF(Et) ₄ -IF | DCM | 0 | H ₂ SO ₄ | 7 | 93 |
| DSF(Et) ₄ -IF | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 21 | 79 |
| DSF(Et) ₄ -IF | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 24 | 76 |
| DSF(Et) ₄ -IF | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 4 | 96 |

| | | | | | |
|--------------------------|------------------------------------|------------|-----------------------------------|----|----|
| DSF(Et) ₄ -IF | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| | | | | | |
| B | AcOH | 102 | HCl | 57 | 43 |
| B | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| B | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| B | DCM | -40 to 6 | BF ₃ .OEt ₂ | 29 | 71 |
| B | AcOH | 130 | HCl | 58 | 42 |
| B | AcOH | RT to 77 | HCl | 50 | 50 |
| B | DCM | RT | H ₂ SO ₄ | 24 | 76 |
| B | AcOH | 110 | HCl | 54 | 46 |
| B | H ₂ O AcOH | 130 | HCl | 65 | 35 |
| B | AcOH | 0 to RT | HCl | 40 | 60 |
| B | DCM | 70 | HCl | 26 | 74 |
| B | DCM | 0 | H ₂ SO ₄ | 19 | 81 |
| B | DCM | -13 to + 5 | H ₂ SO ₄ | 28 | 72 |
| B | DCM | 0 | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| B | DCM | 60 | BF ₃ .OEt ₂ | 20 | 80 |
| B | DCM | 60 | BF ₃ .OEt ₂ | 23 | 73 |
| B | DCM | 60 | BF ₃ .OEt ₂ | 25 | 75 |
| B | DCM | 60 | BF ₃ .OEt ₂ | 22 | 78 |
| B | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 65 | 35 |
| B | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 62 | 38 |
| B | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 67 | 33 |
| B | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 68 | 32 |
| B | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 67 | 33 |
| B | CH ₃ CN | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 65 | 35 |
| B | CH ₃ CN | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 66 | 34 |
| B | CH ₃ CN | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 65 | 35 |
| B | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 4 | 96 |
| B | o-DCB | 120 | BF ₃ .OEt ₂ | 2 | 98 |
| B | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 4 | 96 |
| B | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 6 | 94 |
| B | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 6 | 94 |
| B | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 34 | 66 |
| B | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 35 | 65 |
| B | CF ₃ CH ₂ OH | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 33 | 67 |
| B | CF ₃ CH ₂ OH | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 30 | 70 |
| | | | | | |
| C | AcOH | 120 | HCl | 57 | 43 |
| C | AcOH | 120 | HCl | 55 | 45 |
| C | DCM | reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 38 | 62 |
| C | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 32 | 68 |
| C | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 31 | 69 |
| C | DCM | RT | H ₂ SO ₄ | 32 | 68 |
| C | DCM | 0 | H ₂ SO ₄ | 32 | 68 |
| C | DCM | reflux | H ₂ SO ₄ | 39 | 61 |
| C | o-DCB | RT | H ₂ SO ₄ 2N | - | - |
| C | o-DCB | RT | H ₂ SO ₄ 2N | - | - |
| C | o-DCB | 120 | H ₂ SO ₄ 2N | 27 | 73 |
| C | CH ₃ CN | RT | H ₂ SO ₄ 2N | 72 | 28 |
| C | CH ₃ CN | Reflux | H ₂ SO ₄ 2N | 76 | 24 |
| C | Toluene | 120 | BF ₃ .OEt ₂ | 45 | 55 |
| C | Toluene | 120 | BF ₃ .OEt ₂ | 45 | 55 |
| C | Toluene | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 47 | 53 |

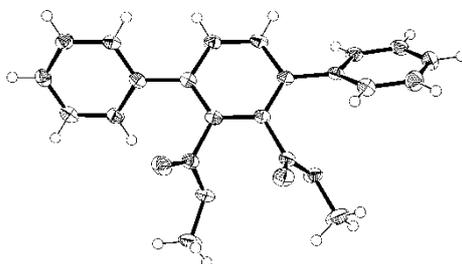
| | | | | | |
|---|------------------------------------|---------|-----------------------------------|----|----|
| C | Toluene | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 41 | 59 |
| C | Xylene | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 43 | 57 |
| C | Xylene | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 43 | 57 |
| C | CH ₃ CN | 90 | BF ₃ .OEt ₂ | 78 | 22 |
| C | CH ₃ CN | 90 | BF ₃ .OEt ₂ | 78 | 22 |
| C | CH ₃ CN | 95 | H ₂ SO ₄ | 79 | 21 |
| C | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 74 | 26 |
| C | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| C | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| C | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 75 | 25 |
| C | DMF | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | - | - |
| C | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 75 | 25 |
| C | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 76 | 24 |
| C | DMSO | RT | BF ₃ .OEt ₂ | - | - |
| C | DMSO | RT | BF ₃ .OEt ₂ | - | - |
| C | DMSO | 100-180 | BF ₃ .OEt ₂ | 67 | 33 |
| C | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 20 | 80 |
| C | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 19 | 81 |
| C | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 19 | 81 |
| C | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 49 | 51 |
| C | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 47 | 53 |
| C | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 17 | 83 |
| C | m-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 51 | 49 |
| C | m-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 48 | 52 |
| C | chlorobenzene | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 48 | 52 |
| C | CF ₃ CH ₂ OH | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 63 | 37 |
| | | | | | |
| D | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 40 | 60 |
| D | AcOH | 110 | HCl | 55 | 45 |
| D | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 25 | 75 |
| D | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| D | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| D | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 27 | 73 |
| D | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 65 | 35 |
| D | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 63 | 37 |
| D | DCM | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 44 | 56 |
| D | DCM | Reflux | H ₂ SO ₄ | 45 | 55 |
| D | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 72 | 28 |
| D | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 70 | 30 |
| D | CH ₃ CN | RT | H ₂ SO ₄ | 64 | 36 |
| D | CH ₃ CN | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| D | CH ₃ CN | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 74 | 26 |
| D | Toluene | 120 | BF ₃ .OEt ₂ | 37 | 63 |
| D | Xylene | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 36 | 64 |
| D | CH ₃ CN | reflux | H ₂ SO ₄ 2N | 69 | 31 |
| D | CH ₃ CN | RT | H ₂ SO ₄ 2N | 67 | 33 |
| D | o-DCB | 120 | H ₂ SO ₄ 2N | 32 | 68 |
| D | o-DCB | RT | H ₂ SO ₄ 2N | - | - |
| D | o-DCB | RT | H ₂ SO ₄ 2N | - | - |
| D | CF ₃ CH ₂ OH | 95 | BF ₃ .OEt ₂ | 63 | 37 |
| | | | | | |
| E | AcOH | 130 | HCl | 75 | 25 |
| E | AcOH | 130 | HCl | 75 | 25 |
| E | AcOH | 130 | HCl | 73 | 27 |
| E | AcOH | RT | HCl | 57 | 43 |

| | | | | | |
|---|------------------------------------|--------|-----------------------------------|-----|----|
| E | AcOH | RT | HCl | 63 | 27 |
| E | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 56 | 44 |
| E | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 57 | 43 |
| E | DCM | RT | H ₂ SO ₄ | 57 | 43 |
| E | DCM | Reflux | H ₂ SO ₄ | 61 | 39 |
| E | DCM | Reflux | BF ₃ | 61 | 39 |
| E | DCM | 0 | H ₂ SO ₄ | 56 | 44 |
| E | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 68 | 32 |
| E | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 74 | 26 |
| E | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 35 | 65 |
| E | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 41 | 59 |
| | | | | | |
| F | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 70 | 30 |
| F | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| F | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 80 | 20 |
| F | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 84 | 16 |
| F | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 84 | 16 |
| F | CF ₃ CH ₂ OH | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| F | CF ₃ CH ₂ OH | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 80 | 20 |
| F | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 70 | 30 |
| F | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 73 | 27 |
| F | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 62 | 38 |
| F | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 61 | 39 |
| F | DCM | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 63 | 37 |
| F | AcOH | 110 | HCl | 76 | 24 |
| F | AcOH | 110 | HCl | 77 | 23 |
| F | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 41 | 59 |
| F | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 45 | 55 |
| F | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 26 | 74 |
| F | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 24 | 76 |
| F | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 17 | 83 |
| F | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 20 | 80 |
| | | | | | |
| G | AcOH | 110 | HCl | 100 | 0 |
| G | AcOH | 110 | HCl | 100 | 0 |
| G | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | DMSO | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | CH ₃ CN | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | CH ₃ CN | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | DCM | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | DCM | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | DCM | Reflux | BF ₃ .OEt ₂ | 100 | 0 |
| G | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 96 | 4 |
| G | o-DCB | RT | BF ₃ .OEt ₂ | 94 | 6 |
| G | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 62 | 38 |
| G | o-DCB | 150 | BF ₃ .OEt ₂ | 57 | 43 |

Table 1 cyclization conditions of **3a-g** (solvent, reaction temperature, acid) and **2/1** isomer ratio

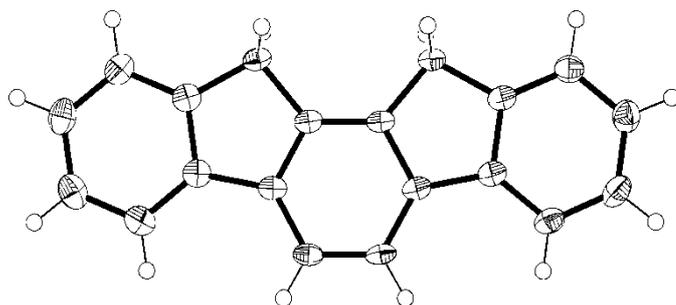
2.3 X-Ray

Crystal data and structure refinement for compound 8



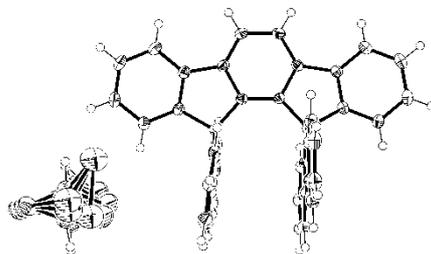
| | | |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₁₈ O ₄ | |
| Formula weight | 346.36 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P21/c | |
| Unit cell dimensions | a = 14.3118(7) Å | α = 90°. |
| | b = 6.1246(3) Å | β = 97.493(2)°. |
| | c = 19.9722(9) Å | γ = 90°. |
| Volume | 1735.70(14) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.325 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.091 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 728 | |
| Crystal size | 0.6 x 0.05 x 0.04 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 1.44 to 27.80° | |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 18, -7 ≤ k ≤ 7, -25 ≤ l ≤ 26 | |
| Reflections collected | 14406 | |
| Independent reflections | 3994 [R(int) = 0.0579] | |
| Completeness to theta = 27.80° | 97.4 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.996 and 0.995 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 3994 / 0 / 237 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.024 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0452, wR2 = 0.1090 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1016, wR2 = 0.1525 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.232 and -0.269 e.Å ⁻³ | |

Crystal data and structure refinement (2,1-a)-IF



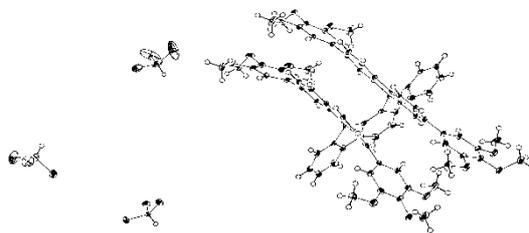
| | | |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| Empirical formula | $C_{20}H_{14}$ | |
| Formula weight | 254.31 | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P21/c | |
| Unit cell dimensions | $a = 8.7210(3)$ Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 5.7602(2)$ Å | $\beta = 91.6080(10)^\circ$. |
| | $c = 26.4151(9)$ Å | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $1326.43(8)$ Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.273 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.072 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 536 | |
| Crystal size | 0.33 x 0.25 x 0.12 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 1.54 to 27.51° | |
| Index ranges | $-10 \leq h \leq 11$, $-7 \leq k \leq 7$, $-34 \leq l \leq 34$ | |
| Reflections collected | 16703 | |
| Independent reflections | 3059 [R(int) = 0.0263] | |
| Completeness to theta = 27.51° | 99.9 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.991 and 0.979 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 3059 / 0 / 181 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.224 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0441, wR2 = 0.1202 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0590, wR2 = 0.1404 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.259 and -0.235 e.Å ⁻³ | |

Crystal data and structure refinement for 2a



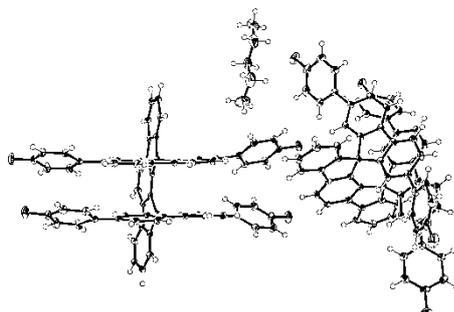
| | | |
|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| Empirical formula | $C_{90}H_{54}Cl_6$ | |
| Formula weight | 1348.03 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P21/n | |
| Unit cell dimensions | $a = 13.3572(4)$ Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 18.3088(5)$ Å | $\beta = 109.1210(10)^\circ$. |
| | $c = 14.0511(4)$ Å | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $3246.67(16)$ Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.379 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.316 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1392 | |
| Crystal size | $0.3 \times 0.2 \times 0.04$ mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.07 to 27.48° | |
| Index ranges | $-17 \leq h \leq 14$, $-22 \leq k \leq 23$, $-18 \leq l \leq 18$ | |
| Reflections collected | 38036 | |
| Independent reflections | 7426 [R(int) = 0.0428] | |
| Completeness to theta = 27.48° | 99.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 7426 / 132 / 469 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.046 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0621$, $wR2 = 0.1555$ | |
| R indices (all data) | $R1 = 0.0737$, $wR2 = 0.1652$ | |
| Largest diff. peak and hole | 1.319 and -1.049 e.Å ⁻³ | |

Crystal data and structure refinement for 2c



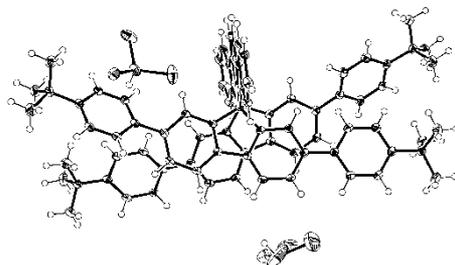
| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| Empirical formula | $C_{82.57}H_{68.57}Cl_{7.70}O_{12}$ | |
| Formula weight | 1525.75 | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P21/n | |
| Unit cell dimensions | a = 16.0326(5) Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | b = 20.3755(7) Å | $\beta = 98.558(2)^\circ$. |
| | c = 22.7907(7) Å | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | 7362.2(4) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.377 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.359 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3163.5 | |
| Crystal size | 0.55 x 0.4 x 0.2 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 1.35 to 27.49° | |
| Index ranges | -20 ≤ h ≤ 15, -26 ≤ k ≤ 26, -29 ≤ l ≤ 29 | |
| Reflections collected | 66280 | |
| Independent reflections | 16866 [R(int) = 0.0554] | |
| Completeness to theta = 27.49° | 99.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.931 and 0.842 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 16866 / 3 / 952 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.161 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0903, wR2 = 0.2094 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1115, wR2 = 0.2284 | |
| Largest diff. peak and hole | 2.305 and -1.208 e.Å ⁻³ | |

Crystal data and structure refinement for 2d



| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| Empirical formula | $C_{141} H_{88} F_8$ | |
| Formula weight | 1934.11 | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 14.2342(8) Å | $\alpha = 106.176(2)^\circ$ |
| | b = 16.3982(11) Å | $\beta = 91.373(2)^\circ$ |
| | c = 23.0578(15) Å | $\gamma = 106.571(2)^\circ$ |
| Volume | 4922.9(5) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.305 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.085 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 2012 | |
| Crystal size | 0.37 x 0.15 x 0.10 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 0.93 to 27.55° | |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 21, -29 ≤ l ≤ 29 | |
| Reflections collected | 57009 | |
| Independent reflections | 22263 [R(int) = 0.0674] | |
| Completeness to theta = 27.55° | 98.0 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.992 and 0.985 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 22263 / 0 / 1344 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.082 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0758, wR2 = 0.1698 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1193, wR2 = 0.2013 | |
| Largest diff. peak and hole | 1.765 and -0.421 e.Å ⁻³ | |

Crystal data and structure refinement for 2e



| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| Empirical formula | C ₁₇₁ H ₁₅₁ Cl ₉ | |
| Formula weight | 2524.98 | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.9255(5) Å | α = 75.224(2)°. |
| | b = 16.2647(7) Å | β = 75.383(2)°. |
| | c = 18.4423(8) Å | γ = 85.114(2)°. |
| Volume | 3346.1(2) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.253 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.244 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1330 | |
| Crystal size | 0.28 x 0.19 x 0.12 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 1.18 to 27.49° | |
| Index ranges | -15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Reflections collected | 52331 | |
| Independent reflections | 15195 [R(int) = 0.0381] | |
| Completeness to theta = 27.49° | 99.0 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.971 and 0.946 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 15195 / 0 / 841 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.074 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0505, wR2 = 0.1340 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0694, wR2 = 0.1566 | |
| Largest diff. peak and hole | 1.100 and -0.878 e.Å ⁻³ | |

2.4 Optical properties

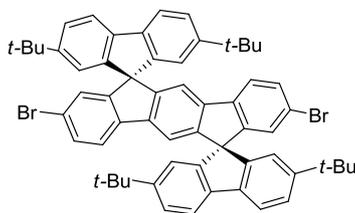
| Compound | Wavelength (nm) | Log(ϵ) |
|-----------|-----------------|-------------------|
| 1a | 310 | 4,41 |
| | 329 | 4,20 |
| | 336 | 4,20 |
| | 344 | 4,51 |
| 2a | 311 | 4,31 |
| | 329 | 4,40 |
| | 339 | 4,49 |
| 1b | 314 | 4,55 |
| | 330 | 4,28 |
| | 338 | 4,33 |
| | 346 | 4,57 |
| 2b | 307 | 4,36 |
| | 323 | 4,42 |
| | 340 | 4,47 |
| 1c | 314 | 4,93 |
| | 330 | 4,94 |
| | 337 | 4,94 |
| | 345 | 4,98 |
| 2c | 314 | 4,78 |
| | 328 | 4,85 |
| | 340 | 4,81 |
| 1d | 313 | 4,86 |
| | 330 | 4,80 |
| | 336 | 4,79 |
| | 345 | 4,80 |
| 2d | 311 | 4,77 |
| | 323 | 4,83 |
| | 340 | 4,75 |
| 1e | 314 | 4,98 |
| | 330 | 4,94 |
| | 336 | 4,94 |
| | 345 | 4,96 |
| 2e | 311 | 4,88 |
| | 324 | 4,96 |
| | 340 | 4,94 |
| 1f | 314 | 5,06 |
| | 330 | 5,02 |
| | 337 | 5,02 |
| | 345 | 5,05 |
| 2f | 312 | 4,96 |
| | 324 | 5,03 |
| | 340 | 5,00 |
| 1g | 312 | 5,03 |
| | 330 | 4,98 |
| | 336 | 4,96 |
| | 345 | 4,93 |
| 2g | 310 | 4,95 |
| | 322 | 4,98 |
| | 340 | 4,89 |
| m1 | 310 | 5,06 |
| | 334 | 5,06 |

Table 2 Molar extinction coefficient of compounds **1a-g**, **2a-g** et **m1**

3. Chapter 3

3.1 Synthesis

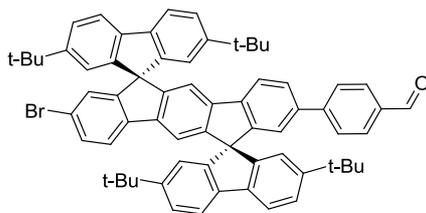
DSF(*t*-Bu)₄-IF(Br)₂ **10**



10

DSF(*t*-Bu)₄-IF (1.00 g, 1.28 mmol) was dissolved in dichloromethane (650 mL) and stirred at room temperature. Iodine (0.03 g, 0.13 mmol) and sodium carbonate (0.34 g, 3.20 mmol) dissolved in water (50 mL) were added to the mixture and stirred for 10 minutes at room temperature. Bromine (0.17 mL, 3.20 mmol) was added and the solution was allowed to stir overnight at room temperature under exclusion of light. The mixture was then poured into a saturated aqueous solution of sodium bisulfite and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated in *vacuo* and purified by precipitation in a mixture of dichloromethane/hexane to give the title compound **10** (1.08 g, 90%) as a colorless solid. Mp (hexane) >300°C; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, ppm) δ 7.80 (4H, d, *J* = 8.1, ArH), 7.50-7.44 (6H, m, ArH), 7.36 (2H, dd, *J* = 8.1 *J* = 2.1, ArH), 7.16 (2H, s, ArH), 6.78 (2H, sd, *J* = 2.1, ArH), 6.72 (4H, sd, *J* = 1.8, ArH), 1.17 (36H, s, Me); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ 151.5 (C), 150.8 (C), 150.0 (C), 149.9 (C), 148.5 (C), 141.5 (C), 139.6 (C), 130.9 (CH), 127.1 (CH), 125.7 (CH), 123.6 (C), 121.9 (CH), 120.8 (CH), 119.8 (CH), 116.0 (CH), 66.3 (C_{spiro}), 35.1 (CMe), 31.5 (Me); HRMS (ESI⁺): (Found: [M+Na]⁺, 957.2631; C₆₀H₅₆⁷⁹Br₂Na required 957.2641); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 3067, 3029, 2960, 2902, 2867, 1596, 1572, 1551, 1475, 1455, 1419, 1403, 1361, 1329, 1250, 1164, 1057.

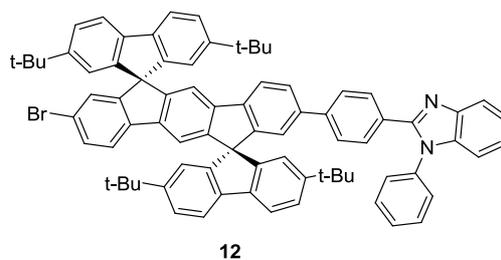
DSF(*t*-Bu)₄-IF(Br)(benzaldehyde) **11**



11

10 (400 mg, 0.43 mmol), 4-formylbenzene boronic acid (90 mg, 0.60 mmol), Pd₂dba₃ (39 mg, 0.4 mmol) and tritert-butyl phosphine (30 μL, 0.12 mmol) were dissolved in dry toluene (400 mL) under an argon atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 6 hours and, after cooling, poured into a saturated ammonium chloride solution. Ethyl acetate was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2. The title compound **11** (124 mg, 30%) was afforded as a yellow solid. Mp (hexane) >300°C; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, ppm) δ 9.93 (1H, s, H_{ald}), 7.83 (4H, dd, *J* = 8.1 *J* = 2.1, ArH), 7.78 (2H, d, *J* = 8.4, ArH), 7.70 (1H, d, *J* = 7.8, ArH), 7.61-7.54 (3H, m, ArH), 7.50-7.44 (5H, m, ArH), 7.36 (1H, dd, *J* = 8.1 *J* = 1.8, ArH), 7.24 (1H, sd, *J* = 0.9, ArH), 7.20 (1H, sd, *J* = 0.6, ArH), 6.97 (1H, sd, *J* = 1.2, ArH), 6.81-6.74 (5H, m, ArH), 1.18 (18H, s, Me), 1.16 (18H, s, Me); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ 191.9 (CO), 152.4 (C), 151.5 (C), 151.5 (C), 151.2 (C), 150.7 (C), 149.8 (C), 149.0 (C), 148.6 (C), 147.0 (C), 142.4 (C), 141.8 (C), 141.5 (C), 141.0 (C), 139.7 (C), 139.6 (C), 139.3 (C), 135.4 (C), 130.9 (CH), 130.2 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 125.7 (CH), 125.6 (CH), 122.8 (CH), 121.9 (CH), 121.4 (C), 121.0 (CH), 120.93 (CH), 120.87 (CH), 119.8 (CH), 119.7 (CH), 116.1 (CH), 116.0 (CH), 66.6 (C_{spiro}), 66.4 (C_{spiro}), 35.13 (CMe), 35.12 (CMe), 31.5 (Me); HRMS (ESI⁺): (Found: [M+Na]⁺, 983.3794; C₆₇H₆₁O⁷⁹BrNa required 983.3798); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 3060, 3034, 2956, 2902, 2867, 2817, 1703 (C=O), 1602, 1475, 1456, 1404, 1361, 1251, 1208, 1168.

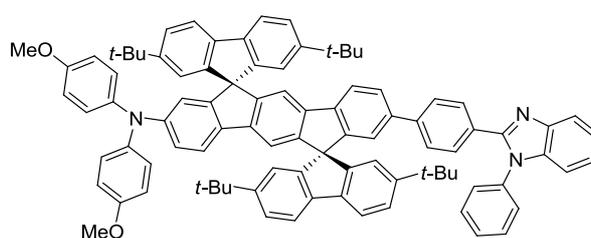
DSF(*t*-Bu)₄-IF(Br)(phenylbenzimidazole) **12**



11 (300 mg, 0.31 mmol) and N-phenyl-ortho-phenylene diamine (63 mg, 0.34 mmol) were dissolved in 2-methoxyethanol (150 mL) and stirred at reflux for 24 hours. After cooling, the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2. The title compound **12** (227 mg, 65%) was afforded as a pink to violet solid. Mp (hexane) >300°C; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, ppm) δ 7.82 (4H, d, *J* = 7.8, ArH), 7.78 (2H, d, *J* = 8.1, ArH), 7.66 (1H, d, *J* = 8.1, ArH), 7.55-7.42 (11H, m, ArH), 7.38-7.18 (10H, m, ArH), 6.89 (1H, sd, *J* = 1.2, ArH), 6.81-6.74 (5H, m, ArH), 1.18 (18H, s, Me), 1.16 (18H, s, Me); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ 152.4 (C), 152.3 (C), 151.5 (C), 151.4 (C), 151.1 (C), 150.6 (C), 149.8 (C), 149.2 (C), 148.6 (C),

143.6 (C), 142.1 (C), 141.9 (C), 141.7 (C), 141.3 (C), 141.1 (C), 139.74 (C), 139.70 (C), 139.6 (C), 137.9 (C), 137.5 (C), 130.9 (CH), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (C), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 125.7 (CH), 125.5 (CH), 123.5 (CH), 123.1 (CH), 122.4 (CH), 121.9 (CH), 121.3 (C), 120.93 (CH), 120.88 (CH), 119.9 (CH), 119.8 (CH), 119.7 (CH), 116.2 (CH), 115.9 (CH), 110.7 (CH), 66.6 (C_{spiro}), 66.4 (C_{spiro}), 35.14 (CMe), 35.12 (CMe), 31.54 (Me); HRMS (ESI⁺) : (Found : [M+H]⁺, 1125.4725; C₇₉H₇₀N₂⁷⁹Br required 1125.4717); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 3063, 3034, 2956, 2903, 2868, 1596, 1499, 1476, 1451, 1427, 1403, 1362, 1324, 1252.

DA2

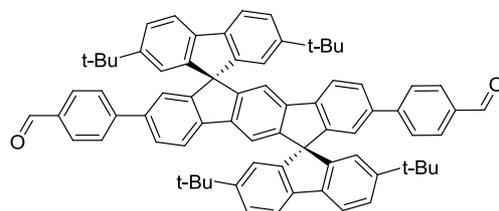


DA2

12 (200 mg, 0.18 mmol), di(4-methoxyphenyl)amine (82 mg, 0.36 mmol), Pd(OAc)₂ (4 mg, 0.02 mmol), tritert-butylphosphine (15 μ L, 0.06 mmol) and potassium *tert*-butoxide (24 mg, 0.22 mmol) were dissolved in dry toluene (200 mL) under an argon atmosphere. The mixture was allowed to stir overnight at 100°C and, after cooling, poured into a saturated solution of ammonium chloride. Ethyl acetate was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2 to 7:3, and recrystallization in cyclohexane. The title compound **DA2** (114 mg, 50%) was afforded as a green solid. Mp (cyclohexane) >300°C; ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, ppm) δ 7.81-7.72 (5H, m, ArH), 7.61 (1H, d, *J* = 8.1, ArH), 7.52-7.18 (18H, m, ArH), 7.14 (1H, s, ArH), 7.04 (1H, s, ArH), 6.87-6.72 (10H, m, ArH), 6.62 (4H, m, ArH), 6.30 (1H, sd, *J* = 1.2, ArH), 3.68 (6H, s, Me), 1.21 (18H, s, Me), 1.15 (18H, s, Me); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ 155.8 (C), 152.3 (C), 151.5 (C), 151.3 (C), 151.2 (C), 151.0 (C), 150.9 (C), 150.3 (C), 149.7 (C), 149.5 (C), 149.4 (C), 148.7 (C), 147.4 (C), 143.5 (C), 143.3 (C), 142.1 (C), 142.0 (C), 141.4 (C), 140.4 (C), 139.6 (C), 139.5 (C), 139.1 (C), 137.8 (C), 137.4 (C), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (CH), 125.4 (CH), 125.1 (CH), 123.5 (CH), 123.1 (CH), 122.3 (CH), 120.9 (CH), 120.8 (CH), 120.5 (CH), 119.8 (CH), 119.62 (CH), 119.59 (CH), 117.4 (CH), 115.7 (CH), 114.9 (CH), 114.7 (CH), 110.7 (CH), 66.5 (C_{spiro}), 66.4 (C_{spiro}), 55.6 (MeO), 35.12 (CMe), 35.09 (CMe), 31.59 (Me), 31.52 (Me); HRMS (ESI⁺) : (Found : M⁺, 1273.6479; C₉₃H₈₃N₃O₂

required 1273.6480); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 3068, 3034, 3005, 2954, 2924, 2904, 2867, 2850, 1600, 1501, 1477, 1440, 1406, 1361, 1238, 1104, 1039$.

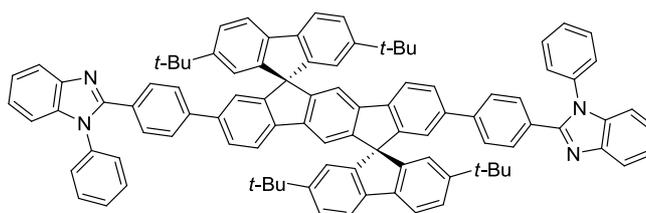
DSF(*t*-Bu)₄-IF(benzaldehyde)₂ **13**



13

10 (400 mg, 0.43 mmol), 4-formylbenzene boronic acid (180 mg, 1.20 mmol), Pd₂dba₃ (78 mg, 0.8 mmol) and tritert-butyl phosphine (60 μL , 0.24 mmol) were dissolved in dry toluene (400 mL) under an argon atmosphere. The mixture was stirred at 100°C for 15 hours and, after cooling, poured into a saturated ammonium chloride solution. Ethyl acetate was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2. The title compound **13** (361 mg, 85%) was afforded as a yellow solid. Mp (hexane) >300°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.93 (2H, s, ArH), 7.84 (4H, dd, $J = 8.1$ Hz, $J = 0.3$ Hz, ArH), 7.81 – 7.75 (4H, m, ArH), 7.72 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, ArH), 7.63 – 7.53 (6H, m, ArH), 7.48 (4H, dd, $J = 8.1$, $J = 1.8$ Hz, ArH), 7.25 (2H, s, ArH), 6.97 (2H, d, $J = 1.2$ Hz, ArH), 6.79 (4H, d, $J = 1.8$ Hz, ArH), 1.16 (36H, s, Me); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 192.1 (CO), 151.6 (C), 151.4 (C), 150.7 (C), 149.2 (C), 147.2 (C), 142.6 (C), 141.9 (C), 139.8 (C), 139.4 (C), 135.5 (C), 130.3 (CH), 127.8 (CH), 127.4 (CH), 125.7 (CH), 122.9 (CH), 121.0 (CH), 119.8 (CH), 116.2 (CH), 66.7 (C_{spiro}), 35.2 (C_{Me}), 31.6 (Me); HRMS (ESI⁺): (Found: [M+Na]⁺, 1009.4960; C₇₄H₆₆O₂Na required 1009.4955); IR (ATR, cm^{-1}) $\nu = 3059, 3031, 2961, 2902, 2867, 2822, 2728, 1705$ (C=O), 1602, 1565, 1477, 1459, 1407, 1361, 1306, 1251, 1210, 1169.

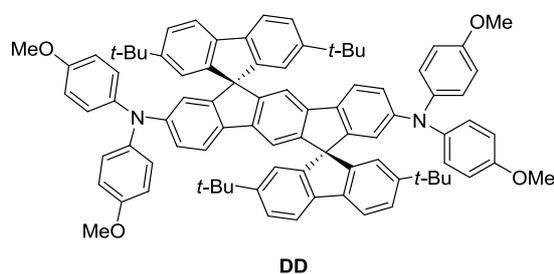
AA



AA

13 (300 mg, 0.31 mmol) and N-phenyl-ortho-phenylene diamine (126 mg, 0.68 mmol) were dissolved in 2-methoxyethanol (200 mL) and stirred at reflux for 24 hours. After cooling, the mixture was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2. The title compound **AA** (285 mg, 70%) was afforded as a slightly pink solid. Mp (hexane) > 300°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.82 (4H, d, *J* = 8.1 Hz, ArH), 7.77 (2H, d, *J* = 7.4 Hz, ArH), 7.66 (2H, d, *J* = 7.9 Hz, ArH), 7.53 (2H, dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.7 Hz, ArH), 7.51 – 7.42 (14H, m, ArH), 7.37 – 7.31 (4H, m, ArH), 7.30 – 7.25 (6H, m, ArH), 7.24 – 7.17 (6H, m, ArH), 6.88 (2H, d, *J* = 1.3 Hz, ArH), 6.77 (4H, d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 1.16 (36H, s, Me); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 152.3 (C), 151.8 (C), 151.4 (C), 151.1 (C), 150.5 (C), 149.3 (C), 143.5 (C), 141.9 (C), 141.8 (C), 139.8 (C), 139.7 (C), 139.6 (C), 137.9 (C), 137.5 (C), 130.2 (CH), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 125.5 (CH), 123.5 (CH), 123.1 (CH), 122.4 (CH), 120.9 (CH), 119.9 (CH), 119.7 (CH), 115.9 (CH), 110.7 (CH), 66.6 (C_{spiro}), 35.1 (CMe), 31.5 (Me); HRMS (ESI⁺): (Found :[M+H]⁺, 1315.6608; C₉₈H₈₃N₄ required 1315.6612); IR (ATR, cm⁻¹) ν = 3066, 3034, 2961, 2902, 2867, 1597, 1499, 1477, 1450, 1406, 1376, 1362, 1324, 1253, 1190, 1115.

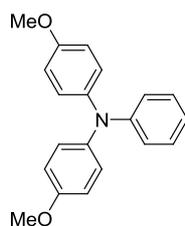
DD



10 (200 mg, 0.18 mmol), di(4-methoxyphenyl)amine (123 mg, 0.54 mmol), Pd(OAc)₂ (4 mg, 0.02 mmol), tritert-butylphosphine (15 μL, 0.06 mmol) and potassium *tert*-butoxide (24 mg, 0.22 mmol) were dissolved in dry toluene (200 mL) under an argon atmosphere. The mixture was allowed to stir overnight at 100°C and, after cooling, poured into a saturated solution of ammonium chloride. Ethyl acetate was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2 to 7:3, and recrystallization in cyclohexane. The title compound **DD** (114 mg, 50%) was afforded as a slightly pink solid. Mp (hexane) > 300°C; ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.71 (4H, d, *J* = 8.0 Hz, ArH), 7.41 (4H, dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.35 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, ArH), 6.98 (2H, s, ArH), 6.84 – 6.69 (14H, m, ArH), 6.65 – 6.58 (8H, m, ArH), 6.28 (2H, sd, *J* = 2.0 Hz, ArH), 3.68 (12H, s, Me), 1.21 (36H, s, Me); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 155.7 (C), 151.3 (C), 151.2 (C), 149.7 (C), 149.6 (C), 148.4 (C), 141.5 (C), 141.0 (C),

139.5 (C), 135.8 (C), 125.8 (CH), 125.1 (CH), 121.8 (CH), 120.9 (CH), 120.5 (CH), 119.6 (CH), 117.6 (CH), 114.7 (CH), 114.6 (CH), 66.3 (C_{spiro}), 55.6 (MeO), 35.1 (CMe), 31.6 (Me); HRMS (ESI⁺) : (Found : M⁺, 1232.6424; C₈₈H₈₄N₂O₄ required 1232.6426); IR (ATR, cm⁻¹) ν =3071, 3037, 3002, 2953, 2903, 2866, 2832, 1605, 1501, 1459, 1439, 1360, 1319, 1270, 1178, 1104, 1034.

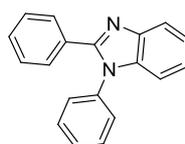
Modèle D



modèle D

Bromobenzene (186 μ L, 1.78 mmol), di(4-methoxyphenyl)amine (408 mg, 1.78 mmol), Pd(OAc)₂ (40 mg, 0.2 mmol), tritert-butylphosphine (65 μ L, 0.6 mmol) and potassium *tert*-butoxide (400 mg, 3.55 mmol) were dissolved in dry toluene (40 mL) under an argon atmosphere. The mixture was allowed to stir overnight at 100°C and, after cooling, poured into a saturated solution of ammonium chloride. Ethyl acetate was added, the different layers separated and the residual aqueous solution was extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO₄), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2 to 7:3, and recrystallization in cyclohexane. The title compound **modèle D** (459 mg, 85%) was afforded as a slightly pink solid. Mp (light petroleum) >108-109°C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.21-7.14 (2H, m, ArH), 7.05 (4H, dt, *J* = 9.0 Hz, *J* = 2.1 Hz, ArH), 6.97-6.92 (2H, m, ArH), 6.90-6.86 (1H, m, ArH), 6.63 (4H, dt, *J* = 9.0 Hz, *J* = 2.1 Hz, ArH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155.6 (C), 148.7 (C), 141.1 (C), 128.9 (CH), 126.3 (CH), 120.9 (CH), 120.5 (CH), 114.6 (CH), 55.4 (Me); HRMS (ESI⁺) : (Found : M⁺, 305.1415; C₂₀H₁₉NO₂ required 305.1416); IR (ATR, cm⁻¹) ν =3034, 3011, 2967, 2953, 2929, 2911, 2835, 1591, 1502, 1484, 1465, 1439, 1319, 1289, 1178, 1166, 1107, 1030.

Modèle A



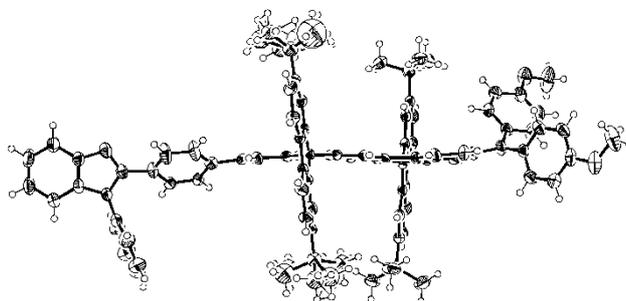
modèle A

Benzaldehyde (96 μ L, 0.94 mmol) and N-phenyl-ortho-phenylene diamine (172 mg, 0.94 mmol) were dissolved in 2-methoxyethanol (100 mL) and stirred at reflux for 24 hours. After cooling, the mixture

was poured into water and extracted with dichloromethane. The combined extracts were dried (MgSO_4), evaporated *in vacuo* and purified by column chromatography on silica gel, eluting with light petroleum-ethyl acetate 8:2. The title compound **modèle A** (204 mg, 80%) was afforded as a slightly pink solid. mp (light petroleum) 107-108°C ; ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.86 – 7.80 (1H, m, ArH), 7.61 – 7.48 (5H, m, ArH), 7.41 – 7.23 (8H, m, ArH); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 152.7 (C), 143.5 (C), 137.8 (C), 137.4 (C), 130.6 (CH), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 129.7 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 123.5 (CH), 123.1 (CH), 120.0 (CH), 110.8 (CH); HRMS (ESI⁺) : (Found : $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 271.1233; $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2$ required 271.1235); IR (ATR, cm^{-1}) ν = 3061, 3049, 3009, 2955, 2920, 2851, 1594, 1524, 1490, 1475, 1455, 1443, 1379, 1327, 1259, 1180, 1075.

3.2 X-ray

Crystal data and structure refinement for DA2



| | | |
|-----------------------------------|---|------------------|
| Empirical formula | C ₉₃ H ₈₃ N ₃ O ₂ | |
| Formula weight | 1274.62 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 14.1967(10) Å | α = 91.915(2)°. |
| | b = 15.5902(12) Å | β = 109.534(2)°. |
| | c = 20.5705(16) Å | γ = 101.308(4)°. |
| Volume | 4183.3(5) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.012 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.060 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1356 | |
| Crystal size | 0.2 x 0.1 x 0.09 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 1.06 to 27.54° | |
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26 | |
| Reflections collected | 31071 | |
| Independent reflections | 18272 [R(int) = 0.0402] | |
| Completeness to theta = 27.54° | 94.7 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 0.995 and 0.993 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 18272 / 60 / 864 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.000 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0844, wR2 = 0.2215 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1711, wR2 = 0.2464 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.716 and -0.288 e.Å ⁻³ | |

3.3 Optical properties

| Compound | Wavelength (nm) | Log (ϵ) |
|----------|-----------------|--------------------|
| DA2 | 315 | 4,38 |
| | 404 | 4,52 |
| AA | 317 | 4,59 |
| | 339 | 4,62 |
| | 379 | 4,88 |
| DD | 411 | 4,79 |
| A | 299 | 3,46 |

Table 3 Molar extinction coefficient of **A**, **AA**, **DD** and **DA2**

Références

- (1) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- (2) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *A64*, 112.
- (3) Farrugia, L. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- (4) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y. *Organic Letters* **2002**, *4*, 2157.
- (5) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.
- (6) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (7) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- (8) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 3098.
- (9) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (10) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- (11) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (12) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, R.; Barone, G.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brother, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, version A02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.* **2009**.
- (13) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 217.
- (14) Flükiger, H. P.; Lüthi, S.; Portmann, S.; Weber, J. **2000**, MOLEKEL 4.3.
- (15) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055.
- (16) Fieser, L. F.; Haddadin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2392.