

Systèmes π-conjugués et assemblages supramoléculaires organophosphorés : synthèse et propriétés physico-chimiques

Sloane Evariste

▶ **To cite this version:**

Sloane Evariste. Systèmes π-conjugués et assemblages supramoléculaires organophosphorés : synthèse et propriétés physico-chimiques. Chimie organique. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S058 . tel-01441059

HAL Id: tel-01441059
https://theses.hal.science/tel-01441059

Submitted on 19 Jan 2017

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.

ANNÉE 2016

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

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

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale SDLM

présentée par

Sloane Evariste

Préparée à l'unité de recherche (UMR 6226-CNRS)
Institut des Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes 1
UFR Sciences et Propriété de la Matière (SPM)

Systèmes π-conjugués et assemblages supramoléculaires organophosphorés : synthèse et propriétés physico-chimiques.

Thèse rapportée par :

Annie-Claude Gaumont
Professeure Université de Caen / *rapporteure*

Sandrine Perruchas
Chargée de recherche Ecole Polytechnique Palaiseau / *rapporteure*

et soutenue à Rennes le 04 Octobre 2016

devant le jury composé de :

Nathalie Audebrand
Professeure Université de Rennes 1 / *examinatrice*

Aude Demessence
Chargée de recherche Université de Lyon 1 / *examinatrice*

Christophe Lescop
Chargé de recherche INSA Rennes / *directeur de thèse*

Muriel Hissler
Professeure Université de Rennes 1 / *co-directrice de thèse*

ABREVIATIONS

OLED : Diode électroluminescente organique (pour *Organic Light-Emitting Diode*)

OFET : Transistor organique à effet de champs

OPV : Cellules solaires organiques

HO : Haute Occupée, pour l'orbitale moléculaire la plus haute occupée

BV : Basse Vacante, pour l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

EQE : Rendement quantique externe (pour *External Quantum Efficiency*)

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

UV : Ultra-Violet

λ_{em} : Longueur d'onde maximale d'émission

Φ : Rendement quantique d'émission

ε : Coefficient d'extinction molaire

λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption

λ_{seuil} : Longueur d'onde seuil d'absorption

E_{pa} : Potentiel d'oxydation

E_{pc} : Potentiel de réduction

THF : Tétrahydrofurane

DCM/CH_2Cl_2 : Dichlorométhane

Cp* : Pentaméthylcyclopentadiényl

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

δ : Déplacement chimique

ppm : Parties par million

s : Singulet

d : Doublet

t : Triplet

m : Multiplet

dd : Doublet de doublets

td : Triplet de doublets

u.a. : Unité arbitraire

Ph : Phényle

Me : Méthyle

Et : Ethyle

*i*Pr : Isopropyle

Py : Pyridyle

tpy : Terpyridine

dppm : Bis(diphénylphosphino)méthane

dpmp : Bis(diphénylphosphinométhyl)phénylphosphine

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane

dcpm : Bis(dicyclohexylphosphino)éthane

σ, π : Orbitales moléculaires sigma et pi

OM : Orbitales Moléculaires

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

NIS : N-iodosuccinimide

DIPA : Diisopropylamine

TBAF : Fluorure de tétra-butylammonium

MC : Transitions Centrées sur le Métal

MLCT : Transfert de Charges du Métal vers le Ligand

LLCT : Transfert de Charges de Ligand à Ligand

ILCT : Transfert de Charges Intra-Ligand

S_o : Etat singulet à l'état fondamental

S_n : n Etat excité singulet

T_n : n Etat excité triplet

DRXP : Diffraction des Rayons X sur Poudre

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Table des matières

ABREVIATIONS 5

INTRODUCTION GENERALE 9

PREAMBULE 15

PARTIE 1 : LES SYSTEMES π-CONJUGUES A BASE DE PHOSPHOLES

I. A la découverte d'un hétérocycle pas comme les autres : le phosphole 17

II. Méthodes de synthèses du cycle phosphole 20

III. Intégration d'une unité phosphole dans des systèmes π-conjugués 30

Chapitre I : Développement de nouveaux systèmes π-conjugués acétyléniques à partir d'une brique 2,5-di(2-thiényl)phosphole

I. Introduction 48

II. Synthèses 50

III. Caractérisation 51

IV. Calculs théoriques 57

V. Fabrication de dispositifs 60

VI. Ingénierie moléculaire : remplacement des liaisons triples par des liaisons doubles 66

VII. Ingénierie moléculaire : réactivité des triples liaisons 71

VIII. Conclusion 76

IX. Experimental Part 77

Chapitre II : Systèmes π-conjugués contenant un cycle phosphole servant de pont entre deux centres métalliques

I. Introduction 95

II. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe de Fe(II) 96

III. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe de Pt(II) 104

IV. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe d'Au(I) 110

V. Conclusion 116

VI. Experimental Part 117

PARTIE 2 : LES COMPLEXES DE Cu(I) EMISSIFS

I. Introduction 132

II. Historique des complexes de cuivre (I) émissifs de type $[Cu_4I_4L_4]$ 133

III. Les autres types de complexes de cuivre(I) émissifs 140

IV. Synthèse de nouveaux complexes de cuivre(I) à partir d'une approche supramoléculaire utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4]^{2+}$ et des ligands cyanures.....149

Chapitre III : Assemblages supramoléculaires composés d'ions Cu(I) liés à des ligands polyphosphines et connectés par des ligands cyanures

I. Résultats préliminaires.....164

II. Assemblage supramoléculaire en forme d'hélice thermochrome en luminescence C1 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le cyanure de potassium KCN.....167

III. Assemblage supramoléculaire luminescent en forme de « disque » C2 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le cyanure de potassium KCN 175

IV. Assemblage supramoléculaire thermochrome en luminescence C3 utilisant la dpmp, le $[Cu(CH_3CN)_4].BF_4$ et le cyanure de potassium KCN 181

V. Conclusion 186

VI. Experimental Part 187

Chapitre IV : Assemblages supramoléculaires utilisant le clip bimétallique Cu_2dppm_2 et des ligands organiques à fonctions nitriles terminales

I. Assemblage supramoléculaire thermochrome, vapochrome et méchanochrome en luminescence C4 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le 1,4-dicyanobenzène 196

II. Assemblage supramoléculaire thermochrome en luminescence C5 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(BF_4)_2$ et le 1,4-dicyanobenzène 209

III. Assemblage supramoléculaire luminescent C6 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur 1,4-phénylènediacétonitrile.....218

IV. Assemblage supramoléculaire luminescent C7 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur aliphatique 1,6-dicyanohexane..... 222

V. Assemblage supramoléculaire luminescent C8 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur aliphatique 1,7-dicyanoheptane 226

VI. Conclusion 231

VII. Experimental Part 232

CONCLUSION GENERALE 242

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux de cette thèse consistent au développement de nouveaux matériaux π-conjugués à base de dérivés organophosphorés et sont présentés en deux parties.
Dans une première partie, la synthèse, les propriétés structurales, optiques et électrochimiques, ainsi que la réactivité de différents systèmes π-conjugués à base de phospholes sont commentés ; l'objectif étant de les utiliser en tant qu'émetteurs dans des diodes électroluminescentes ou comme absorbeurs dans des cellules solaires. Dans la seconde partie, la synthèse de complexes de Cu(I) émissifs est mise en évidence par la formation d'assemblages supramoléculaires métallacycliques ou polymériques. Les structures par diffraction des rayons X de ces dérivés de Cu(I) à ligands phosphines, ainsi que leurs propriétés optiques en fonction de la température et de l'environnement extérieur sont étudiées.

Tout au long de ces travaux de thèse, des composés présentant des propriétés de luminescence ont été synthétisés. Afin de mieux comprendre les différents phénomènes qui régissent cette émission de lumière, il est important de tout d'abord introduire cette notion de luminescence.

Notions préliminaires sur la luminescence[1]

La luminescence est l'émission de lumière d'une substance sans apport de chaleur, en opposition avec l'incandescence. Elle provient d'états électroniquement excités et peut être formellement divisée en deux catégories : la fluorescence ou la phosphorescence, selon la nature de l'état excité.
Dans l'état excité singulet, l'électron de l'orbitale excité est apparié (par opposition de spins) au second électron de l'orbitale à l'état fondamental. Ainsi, le retour à l'état fondamental est permis et s'effectue rapidement par émission d'un photon. Le temps de vie (τ) d'un fluorophore est le temps moyen entre son excitation et son retour à l'état fondamental ; le temps de vie typique de fluorescence est de l'ordre de la nanoseconde.
La phosphorescence est l'émission de lumière à partir d'états excités triplets, dans lequel un électron de l'orbitale excitée a la même orientation de spin que l'électron se trouvant à l'état fondamental. Les transitions vers l'état fondamental sont interdites et les taux d'émission sont lents, entraînant des temps de vie τ de l'ordre de la milliseconde à la seconde. Après exposition à la lumière, les composés phosphorescents continuent à luminescer pendant quelques minutes, le temps qu'ils reviennent à l'état fondamental. De manière générale, la phosphorescence d'une substance ne peut être détectée en solution à température ambiante car il existe plusieurs processus de désactivation (voies non radiatives ou piégeage), se trouvant en compétition avec l'émission.
Il est à noter que la distinction entre fluorescence et phosphorescence n'est pas toujours évidente. En effet, tandis que le phénomène de fluorescence se produit généralement à partir de molécules

[1] Lakowicz, J. R., dans *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer 3rd ed., 2006, Springer-Verlag ; Kluwer Academic / Plenum Publishers.

organiques (Figure 1), les complexes à base de métaux de transition contenant un ou plusieurs ligands organiques présentent un mélange d'états singulets et triplets. Ces derniers sont ainsi associés à des temps de vie de l'état excité intermédiaires allant de la centaine de nanosecondes à plusieurs microsecondes.

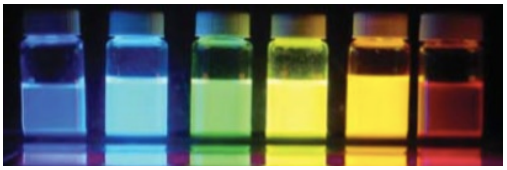


Figure 1. Mise en évidence de la couleur d'émission de différents fluorophores. De gauche à droite : 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl)benzène (POPOP), quinine, fluorescéine, acridine orange, rhodamine B et pyridine 1.[1]

Les données associées à la luminescence d'un composé sont généralement présentées dans un spectre d'émission. Ce tracé correspond à l'intensité de fluorescence (ou de phosphorescence) en fonction de la longueur d'onde (en nanomètres) ou du nombre d'onde (en cm^{-1}). Les spectres d'absorption et d'émission du pérylène et de la quinine sulfate, pris comme exemples, sont représentés dans la Figure 2a) et b) respectivement.

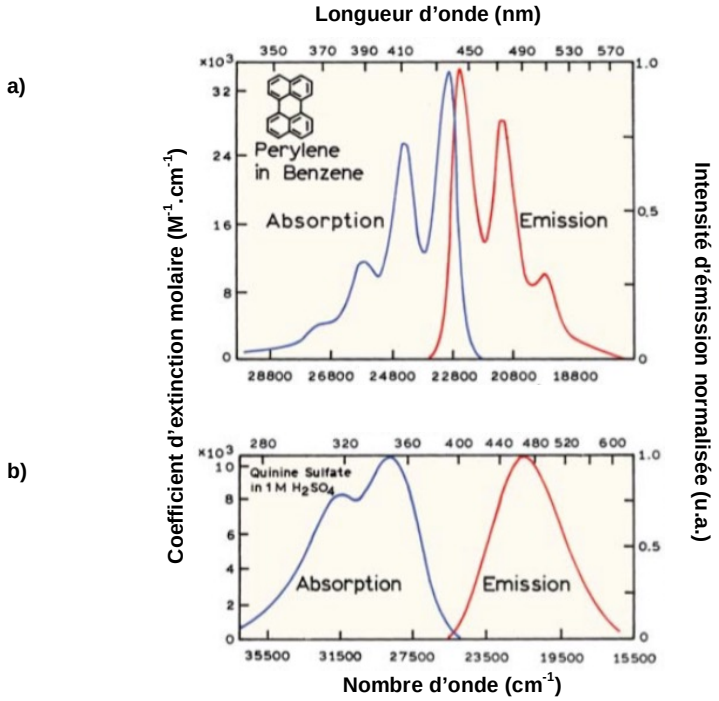


Figure 2. Spectres d'absorption et d'émission a) du pérylène b) de la quinine sulfate 1M dans H_2SO_4.[2]

[2] Axelrod, D. ; Hellen, E. H., Fullbright RM., 1992, Total internal reflection fluorescence. Dans *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 3 : *Biochemical applications*, p. 289-343. Eds : Lakowicz, J. R., Plenum Press, New-York.

Diagramme de Jablonski : le cas des molécules organiques fluorescentes

Les différents processus moléculaires qui se produisent entre l'absorption et l'émission de lumière sont généralement illustrés par le diagramme de Jablonski (portant le nom d'Alexander Jablonski, le « père » de la spectroscopie de fluorescence ; Figure 3).[3]

Les états électroniques singulets à l'état fondamental, au premier et au second état excité sont représentés par S_0, S_1 et S_2 respectivement. Et chaque niveau d'énergie électronique est divisé en différents niveaux d'énergie vibrationnelle appelés 0, 1, 2, etc.

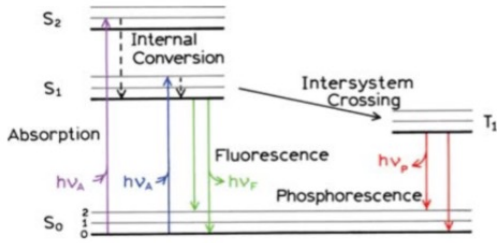


Figure 3. Diagramme de Jablonski décrivant les niveaux énergétiques de molécules organiques typiques et des transitions possibles entre les différents états singulets S_0, S_1 et S_2 et triplet T_1.[4]

Lorsqu'un fluorophore est excité par une lumière de longueur d'onde adéquate, plusieurs processus peuvent être observés (Figure 3). Le plus souvent, après absorption de la lumière, celui-ci se retrouve généralement dans un des états vibrationnels des états excités S_1 ou S_2 ; ce processus appelé « conversion interne » se produit habituellement en maximum 10^{-12} seconde. Aussi, l'émission de fluorescence provient souvent d'un état excité thermiquement équilibré, soit l'état vibrationnel le moins énergétique de l'état excité S_1.
Le retour à l'état fondamental, lui, provient typiquement de l'état vibrationnel à plus haute énergie du niveau fondamental qui atteint rapidement l'équilibre thermique (10^{-12} s). Le retour de l'état vibrationnel excité à l'état fondamental S_0 est la raison pour laquelle le spectre d'émission du pérylène possède une structure vibrationnelle (Figure 2a). Une conséquence intéressante de cette dernière transition est que le spectre est en général l'image miroir de son spectre d'absorption (transition S_0 -> S_1). Cette similitude se produit parce que l'excitation électronique ne modifie pas vraiment la géométrie du noyau ; l'espacement des niveaux d'énergie vibratoire des états excités est donc similaire à celui de l'état fondamental.

Les molécules se trouvant à l'état singulet S_1 peuvent aussi subir une conversion de spin vers le premier état excité triplet T_1. L'émission provenant de cet état excité T_1 est appelée phosphorescence, et est généralement déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde (soit à plus faibles énergies) comparée à la fluorescence. La conversion de l'état excité S_1 à l'état excité T_1 est connue sous le terme de croisement intersystème. La transition provenant de l'état excité T_1 vers

[3] Jablonski, A., *Nature*, 1933, 131, 839.

[4] Lakowicz, J. R., *Anal. Biochem.*, 2001, 298, 1.

l'état fondamentale est interdite, et par conséquent les constantes de vitesse associées à l'émission triplet sont beaucoup plus faibles que celles associées à la fluorescence.

Cas des complexes métalliques à ligands organiques

Dans la plupart des complexes à base de métaux de transition, un transfert de charges entre le/les centre(s) métallique(s) et le(s) ligand(s) est observé lors de l'excitation. Ce comportement est dû au déplacement de la densité de charges entre les orbitales moléculaires (OM) qui sont principalement centrées sur le métal, et celles qui ont plutôt un caractère ligand. Ces transitions électroniques peuvent être classées en trois grandes familles : les transitions centrées sur le métal (MC), les transitions avec transferts de charge (CT) et les transitions centrées sur le ligand (LC) (Figure 4).

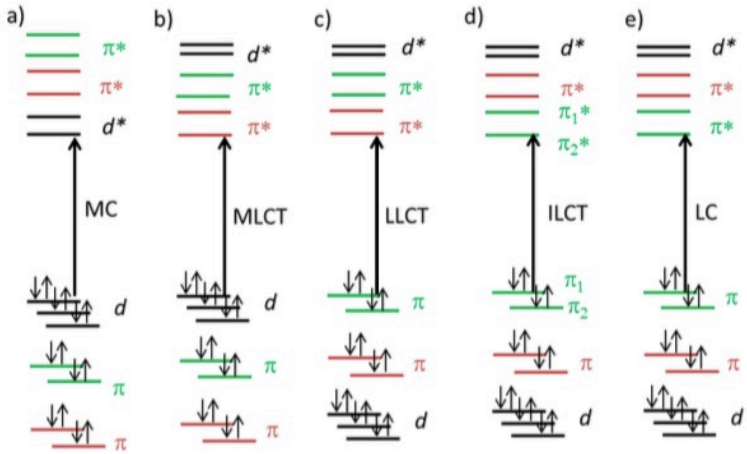


Figure 4. Configuration des OM d'un complexe hypothétique [(L_1)M(L_2)] afin de démontrer une transition de type a) MC ; b) MLCT ; c) LLCT ; d) ILCT entre la partie π_1 et π_2 du ligand L_1 et e) LC.[5]

- *Transitions de type « centrées sur le métal » (MC)*

Les orbitales impliquées dans ce type de transitions sont des orbitales caractérisées par une très forte contribution des orbitales d du métal. Dans la littérature, elles sont le plus souvent appelées transitions d-d ou metal centered (MC). Les métaux avec des couches d incomplètes en électron, de d^1 à d^9, sont les plus susceptibles d'avoir des transitions MC. Ces transitions sont généralement non radiatives et possèdent un certain caractère anti-liant par rapport au lien métal-ligand. Elles favoriseront donc l'affaiblissement de ce lien pour générer des espèces, dites réactives, possédant un ou des sites vacants dans leur sphère de coordination. De plus, il est important d'estimer l'énergie de ces états, car lorsque qu'ils sont proches en énergie d'un autre état radiatif, il devient possible de peupler cet état MC thermiquement et ainsi de désactiver l'état excité *via* des transitions non radiatives. Ce chemin de désactivation de l'état excité peut être quantifié en effectuant une étude de la dépendance de la luminescence en fonction de la température.

[5] Thèse de Sébastien Ladouceur, 2013, Groupe du Pr. E. Zysman-Colman, Université de Sherbrooke.

- *Transitions de type « transfert de charges du métal vers le ligand » (MLCT)*

L'origine de cette transition provient d'une orbitale à caractère métallique vers une OM située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe. Elles sont souvent observées avec les métaux de transition de configuration d^6, d^8 et d^{10}, avec les métaux ayant un caractère réducteur plus grand et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère σ^* ou π^*-accepteur comme les ligands polypyridines.

- *Transitions de type « transfert de charges de ligand à ligand » (LLCT)*

Ce type de transition est principalement observé lorsqu'un ligand réducteur et un ligand oxydant sont coordinés sur un même centre métallique. Dans ce type de situation, la transition prend son origine sur le ligand riche en électrons et il y a un transfert sur le ligand le plus pauvre électroniquement. Ici, le rôle du métal est plutôt de servir d'intermédiaire à la communication électronique entre ces deux unités. Plusieurs complexes possèdent une transition LLCT radiative, cependant elle est souvent difficile à identifier, car les transitions de type LLCT, MLCT ou MC possèdent toutes trois des énergies souvent très similaires.

- *Transitions de type « transfert de charges intra-ligand » (ILCT)*

De la même manière que la transition LLCT, la transition ILCT n'implique pas de contribution importante en provenance du centre métallique. Ces transitions sont divisées en différentes sous-classes, dont l'une des plus rencontrées est appelée le transfert de charges de la liaison σ vers le ligand (SBLCT pour « *sigma-bond-to-ligand charge transfert* »). Elle implique les électrons de la liaison σ métal-ligand vers le système π^* de ce même ligand. Une seconde classe implique surtout des ligands avec un grand réseau conjugué contenant une section riche et une pauvre en électrons.

- *Transitions de type « centré sur le ligand » (LC)*

Dans beaucoup de composés, la luminescence est produite *via* une transition ^{1}LC. Celle-ci est généralement facile à identifier, car les spectres d'émission du chromophore seul et complexé sont à quelques détails près identiques. Ceci est vrai surtout pour les complexes de métaux légers et dans les cas où le couplage électronique entre le métal et le ligand est faible voir nul.
L'utilisation de métaux plus lourds permet d'atteindre une transition de type ^{3}LC. Généralement, les OM permettant d'accéder à ce type de transitions sont séparées par un large écart énergétique, car elles sont constituées des orbitales π et π^* d'un même ligand. Souvent dans les complexes métalliques, d'autres orbitales se retrouvent entre ces dernières, permettant d'accéder à des transitions d'énergie plus basse ; ce qui les empêche d'émettre *via* des transitions LC. Les transitions ^{3}LC sont souvent identifiables par un faible déplacement rigidochromique, c'est-à-dire que leur longueur d'onde d'émission ne varie que très peu en passant d'un échantillon en solution

liquide à une solution immobilisée sous la forme d'un verre à basse température, par exemple.[6] De plus, la forme du spectre d'émission caractéristique de ce type de transition comporte plusieurs bandes d'intensité variable dues à différentes transitions vibrationnelles observables à basse température, mais aussi à température plus élevée selon les cas. Ces bandes vibrationnelles, comme leurs noms l'indiquent, sont dues à l'existence de différents états vibrationnels de l'état fondamental (Figure 3). L'observation de ces états est principalement due au fait que ces transitions étant localisées sur un seul ligand, elles sont plus sensibles au principe de Franck-Condon.[7] Pour que la transition soit permise, un certain couplage vibrationnel entre l'état excité et l'état fondamental doit exister, c'est-à-dire qu'ils doivent être géométriquement similaires et certaines énergies sont donc exclues.

Il est à noter que dans très peu de cas la transition électronique responsable de la phosphorescence sera purement due à une seule de ces catégories. De plus, il est très difficile expérimentalement d'établir avec certitude la nature d'une transition. Certaines d'entre elles possèdent des propriétés particulières comme les ^{1}LC (π - π^*) qui possèdent de très larges coefficients d'extinction molaire.[7] Une certaine corrélation peut être observée entre le maximum d'émission (λ_{em}) et l'écart énergétique (ΔE_{elec}) entre la première réduction ($E_{1/2}$ red) et l'oxydation ($E_{1/2}$ ox) pour une série de complexes homologues émettant via un état ^{3}CT. Finalement, toujours pour une série homologue, lorsqu'un changement dans la nature de l'état excité survient, celui-ci est normalement accompagné par l'un ou plusieurs de ces changements : soit le temps de vie τ de l'état excité, le rendement quantique Φ ou les constantes radiative k_r et/ou non radiative $k_{n\text{-}r}$.[6a] De nos jours, les calculs de modélisation moléculaire DFT et TD-DFT permettent d'effectuer ces assignations, indiquant souvent des mélanges entre les différentes transitions.

---

[6] (a) Flamigni, L. ; Barbieri, A. ; Sabatini, C. ; Ventura, B. ; Barigelletti, F., *Top. Curr. Chem.*, 2007, 281, 143. (b) Juris, A. B. V. ; Barigelleti, F. ; Campagna, S. ; Belser P. ; Von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 84.

[7] Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, Sausalito, CA, 1991.

PREAMBULE

Par souci de lisibilité dans ce document, nous décrivons les comportements des composés étudiés en émission suite à une excitation UV en mentionnant la « couleur » de la lumière émise. Par exemple, des termes tels que « émetteur bleu » ou « émission dans le bleu » sont employés pour désigner la couleur émise par un composé sous excitation UV. Bien que cette notion de « couleur » de la lumière émise soit subjective et fonction de l'œil de l'expérimentateur, nous avons fait le choix de la mentionner en tant qu'observation empirique, expérimentale et préalable aux études optiques, caractérisant les propriétés du composé étudié. Cette caractérisation ne préjuge en rien de l'allure du spectre d'émission mesuré à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} utilisée.

Dans les chapitres I et II, si elle n'est pas directement mentionnée, la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} utilisée pour enregistrer les spectres d'émission correspond à la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{max}. Les complexes étudiés lors des chapitres III et IV sont excités à la longueur d'onde maximale observée au sein du spectre d'excitation λ_{exc}, sauf cas particuliers pour lesquels plusieurs bandes sont présentes (ici le maximum de la bande la plus intense est utilisé).

Le temps de vie τ de l'état excité (ou plus couramment appelé temps de vie) est mesuré aux longueurs d'onde maximales d'excitation et d'émission. Aussi, les structures moléculaires déterminées par diffraction des rayons X seront plus simplement appelées « structures RX ».

Pour la simplicité et la compréhension de ce document, nous avons choisi de numéroter les composés issus de la littérature, ainsi que les intermédiaires réactionnels.
Pour les dérivés et complexes importants, nous avons utilisé des lettres de la façon suivante :

- Chapitre I : la lettre A est utilisée pour les dérivés phospholes.
- Chapitre II : la lettre B est utilisée pour les systèmes conjugués utilisant les dérivés phospholes comme ponts entre deux centres métalliques.
- Chapitres III et IV : la lettre C est utilisée pour les assemblages supramoléculaires à base de complexes de Cu(I).

PARTIE I

Les Systèmes π-conjugués à base de Phospholes

I. A la découverte d'un hétérocycle pas comme les autres : le phosphole

Au cours de ces dernières décennies, le développement de nouveaux matériaux organiques pour des applications en optoélectronique comme les cellules solaires organiques (OPVs pour *Organic Photovoltaic Cells*), les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs pour *Organic Light-Emitting Diodes*) ou encore les transistors organiques à effet de champ (OFETs pour *Organic Field Effect Transistors*), suscite un grand intérêt dans le domaine de la recherche tant académique qu'industrielle.[1] Les matériaux utilisés dans ces dispositifs comportent principalement des hétérocyclopentadiènes (thiophènes et pyrroles) comme sous-unités structurales. Une attention particulière est alors portée sur les structures, l'aromaticité, la synthèse et la réactivité de ces hétérocyclopentadiènes, car les propriétés optiques et redox des systèmes π-conjugués les intégrant, sont directement liés à la nature de l'hétéroatome qui ponte l'unité 1,3-butadiène.

Dans la famille des hétérocyclopentadiènes, le cycle phosphole est le moins utilisé pour la construction de systèmes π-conjugués car il ne présente pas la même réactivité que les cycles thiophène, furane ou pyrrole. Par exemple, le *1H*-phosphole a uniquement pu être caractérisé par spectroscopie RMN à -100°C, car il s'isomérise à température ambiante en un *2H*-phosphole *via* un déplacement sigmatropique de type [1,5]. Puis, ce dérivé se dimérise rapidement en un dérivé cyclique *endo via* une réaction de Diels-Alder (Schéma 1).

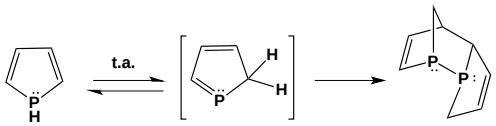
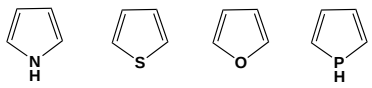


Schéma 1. Isomérisation du 1H-phosphole parent à température ambiante.

Le degré d'aromaticité du phosphole a longtemps été au cœur de nombreuses controverses[2] et plusieurs études théoriques basées sur des critères énergétiques, structuraux et magnétiques ont permis de conclure que le *1H*-phosphole est un cycle faiblement aromatique.[2,3] Il possède une aromaticité (NICS(0) = -5,3) légèrement supérieure à celle du cyclopentadiène (NICS(0) = -3,2), contrairement au pyrrole (a), au thiophène (b) et au furane (c) (Figure 5).



	(a)	(b)	(c)	(d)
NICS(0)	-15,1	-13,6	-12,3	-5,3

Figure 5. Valeurs de NICS(0) (a) Pyrrole (b) Thiophène (c) Furane (d) Phosphole.

La faible aromaticité du phosphole trouve son origine dans deux de ses propriétés intrinsèques : (*i*) son atome de phosphore tri-coordiné adopte une géométrie pyramidale et, (*ii*) sa paire libre d'électrons exhibe un fort caractère s. La géométrie pyramidale de ce phosphore tri-coordiné empêche une interaction conséquente entre sa paire libre d'électrons (qui pointe vers l'extérieur du cycle) et le système diénique endocyclique, contrairement à son analogue azoté le pyrrole (Figure

6). De plus, cette géométrie induit une conjugaison efficace entre les orbitales σ*(P-C) exocycliques et les orbitales π* du système diénique, entraînant la stabilisation de l'orbitale la plus basse vacante BV (appelée aussi LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).[4]

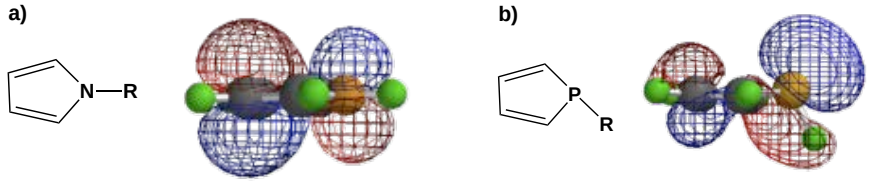
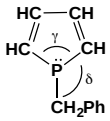


Figure 6. Représentations de l'orbitale HO de l'atome de phosphore a) du pyrrole et b) du phosphole.

Le faible caractère aromatique a été mis en évidence par l'analyse des données structurales telles que le BLA (pour *Bond Length Alternation*) qui correspond à la différence de longueur entre les liaisons simples et doubles du système conjugué. Cette valeur permet d'apprécier la délocalisation effective des électrons π le long de ce système : elle sera d'autant plus importante que le BLA sera faible.[5] Des données expérimentales prenant comme référence le 1-benzylphosphole ont pu être obtenues à partir de l'analyse de sa structure par diffraction des rayons X.[2a] Un raccourcissement des liaisons P-C intra-cycliques (1,78 Å *vs* 1,84 Å pour une liaison P-C normale) suggère une délocalisation électronique au sein du cycle phosphole mais, la différence notable entre les longueurs de liaisons de ce système diénique montre que cette délocalisation reste faible (Figure 7). En effet, la détermination du BLA montre que les liaisons dans le cycle phosphole ont un caractère marqué de liaisons doubles et simples.



C=C 1,343 Å γ 90,7°
C-C 1,438 Å δ 106°
P-C 1,783 Å

Figure 7. Structure du 1-benzyl-phosphole et ses longueurs de liaisons.

De plus, l'analyse des angles autour du phosphore montre que cet hétéroatome adopte une géométrie pyramidale ne favorisant pas un recouvrement efficace entre la paire libre et le système diénique. En effet, des calculs ont montré qu'un phosphole plan serait plus aromatique que le pyrrole mais, cette énergie de stabilisation aromatique (12 - 18 kcal.mol^{-1}) ne serait pas suffisante pour franchir l'importante barrière énergétique qui forcerait l'atome de phosphole à être plan.[6] Elle est cependant responsable de la faible barrière d'inversion de l'atome de phosphore au sein du phosphole (16 kcal.mol^{-1}) comparé à son analogue saturé, le phospholane (36 kcal.mol^{-1}).[7]

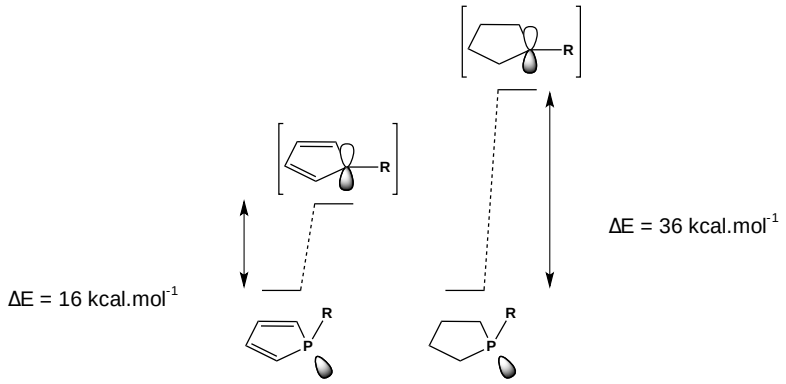


Figure 8. Comparaison de la barrière énergétique d'inversion d'un phosphole et d'un phospholane.

Alors que les 1-alkyl-phospholes et 1-aryl-phospholes présentent la même aromaticité que le *1H*-phosphole, celle-ci est fortement influencée par la nature des substituants situés sur le cycle et surtout ceux directement liés à l'hétéroatome.[8] De manière générale, l'atome de phosphore va réagir directement en présence d'un électrophile à cause de la faible aromaticité du cycle, contrairement au pyrrole (Figure 9a). La délocalisation des électrons au sein du cycle est quasiment supprimée lorsqu'un groupement peu encombrant et/ou très électroattracteur (comme un groupe halogénure ou alkoxyle) est porté par l'atome de phosphore, favorisant ainsi les cycloadditions [4+2] avec des diénophiles (Figure 9c).

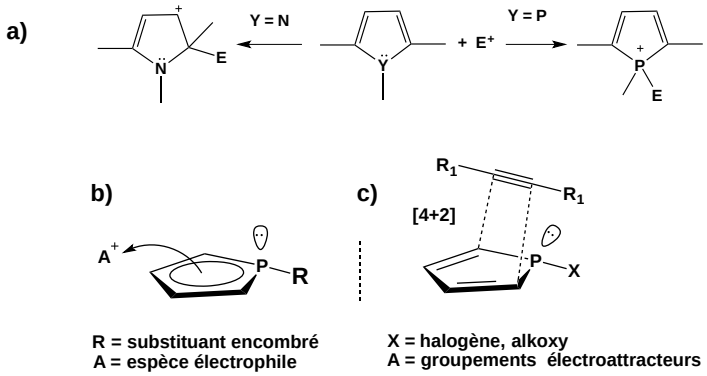


Figure 9. Différentes réactivités du cycle phosphole en fonction de la nature des substituants situés sur l'atome de phosphore.

Cependant, les phospholes qui sont dotés d'un substituant très encombré (tel qu'un groupement mésityle) sur leur atome de phosphore, ont une géométrie plutôt aplanie ; ce qui leur confère un caractère aromatique élevé (proche de celui du pyrrole), engendrant une réactivité nouvelle telle que la substitution électrophile aromatique (Figure 9b).[9]

Ces résultats montrent que les propriétés électroniques du cycle phosphole peuvent être subtilement modifiées, en faisant varier le substituant se trouvant sur l'atome de phosphore. De plus, la position énergétique et spatiale de la paire libre d'électrons de l'atome de phosphore(III) la rend tout à fait accessible pour réaliser des modifications chimiques telles que l'oxydation (par un oxygène, un soufre ou un sélénium), l'alkylation ou encore la coordination à divers métaux de

transitions (le tungstène, l'or, le platine, le palladium…) ; ce qui entraîne une modification de l'énergie des orbitales frontières HO (pour l'orbitale la plus haute occupée) et BV (pour l'orbitale la plus basse vacante). Cette faculté propre aux phospholes permet alors d'avoir accès à un large panel de composés possédant des propriétés physico-chimiques complètement différentes, à partir d'une même structure.[10]

Compte tenu de ces propriétés, le cycle phosphole offre d'intéressantes perspectives dans le développement de nouveaux systèmes π-conjugués. Cependant, certains aspects tels que la synthèse, la réactivité du phosphole, restent encore limités comparés à la chimie de ses homologues pyrroles, thiophènes et furanes qui date du XIX^{ème} siècle. Dans la partie suivante seront présentées les différentes méthodes de synthèse des cycles phospholes.

II. Méthodes de synthèses du cycle phosphole

De nos jours, il existe de nombreuses voies de synthèse permettant d'accéder aux phospholes et de les intégrer dans un système π-conjugué ; ce qui va permettre de pouvoir ensuite étudier leurs propriétés physiques et les utiliser dans de potentielles applications.

Il y a presque soixante ans, le premier phosphole, le pentaphényl-phosphole (Schéma 2), a été synthétisé par deux groupes de recherche différents.[11,12] Les voies de synthèse reposent toutes deux sur le couplage réducteur de deux molécules de 1,2-diphényl-acétylène, suivi de la réaction avec un équivalent de dichloro-phénylphosphine (Schéma 2). Pour obtenir ce pentaphényl-phosphole, Braye et Hübel[1] décrivent le couplage d'alcynes au sein de la sphère de coordination d'un atome de fer, tandis que Leavitt *et al.*[2,13] proposent de faire réagir le 1,4-dilithio-tétraphényl-butadiène avec la dichloro-phénylphosphine.

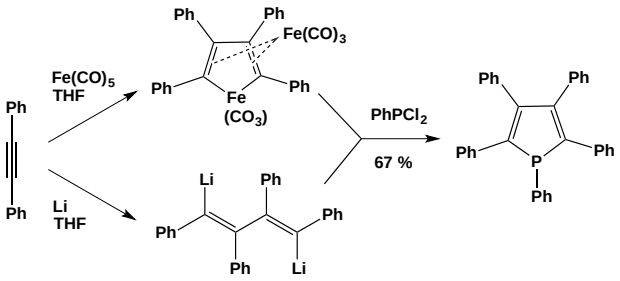


Schéma 2. Synthèses du premier phosphole : le pentaphényl-phosphole.

Ces réactions utilisant la dichloro-phénylphosphine comme source de phosphore, permettent d'obtenir de bons rendements (environ 70 % ; Schéma 2) mais l'utilisation d'autres phosphines est réalisée avec moins de succès.[14] De plus, l'utilisation de lithium métallique est incompatible avec un certain nombre de groupements fonctionnels. Au fil des années, d'autres méthodes synthétiques ont alors été développées pour pallier à ces restrictions.

Méthode de Märkl

En 1967, Märkl, Potthast *et al.* décrivent une méthode efficace pour la synthèse de 2,5-diarylphospholes basée sur une cycloaddition de type [4+2] entre des 1,4-diaryl-1,3-butadiènes et la phénylphosphine (Schéma 3).[15] Cette dernière est généralement activée par l'utilisation de catalyseurs tels que des organolithiens (R-Li), des bases fortes (KOH par exemple), des sels métalliques (tels que CuCl) ou encore l'AIBN (azobisisobutyronitrile).

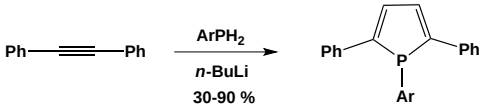


Schéma 3. Synthèse de phospholes proposée par Märkl.

Les dérivés butadiènes étant facilement obtenus par dimérisation oxydante des acétylènes correspondants, cette méthode peut être largement appliquée à la synthèse de 2,5-diarylphospholes et de 2-alkyl-5-aryl-phospholes, non substitués en positions 3 et 4. Aussi, l'emploi d'une phosphine primaire ainsi que d'une base forte restreint encore le schéma de substitution aux groupes alkyles et aryles. Malgré ces quelques contraintes, la voie de synthèse de Märkl a permis plus récemment de développer des phospholes asymétriques (Schéma 3).[16]

Méthode de Mc Cormack

En 1962, Hocking *et al.* utilisent la réaction de cycloaddition de Mc Cormack[17] à haute température en faisant réagir la dichloro-phénylphosphine avec le 1,4-diphényl-1,3-butadiène, pour obtenir le pentaphényl-phosphole avec un rendement similaire à la toute première synthèse (Schéma 4, 67 %).[18] Les schémas de substitution du diène et de la phosphine jouent ici un rôle crucial dans l'efficacité de cette méthode : par exemple, le 1,2,5-tri-*para*-tolylphosphole est préparé avec un rendement ne dépassant pas 13 %.[19]

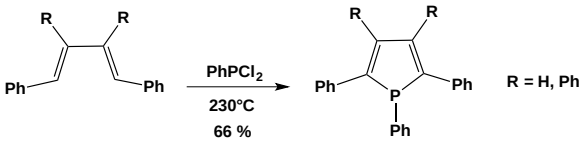


Schéma 4. Synthèse du pentaphénylphosphole[11] et du 1,2,5-triphénylphosphole[20] par la méthode de Mc Cormack.

De plus, la réaction se faisant à haute température, un réarrangement sigmatropique de type [1,5] peut avoir lieu, pouvant engendrer des échanges de substituants (Figure 10).

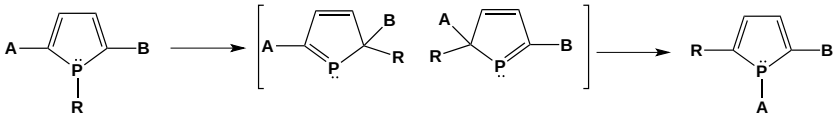


Figure 10. Réarrangement sigmatropique [1,5] du phosphole.

Méthode de Mathey

En 1967, Quin *et al.* réalisent la première synthèse d'un phosphole non substitué.[21] L'oxyde de phospholène subit une dibromation puis, l'atome de phosphore est réduit avec un silane ; le phosphole final est obtenu par déshydrohalogénation du phospholane (Schéma 5).

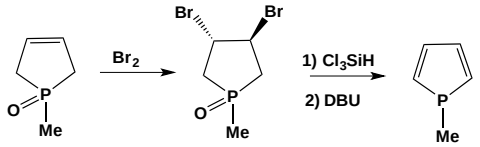


Schéma 5. Synthèse de phosphole proposée par Quin.

Ensuite, deux ans plus tard, Mathey *et al.* proposent une nouvelle stratégie pour améliorer le protocole initial : la déshydrohalogénation du sel de phospholénium, se faisant auparavant à reflux dans le benzène avec une base forte, se réalise désormais avec une amine tertiaire.[22] Cette méthode de synthèse, considérée comme étant la plus simple et la plus polyvalente, s'effectue à température ambiante dans le dichlorométhane et avec des bases très peu nucléophiles telles que la N-méthylimidazole ou la 2-méthylpyridine (Schéma 6).[2c,23] Le sel de 3-phospholénium initial peut être obtenu par cycloaddition de McCormack ou par oxydation de l'atome de phosphore du 3-phospholène correspondant.

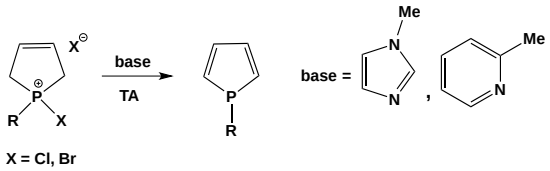


Schéma 6. Synthèse de phosphole par déshydrohalogénation d'un sel de phospholénium.

Méthode de Fagan-Nugent

La méthode décrite par Fagan et Nugent utilise la réaction de Negishi[24] qui consiste à préparer des zirconacyclopentadiènes à partir d'alcynes et du fragment zirconocène « Cp_2Zr » (Schéma 7).[25] L'espèce Cp_2Zr est générée *in situ* par réduction de Cp_2ZrCl_2 en présence de BuLi. Dans une deuxième étape, une réaction de métathèse entre PCl_3 ou $RPCl_2$ et le fragment Cp_2Zr permet d'accéder au phosphole correspondant. Il est à noter que Fagan et Nugent ont utilisé des alcynes symétriques pour éviter l'obtention de divers isomères de position.

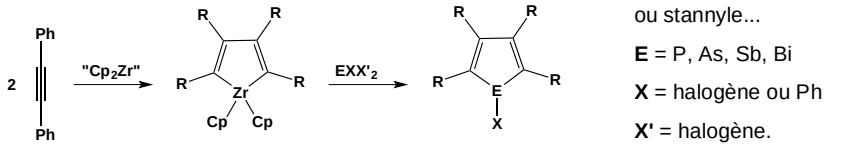


Schéma 7. Synthèse de phospholes à l'aide de la méthode de Fagan-Nugent.

Pour les alcynes non symétriques, la régiosélectivité de l'hétérocycle final dépend des substituants de l'alcyne. Lors de la première étape, les différents métallacycles sont en équilibre (Schéma 8).

Leur proportion relative dépend de leur stabilité qui est essentiellement fonction des interactions stériques entre les groupements présents sur le cycle.

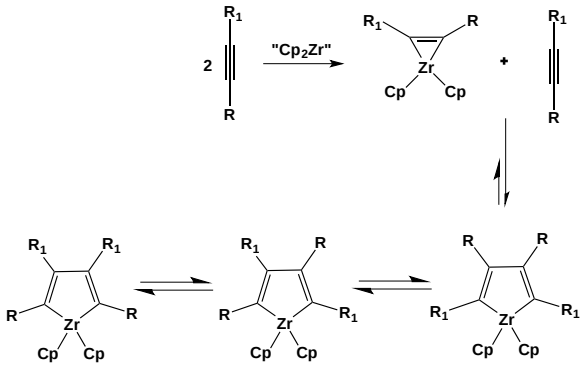


Schéma 8. Différents complexes de zirconium à l'équilibre.

De plus, le carbone lié au zirconium présente une charge négative importante ; ainsi, si le substituant de l'alcyne est de nature à stabiliser les charges négatives (trialkylsilyles par exemple), celui-ci se positionnera en position α du zirconium dans le zirconacycle formé (Schéma 9).

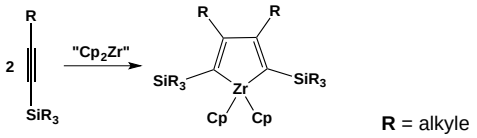


Schéma 9. Zirconacycle à motifs trialkylsilyles en positions α.

Cette stratégie de synthèse basée sur l'emploi de « Cp_2Zr » a été largement utilisée pour la synthèse de phospholes aux propriétés optiques intéressantes ; elle sera développée plus en détail dans la partie III de ce chapitre d'introduction.

Méthode de Sato-Urabe

En 2006, Matano *et al.* ont démontré que le cycle phosphole pouvait aussi être synthétisé dans la sphère de coordination du titane (II). En se basant sur la méthode de Sato et Urabe[26] qui utilise un intermédiaire titanacyclopentadiène, de nouveaux phospholes substitués en position α par des esters ont pu être développés (Schéma 10).[27]

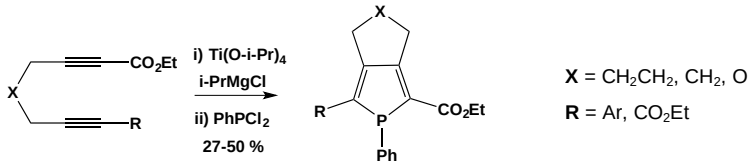


Schéma 10. Synthèse de phospholes à l'aide de la méthode de Sato-Urabe.

Quelques années plus tard, ce même groupe a adapté cette synthèse pour préparer des oligo- et poly-phospholes à partir de dérivés α-stannylphospholes et α-iodophospholes (Schéma 11).[28]

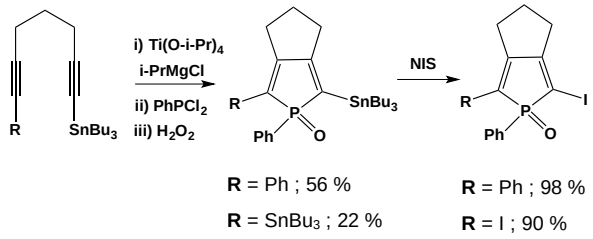


Schéma 11. Synthèse de dérivés α-stannylphospholes et α-iodophospholes.

De plus, cette méthode récente de Sato-Urabe, reposant sur l'emploi de complexes de titane(II), a notamment permis de synthétiser de nouveaux cycles phospholes dont la nature des substituants ne permettait pas l'utilisation des autres méthodes de synthèse présentées auparavant.

En 2012, Erker *et al.* ont publié une nouvelle méthode de préparation de phospholes en utilisant une réaction de 1,1'-carboboration de Wrackmeyer. Celle-ci permet de synthétiser en une seule étape des phospholes substitués en position 3 par un groupement boryle à partir de dérivés bis(alkynyl)phosphanes (Schéma 12).[29]

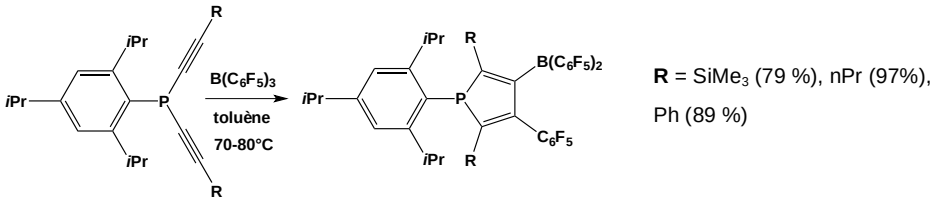


Schéma 12. Synthèse de phospholes via une 1,1'-carboboration.

Tomita *et al.* ont eux adapté la méthode de Sato-Urabe pour la construction de polymères π-conjugués à partir de diynes terminales et de phosphines dihalogénées (Schéma 13).[30] Cette simple réaction permet le développement de nouveaux assemblages polymériques à base de phosphore, pouvant être utilisés par la suite dans des dispositifs en optoélectronique.

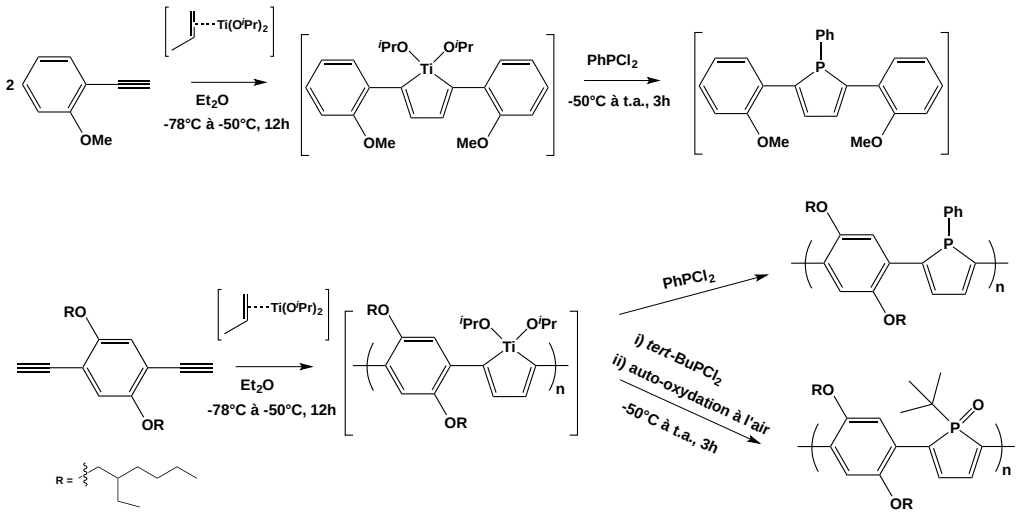


Schéma 13. Synthèse d'un composé modèle et de polymères à partir d'une unité titanacyclopentadiène.

Très récemment, Pietschnig *et al.* ont étudié l'approche synthétique de Märkl vis-à-vis des phospholes et ont mis en évidence la silylation des intermédiaires réactionnels (Schéma 14 et Schéma 15).[31] La présence de substituants silylés en position β va engendrer la modification des propriétés de luminescence de ces composés.

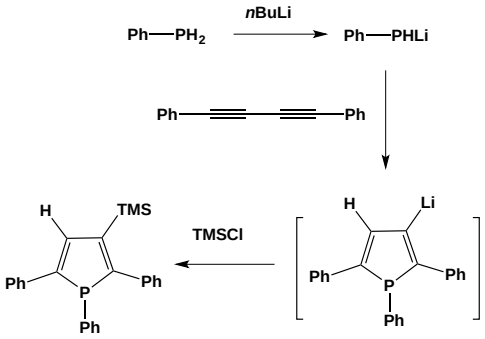


Schéma 14. Synthèse d'un β-silylphosphole via un phosphanide monolithié.

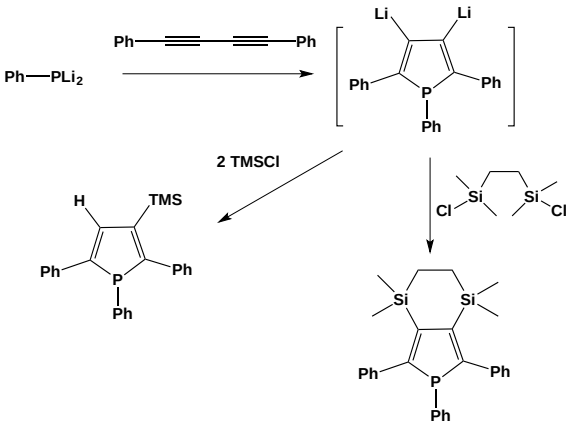


Schéma 15. Synthèse de β-bis-silylphospholes via un phosphanide dilithié.

Synthèses de benzo[b]phospholes

Il existe aussi différents types de phospholes fusionnés avec un ou deux autres cycles aromatiques (Figure 11). Le plus souvent ce deuxième groupement est un cycle benzène, mais des hétérocycles comme le thiophène ou le furane peuvent aussi être retrouvés. Dans cette partie, seuls les benzo[b]phospholes seront présentés ; leur structure étant proche de celle des phospholes simples vus auparavant. Cependant, cette classe de phospholes fusionnés ne présente pas les mêmes propriétés électroniques, ni la même réactivité que les phospholes classiques. En effet, les dibenzophospholes se comportent comme deux cycles pontés par un atome de phosphore[32] et la double liaison située en β du phosphore chez les benzo[b]phospholes se comporte comme une fonction alcène classique.

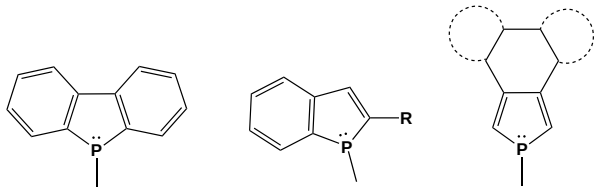


Figure 11. Exemples des différents types de phospholes fusionnés : a) Dibenzophosphole ; b) Benzo[b]phosphole ; c) Benzo[c]phosphole (en pointillés sont représentés les autres cycles aromatiques fusionnés à ces positions).

Durant ces dernières années, de nombreuses réactions de cyclisations permettant la formation de benzo[b]phospholes (plus couramment appelés benzophospholes) ont été développées et certaines méthodes de synthèse récentes vont être décrites dans cette partie.[33]

En 2008, Tsuji, Nakamura *et al.* ont décrit la cyclisation d'une phosphine secondaire comportant un substituant de type alkynylaryle en position *ortho* et un groupe encombrant le 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle (Mes*) sur l'atome de phosphore, en utilisant du butyllithium (Schéma 16).[34] Le benzophosphole intermédiaire lithié en position 3 peut ensuite réagir avec différents électrophiles. De plus, le groupement Mes* peut être enlevé en conditions réductrices et certains benzophospholes oxydés obtenus, plus stables, sont utilisés en tant que semi-conducteurs organiques dans des OLEDs ou des OPVs.[35]

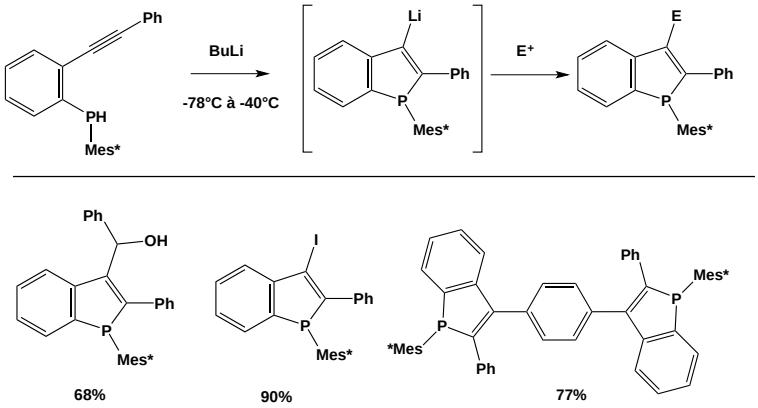


Schéma 16. Formation d'un benzo[b]phosphole par cyclisation d'une ortho-alkynylarylphosphine utilisant un intermédiaire lithié.

La même année, Sanji *et al.* ont développé une réaction de cyclisation catalysée par du *tert*-butylate de potassium (*t*-BuOK) à partir d'une phosphine oxydée substituée en *ortho* par un groupement alkynylphényl(aryle), pour obtenir de nouveaux benzophospholes oxydés (Schéma 17).[36] Ce protocole leur a permis de développer une série de benzophospholes substitués en position 2 qui exhibent une émission de fluorescence dans la zone du bleu-vert.

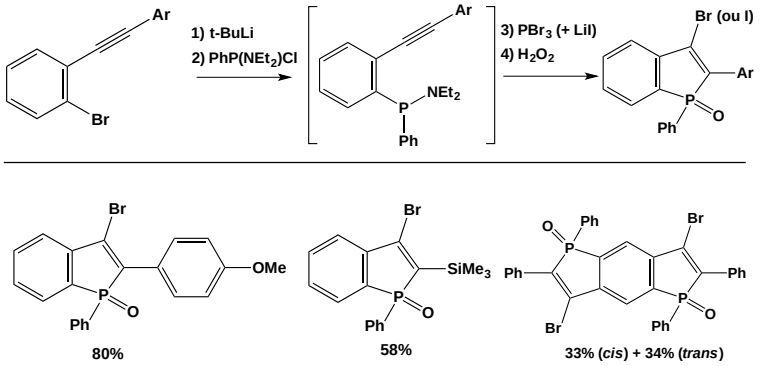


Schéma 17. Formation d'un benzo[b]phosphole par cyclisation d'une ortho-alkynylarylphosphine oxydée, catalysée par t-BuOK.

Duan, Mathey *et al.* ont récemment démontré que le traitement d'un *ortho*-diphénylphosphinophénylalcyne avec un excès de Li métallique entraîne la formation d'un phosphure, qui réagit avec la liaison triple pour former un cycle phosphole (Schéma 18a).[37] La réduction de la liaison P-Ph génère un phospholure qui est piégé par un électrophile (comme l'iodure de méthyle MeI) et l'atome de phosphore peut être oxydé par du peroxyde d'hydrogène, pour former le benzophosphole oxydé correspondant.

Ce groupe de recherche a aussi développé une autre méthode de synthèse des benzo[b]phospholes à partir d'une réaction co-catalysée par des dérivés de palladium et de cuivre (Schéma 18b).[38] Le mécanisme proposé implique l'addition oxydante de la liaison P-Ph sur le Pd, la phospha-palladation intramoléculaire de l'alcyne , avec une étape finale d'élimination réductrice.

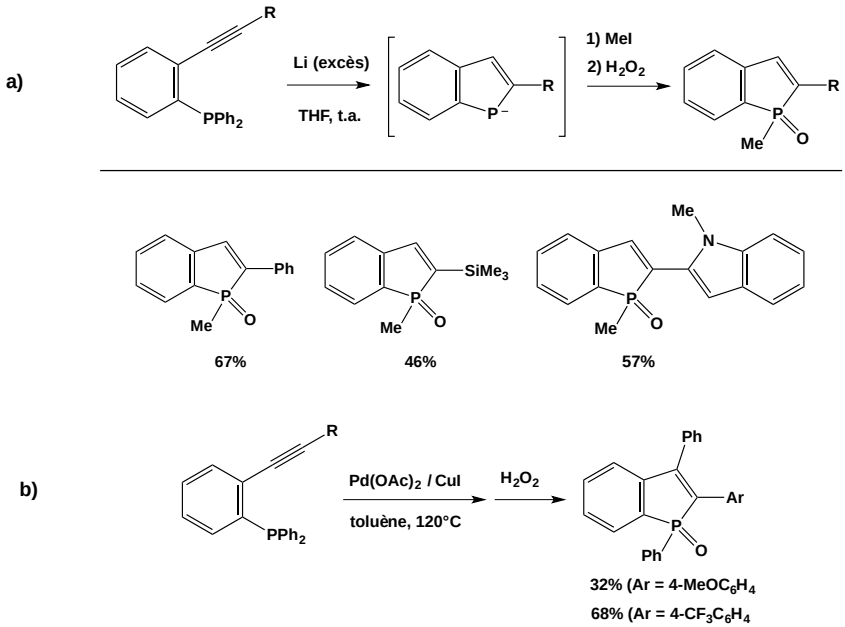


Schéma 18. Réactions de cyclisation intramoléculaire de dérivés ortho-alkynylphényl(diphényl)phosphines.

Les groupes de Sato/Miura et de Duan ont indépendamment développé une approche d'annélation basée sur le couplage déshydrogénant entre une arylphosphine secondaire oxydée et un alcyne di-substitué (Schéma 19).[39]

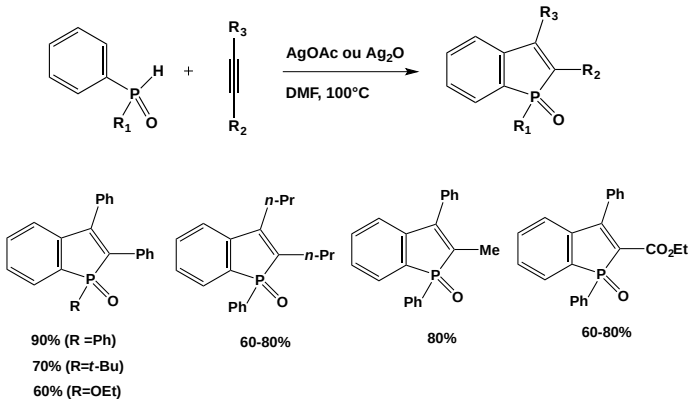


Schéma 19. Annélation oxydante catalysée par un oxyde d'argent à partir d'arylphosphines oxydées et d'alcynes.

Cette réaction nécessite une seule étape de synthèse utilisant un agent métallique oxydant tel que AgOAc, Ag_2O ou $Mn(OAc)_3$ et se révèle efficace pour une grande variété de substituants. Cependant, il existe quelques limitations vis-à-vis de la régiosélectivité : par exemple, à partir d'une arylphosphine oxydée substituée en position 4, deux isomères substitués en positions 5 et 6 du benzophosphole sont obtenus (Schéma 20).

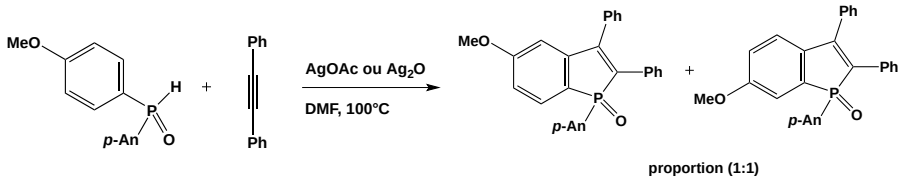


Schéma 20. Mise en évidence de la régiosélectivité vis-à-vis de la réaction d'annélation oxydante par Ag(I).

D'autre part, ces quatre dernières années ont permis à Matano *et al.* de démontrer l'utilité synthétique des 2-bromobenzophospholes (Schéma 21).[40] Ces dérivés sont préparés en plusieurs étapes à partir de précurseurs linéaires (*via* des intermédiaires di-lithiées) et peuvent ensuite être utilisés dans des réactions de couplages de type Stille, Suzuki-Miyaura, Heck ou encore Sonogashira.

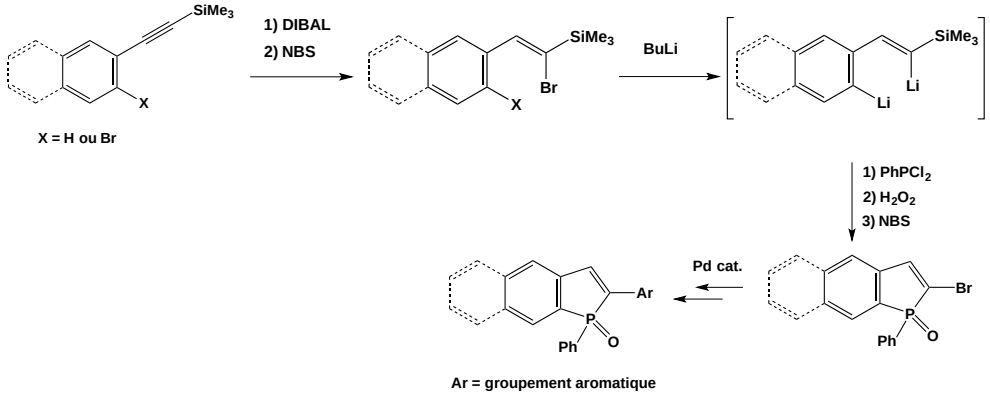


Schéma 21. Synthèse de benzophospholes à partir d'intermédiaires di-lithiés.

Ogasawara *et al.* ont aussi développé une méthode de synthèse des benzo[b]phospholes, inspirée de celle de Fagan-Nugent, qui permet la formation d'un intermédiaire zirconacyclopentadiène.[41]

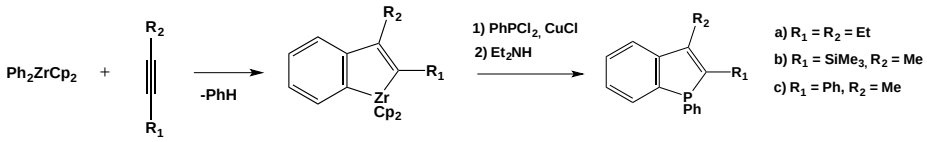


Schéma 22. Formation de benzophospholes utilisant un intermédiaire zirconacyclopentadiène.

Cette année, Lakhdar / Gaumont *et al.* ont décrit la première méthode de synthèse photocatalytique pour synthétiser des benzophospholes fonctionnalisés à partir d'arylphosphines oxydées et d'alcynes. Dans cette réaction, l'éosine Y est utilisée comme catalyseur et l'ion tétrafluoroborate de N-éthoxy-2-méthylpyridinium comme oxydant (Schéma 23).[42]

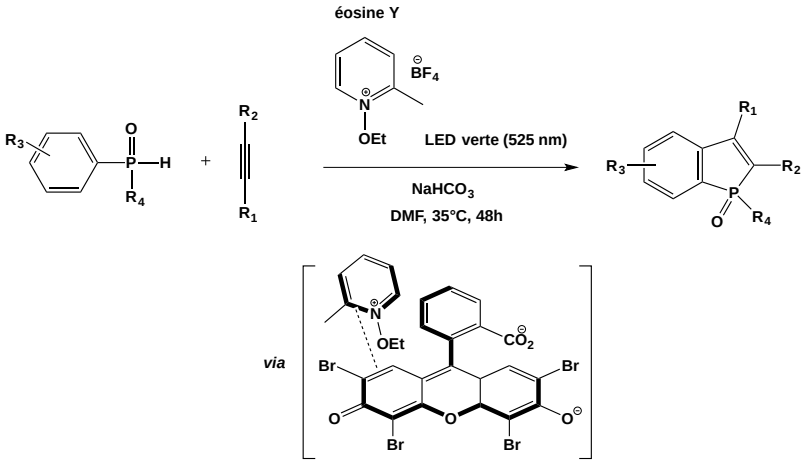


Schéma 23. Synthèse de benzo[b]phospholes oxydés par une approche photoredox dans le visible.

En plus de la variété de dérivés benzo[b]phospholes qui peuvent être développés, l'avantage de cette méthode réside dans le fait que des conditions douces sont utilisées (température ambiante) et la présence d'aucun agent oxydant métallique coûteux n'est requis (comme les dérivés d'Ag(I), de Li ou les sels de Mn(III) utilisés dans les méthodes précédentes[34-40]).

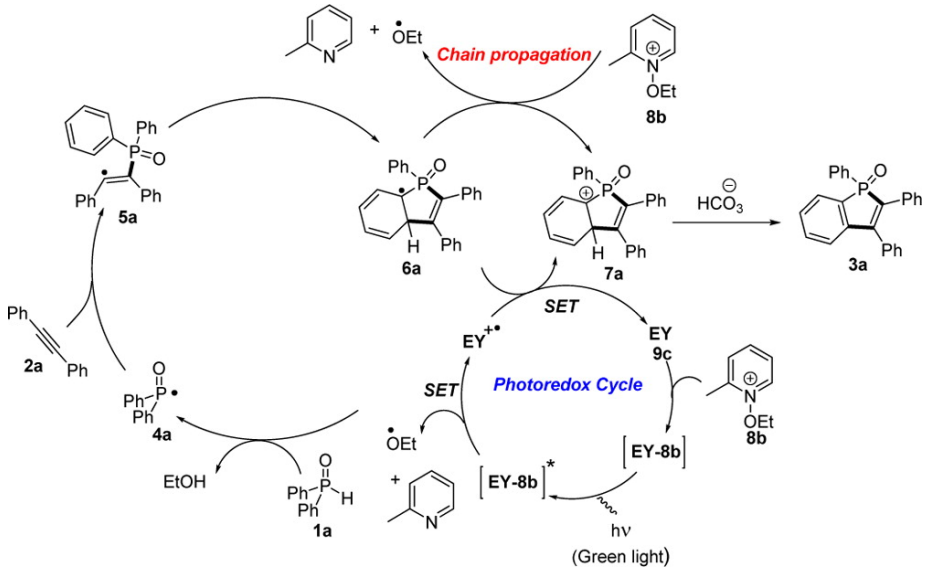


Schéma 24. Mécanisme proposé pour la formation de benzo[b]phospholes via une catalyse photoredox.[42]

En effet, l'étape d'oxydation de la phosphine de départ pour générer le radical phosphinoyle correspondant est désormais possible grâce à la formation d'un complexe « donneur – accepteur d'électrons » entre l'éosine Y et le sel de pyridinium, sous irradiation UV (Schéma 24).

Durant ces cinquante dernières années, de nombreuses méthodes de synthèse de dérivés phospholes ont ainsi été développées. Dès lors que la formation de ce cycle phosphoré a été plus ou moins maîtrisée, les propriétés physiques de ces dérivés ont fait l'objet d'études approfondies et ils se sont avérés être de bons candidats pour le développement de nouveaux matériaux π-conjugués utilisés dans le domaine de l'optoélectronique, ou encore de l'optique non-linéaire par exemple. Dans le paragraphe suivant seront présentés différents systèmes π-conjugués intégrant un cycle phosphole, ainsi que leurs propriétés.

III. Intégration d'une unité phosphole dans des systèmes π-conjugués

Si les premiers phospholes ont été décrits dans les années 1950, les voies synthétiques combinant hauts rendements et diversité de substitutions n'ont été établies qu'une dizaine d'années plus tard. Ainsi, la chimie des phospholes est assez récente comparée aux autres hétérocycles, comme le pyrrole et le thiophène, qui ont été découverts au 19ème siècle. De nos jours, cette chimie des phospholes (synthèse, réactivité, coordination etc ...) a atteint une certaine maturité, permettant leur utilisation pour l'ingénierie moléculaire de matériaux π-conjugués.[43]

Les 2,5-diphénylphospholes (Figure 12), découverts en 1960, sont les premiers systèmes π-conjugués étendus connus chez cette famille hétérocyclique.[1-4,8b]

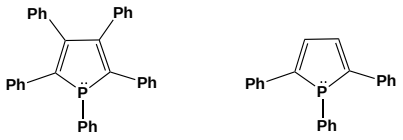


Figure 12. Les premiers 2,5-phénylphospholes.

Ces deux dérivés 1 et 2 présentent des spectres d'absorption dans le visible avec des maxima λ_{max} centrés à 358 nm et 374 nm, respectivement.[44] De plus, la structure cristalline du composé 2 a révélé que le cycle phosphole et les substituants phényles en positions 2,5 étaient quasiment coplanaires[45] ; ce qui suggère la présence d'un système π-délocalisé impliquant la partie diénique du phoshole et les deux phényles. Cependant, cette importante observation structurale n'a pas été prise en considération à cette époque et, ce n'est qu'au courant des années 1990, qu'un intérêt a été porté vis-à-vis des phospholes pour le développement des matériaux π-conjugués.

En 1991, Mathey *et al.* ont préparé une série d'oligomères basés sur des cycles phospholes, thiophènes et furanes mais, leur synthèse nécessite plusieurs étapes de déprotection, réduction, bromination et déhydrohalogénation.[46] Six ans plus tard, l'approche organométallique de Tilley *et*

al. permet d'accéder à des polymères par couplage intermoléculaire.[47] Cependant, la présence de segments conjugués croisés et la structure irrégulière des composés obtenus limitent la délocalisation des électrons le long de la chaîne principale et entraînent un écart énergétique important entre l'orbitale la plus haute occupée HO et l'orbitale la plus basse vacante BV (plus couramment appelé « écart HO-BV »).

En 1999, la toute première étude de systèmes π-conjugués contenant une unité phosphole, à partir d'une approche modèle systématique, a été réalisée par le groupe « Phosphore et Matériaux Moléculaires » à Rennes (Schéma 25). En effet, des 2,5-di(hétéroaryl)phospholes sont ainsi synthétisés à partir de la méthode de Fagan-Nugent (cf. page 22).[25] La clef pour obtenir la 2,5-substitution désirée est de réaliser le couplage oxydatif à partir de diynes possédant des espaceurs de type $(CH_2)_3$ ou $(CH_2)_4$.[10,48] L'intermédiaire zirconacyclopentadiène, extrêmement sensible à l'air et à l'humidité, va réagir *in situ* avec des dihalogénophosphines pour donner les phospholes correspondants avec d'assez bons rendements (23 – 96 %).

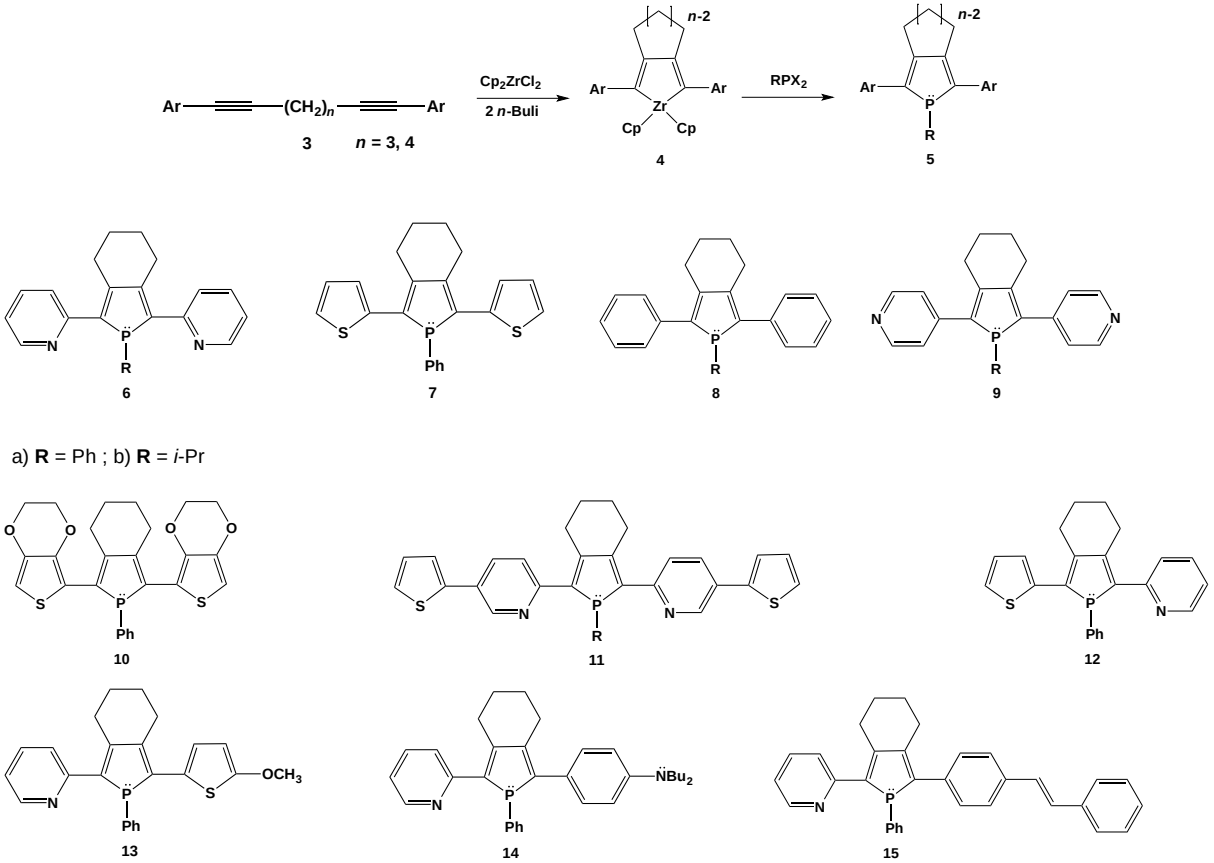


Schéma 25. Approche systématique proposée par Réau et al. pour la synthèse de 2,5-di(hétéroaryles).

Cette approche générale va ainsi permettre d'introduire sur ce cycle en positions 2 et 5, des cycles aromatiques électrodonneurs (thiophène, phényle etc…) et électroaccepteurs (comme la pyridine). Cette diversité structurale est cruciale pour le développement de nouveaux matériaux basés sur des cycles phospholes car, elle permet de pouvoir comparer ces différents dérivés et ainsi mettre en évidence les relations structure-propriétés. De plus, il est à noter que ces 2,5-

di(hétéroaryl)phospholes sont thermiquement stables, même si leur manipulation dépend grandement de la nature du substituant présent sur l'atome de phosphore. En effet, tandis que le *1H*-phosphole parent ne peut être caractérisé par spectroscopie RMN ^{1}H qu'à -100°C (Partie I, Schéma 1), les phospholes possédant des groupements de type phényle, cyclohexyle ou encore alkoxy sur l'atome de phosphore sont stables à température ambiante.[49]

Les dérivés phospholes 6a et 7 (Schéma 25) ont été caractérisés par des études de diffraction de rayons X et, malgré la nature différente de leurs substituants en positions 2 et 5 (pyridine à caractère électroattracteur pour 6a ; thiophène à caractère électrodonneur pour 7), leurs paramètres métriques sont similaires et suggèrent une délocalisation électronique impliquant les trois hétérocycles. De plus, l'observation d'un maximum d'absorption centré dans la région du visible pour ces deux dérivés 6a et 7 confirme la présence d'un système π-conjugué étendu.
La position énergique associée à ces bandes d'absorption, attribuées à des transitions π- π*,[10,50] dépend autant de la nature du substituant se trouvant sur l'atome de phosphore, que de ceux se trouvant aux positions 2 et 5. En effet, un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (λ_{max}) des P-aryl phospholes comparés aux P-alkyl phospholes correspondants est observé (Tableau 1, 6a vs 6b). Aussi, un déplacement bathochrome est observé lorsque les substituants en position 2,5 sont remplacés soit par des cycles 2-pyridyles ($\Delta\lambda_{max}$ = 36 nm), soit par des groupes thiophènes ($\Delta\lambda_{max}$ = 58 nm).[10]

Toutes ces données suggèrent une diminution graduelle de l'écart HO-BV dans l'ordre de la série des dérivés 7 < 8 < 6a. Des études théoriques ont confirmé cette hypothèse par la présence d'une meilleure interaction entre les orbitales HO du phosphole et du thiophène, entraînant une conjugaison π plus importante au sein du composé 7.[51] De plus, il est important de noter que la valeur du maximum d'absorption λ_{max} correspondant au phosphole 7 (412 nm) subit un déplacement bathochrome comparé aux dérivés pyrrole (322 nm), thiophène (355 nm) et furane (366 nm) substitués par deux thiophènes en positions 2 et 5.[52] Effectivement, la faible aromaticité du cycle phosphole favorise la délocalisation exocyclique des électrons π de la partie diénique.

	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)	E_{pa}[c] (V)	E_{pc}[c] (V)
6a	390	4,02	463	1,1	+0,83	-2,45
6b	371	4,10	458	-	+0,79	-2,67
7	412	3,93	501	5	+0,40	
8	354	4,20	466	14,3	+0,69	-2,88
15	395	4,36	497	15,2	+1,04	-1,95

Tableau 1. Propriétés optiques de di-(hétéroaryl)phospholes en fonction des substituants en positions 2 et 5. ([a] Enregistré dans le THF ; [b] Utilisant la quinine sulfate ou la fluorescéine comme standards avec erreurs ±15 % ; [c] Dans le CH_2Cl_2, avec F_c/F_c^+ comme référence et nBu_4NPF_6 0,2 M comme sel de fond).

Faire varier la nature des substituants en positions 2 et 5 est également un bon moyen de modifier les propriétés photophysiques et redox de ces dérivés organophosphorés.

Par exemple, l'émission de couleur bleue observée pour les diphényl- et di-(2-pyridyl)phospholes 8 et 6a (λ_{em} = 463 et 466 nm respectivement), est déplacée vers le bleu-vert pour le dérivé di-(2-thiényl)phosphole (λ_{em} = 501 nm). Les rendements quantiques varient aussi selon cette 2,5-substitution ; le meilleur fluorophore en solution étant le phosphole dissymétrique 15 (ϕ_f = 15,2 %, Schéma 25). Les études électrochimiques révèlent que les processus redox observés pour tous ces dérivés σ^3-phospholes sont irréversibles et que leurs propriétés redox sont liées aux propriétés électroniques des substituants. En effet, le phosphole 7 possédant des cycles thiophènes électrodonneurs s'oxyde plus facilement que le composé 6a dont les substituants pyridyles sont pauvres en électrons (Tableau 1).

Une des propriétés les plus fascinantes des cycles phospholes est la réactivité de l'atome de phosphore qui permet d'accéder à une diversité structurale. En effet, cette particularité propre à ce type d'hétérocycles offre un accès direct à un large panel de nouveaux dérivés π-conjugués, sans avoir recours à d'autres étapes de synthèse : le phosphore peut notamment subir des oxydations ou se lier à un centre métallique (Schéma 26).

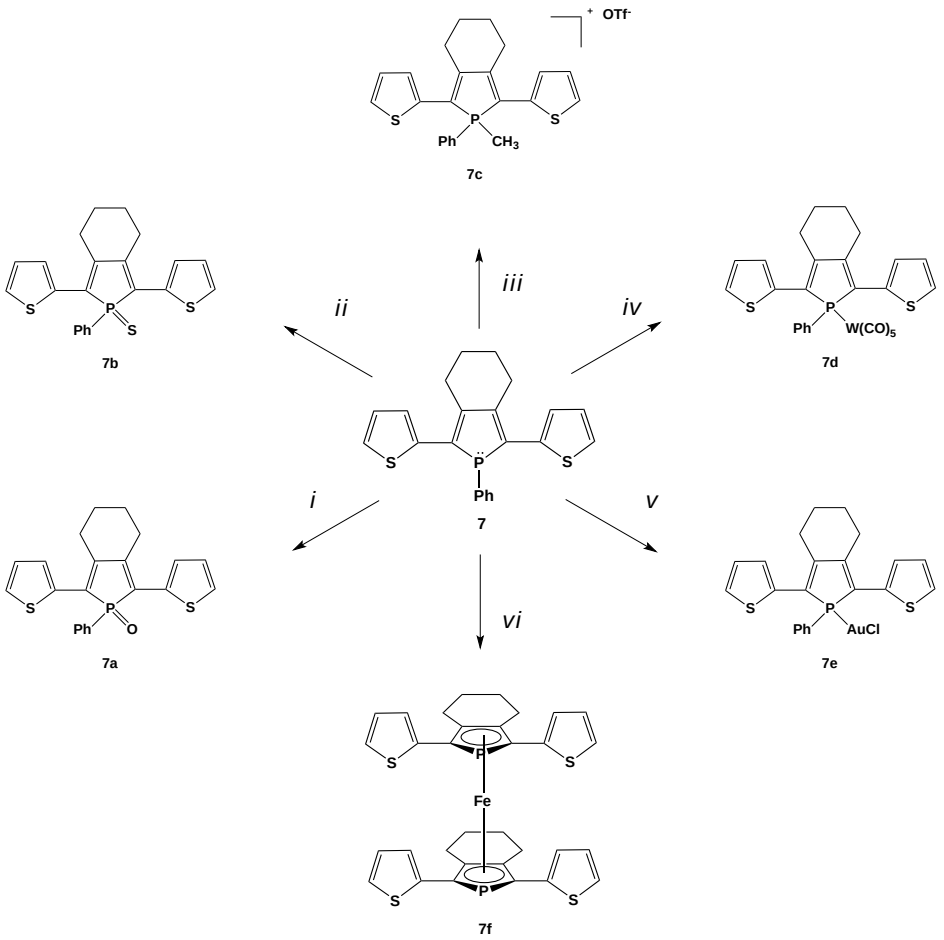


Schéma 26. Réactivité de l'atome de phosphore illustrée dans la série du dérivé dithiénylphosphole 7. i) $Me_3SiOOSiMe_3$ (ou H_2O_2), CH_2Cl_2 ; ii) S_8, THF ; iii) MeOTf (OTf = triflate) ; iv) $[W(CO)_5(thf)]$, THF ; v) AuCl(tht) ; vi) Li / $FeCl_2$.

L'oxydation du σ^3-phosphole 7 en un dérivé neutre σ^4-phosphole 7a (ou 7b), ou en un sel σ^4-phospholium 7c, entraîne un déplacement bathochrome de son spectre d'émission avec une augmentation et une diminution respectives de ses potentiels d'oxydation et de réduction (Tableau 2). Cette tendance peut être rationnalisée par la déficience électronique de l'atome de phosphore qui augmente graduellement. De plus, le rendement quantique associé à l'émission du complexe d'or 7e est notamment plus élevé que celui correspondant au σ^3-phosphole 7, et celui associé au dérivé thioxophosphole 7b (P=S) est presque sept fois supérieur à celui du dérivé oxophosphole 7a (P=O) (Tableau 2) ; la nature de la P-substitution a donc un impact considérable sur les propriétés optiques de ces fluorophores.

	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)	E_{pa}[c] (V)	E_{pc}[c] (V)
7	412	3,93	501	5	+0,40	-
7a	434	3,97	556	0,69	+0,63	-2,03
7b	432	3,98	548	4,6	+0,68	-1,95
7c	442	3,92	593	0,8	+0,92	-1,66
7d	408	4,04	506	1,3	+0,70	-2,20
7e	428	4,10	544	12,9	+0,82	-1,75

Tableau 2. Propriétés physiques de di-(hétéroaryl)phospholes en fonction du P-substituant. ([a] Enregistré dans le THF ; [b] Utilisant la quinine sulfate ou la fluorescéine comme standards avec erreurs ±15 % ; [c] Dans le CH_2Cl_2, nBu_4NPF_6 0,2M, avec F_c/F_c^+ comme référence).

Au fil des années, le cycle phosphole a été associé à d'autres unités présentant des propriétés d'absorption ou d'émission spécifiques. En 2010, Réau/Hissler *et al.* ont synthétisé de nouveaux phospholes dotés de substituants de type fluorène (connus pour leurs propriétés de luminescence),[53a] à partir de la méthode de Fagan-Nugent[25] (Schéma 27).

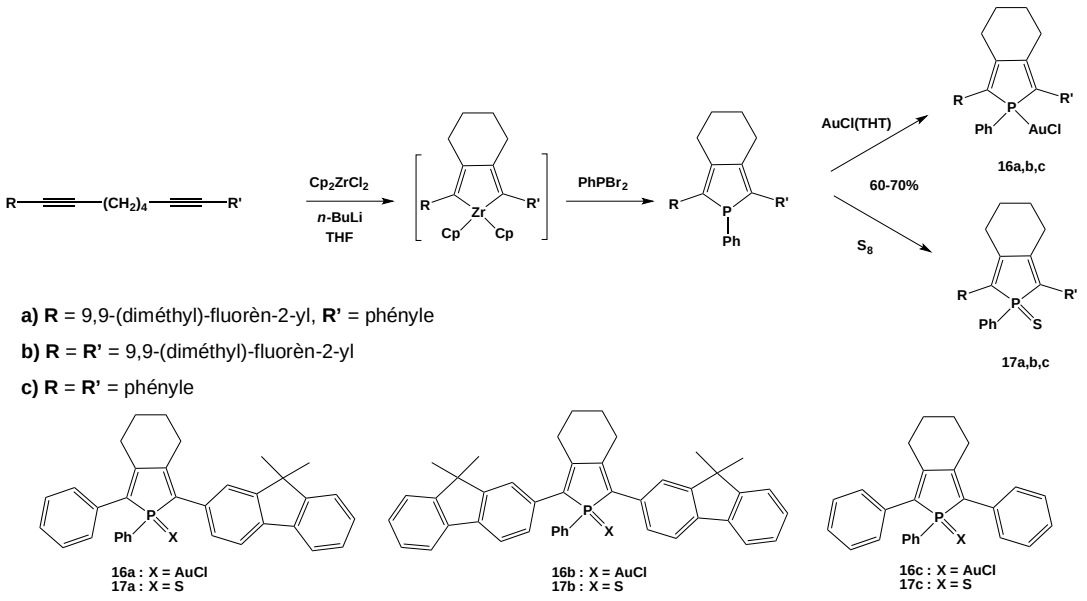


Schéma 27. Synthèse de phospholes portant des groupements fluorènes en positions 2,5.

La nature des substituants en positions 2 et 5 du phosphole a un impact significatif sur les propriétés du composé, qui au contraire ne changent pas selon que l'atome de phosphore soit oxydé par un soufre ou coordiné par un atome d'Au(I). En effet, plus le système π est large, plus l'écart HO-BV diminue (ΔE_{HO-BV}(17b) = 2,64 V < ΔE_{HO-BV}(17a) = 2,79 V < ΔE_{HO-BV}(17c) = 2,98 V) ; ce qui induit un déplacement bathochrome des propriétés optiques (Tableau 3).[32]

	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)	λ_{em}[c] (nm)	ϕ_f[d] (%)
16a	373	4,07	520	3	518	12
16b	387	4,26	560	70	550	26
16c	358	3,80	506	7,3	505-630	11,2
17a	373	4,18	520	0,7	520	13
17b	392	4,06	565	3	552	40
17c	380	4,13	516	0,05	517	0,5

Tableau 3. Propriétés photophysiques et redox des dérivés phospholes fluorènes. ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 ; [b] Utilisant la quinine sulfate comme standard avec erreurs ±15 % ; [c] Dans un film mince ; [d] Mesuré dans un sphère d'intégration).

La bonne stabilité thermique de ces composés a permis leur insertion en tant qu'émetteurs dans des diodes organiques électroluminescentes. Les performances du dispositif OLED obtenues avec le bis(fluorényl)thioxophosphole 17b font partie des meilleures reportées dans la littérature vis-à-vis des matériaux dérivés phosphorés. Cependant, les complexes d'or correspondants 16a et 16b se sont avérés instables dans ces dispositifs, malgré leur forte luminescence.

En 2012, ce même groupe remplace le groupement phényle en position 2 du dérivé thioxophosphole (composé 17a) par des dérivés thiophènes (Schéma 28).[54] Cette ingénierie moléculaire permet d'obtenir de nouveaux émetteurs 18a et 18b ayant de meilleurs rendements quantiques de fluorescence à l'état solide, passant de 40 % pour le bis(9,9-(diméthyl)-fluorèn-2-yl)thioxophosphole 17b à environ 55 % pour les dérivés 18a et 18b (Tableau 4). Aussi, l'insertion d'un groupement méthyle terminal en position 5 du thiophène permet d'augmenter la réversibilité des potentiels redox et entraîne une réduction de l'écart HO-BV : le bis(2-(5-méthyl)thiényl)thioxophosphole 19 a une bande d'émission centrée à λ_{em} = 575 nm associée à un rendement quantique à l'état solide ϕ_f = 70% (comparé au bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b avec λ_{em} = 542 nm et ϕ_f = 50 % ; Tableau 4).

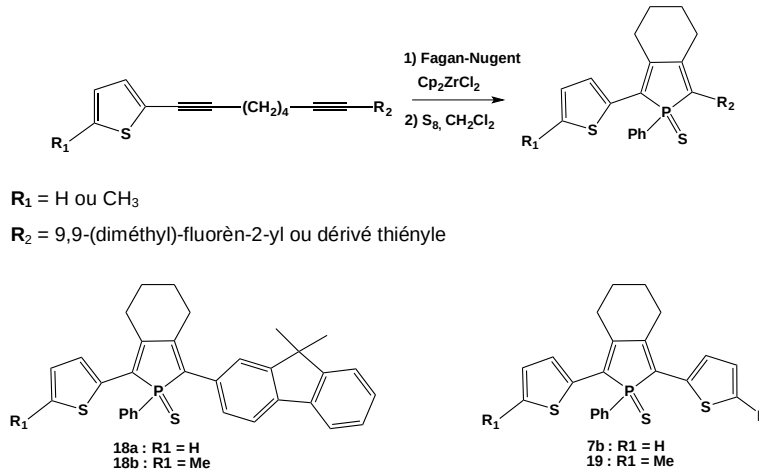


Schéma 28. Dérivés phospholes substitués par un fluorène et un thiophène en positions 2 et 5.

C'est ainsi que le phosphole 19 (Schéma 28) a été utilisé en tant que dopant orange fluorescent dans la construction de diodes organiques électroluminescentes blanches (WOLEDs pour *White Organic Light-Emitting Diodes*) simples.[55] En effet, il existe un principe de synthèse additive qui dit que le mélange de deux couleurs complémentaires permet d'obtenir de la lumière blanche. Chaque couleur étant définie par des coordonnées x et y selon le Comité International de l'Eclairage (CIE), le blanc se définit par les coordonnées x = 0,33 et y = 0,33. Dans le domaine des matériaux organiques, une émission de couleur blanche est très recherchée car elle permet la fabrication de nouveaux dispositifs utiles dans le domaine de l'éclairage. L'émission orange du composé 18b centrée à 578 nm se trouve être la couleur complémentaire du bleu (comme dans le cas du phosphole 19) ; ce qui a permis son association avec un émetteur bleu : le DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphénylvinyl)-1,1'-biphényle) pour le développement d'une diode de couleur blanche (x = 0,31 ; y = 0,37). Ces résultats démontrent encore que les dérivés à base de phosphole sont des systèmes intéressants pour la fabrication de nouveaux dispositifs dans le domaine de l'optoélectronique organique.

	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)	λ_{em}[c] (nm)	ϕ_f[d] (%)	E_{ox}^1 (V)	E_{ox}^2 (V)	E_{red}^1 (V)
18a	413	4,13	558	5,6	543	54	+1,24*	+1,41	-1,58
18b	420	4,16	578	0,5	560	55	+1,13	+1,36	-1,61
7b	432	3,98	548	4,6	542	50	+0,68	-	-1,95
19	447	4,47	575	0,5	549	70	+0,95	+1,28	-1,61

*Tableau 4. Propriétés physiques des dérivés thioxophospholes synthétisés. ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 ou le THF ; [b] Utilisant la fluorescéine comme standard avec erreurs ±15 % ; [c] Dans un film mince ; [d] Mesuré dans un sphère d'intégration ; [e] Dans le CH_2Cl_2, avec F_c/F_c^+ comme référence ; * processus réversibles).*

Entre temps, Matano *et al.* ont décrit la synthèse de dérivés α-iodophospholes et α-stannylphospholes[56] (Schéma 29) qui vont pouvoir être utilisés comme briques moléculaires pour réaliser des couplages croisés permettant la fonctionnalisation de ces phospholes en positions 2 et 5.[57]

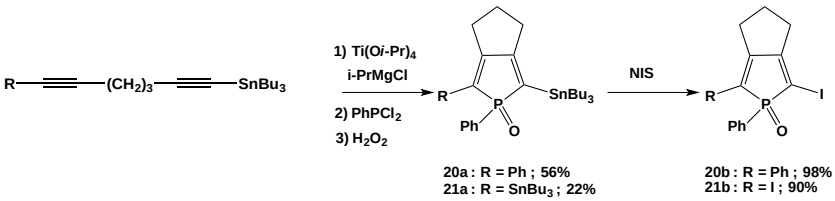


Schéma 29. Synthèse de dérivés α-iodophospholes et α-stannylphospholes par la méthode de Sato-Urabe.

De nouveaux phospholes aux propriétés physico-chimiques très différentes ont ainsi pu être synthétiser à l'aide de couplages de Stille (systèmes Sn / halogène) ou de couplages de Negishi (systèmes halogène / ZnBr ; Schéma 30). Selon la nature du système π-conjugué, des composés ayant une émission allant du bleu à l'orange (491 nm (22a) ≤ λ_{em} ≤ 588 nm (22g)) associés à des rendements quantiques ϕ_f en solution variant de 1 % à 30 % sont obtenus (Tableau 5). De plus, l'effet électronique des substituants en *para* des groupements phényles en positions 2,5 induit un déplacement bathochrome des propriétés d'absorption et d'émission du dérivé non substitué 22a (Schéma 30); ce déplacement est d'autant plus important que le substituant est électro-donneur (CN < Cl < CHO < NO_2 < OMe < NMe_2).

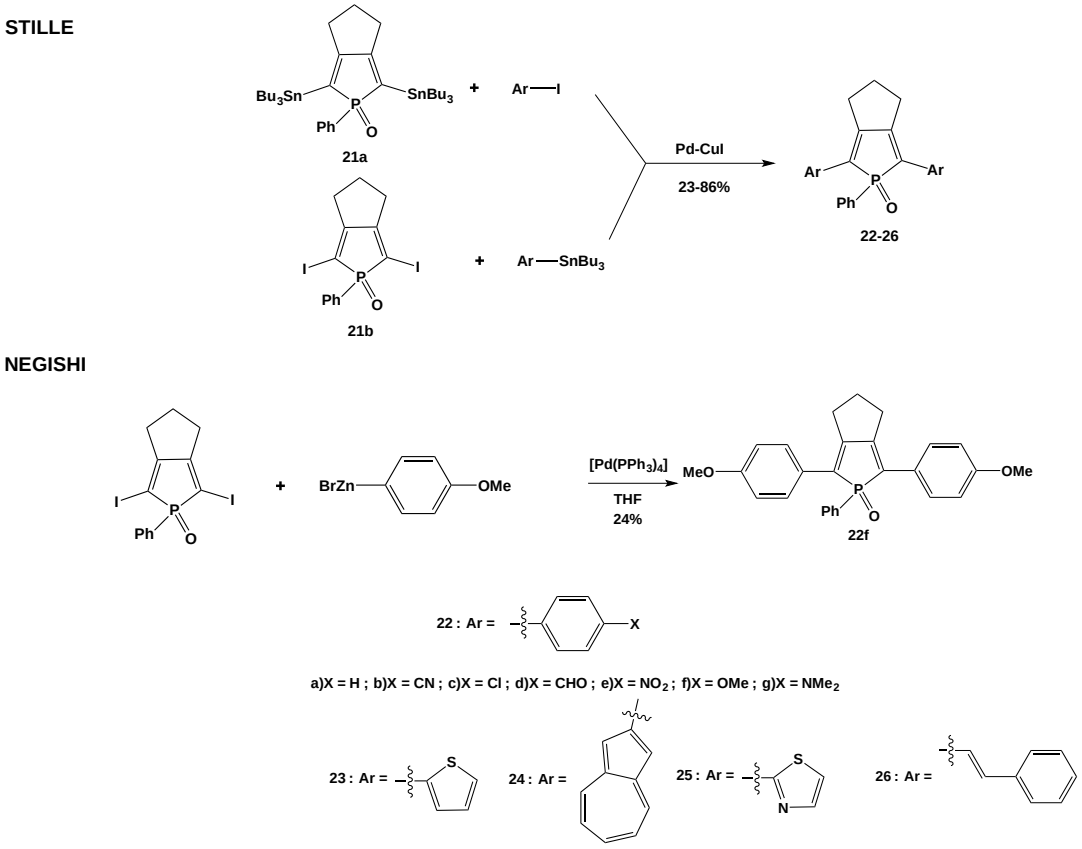


Schéma 30. Grande variété de structures obtenues par couplages croisés à partir des phospholes 21a et 21b.

22-26 (X)	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)
22a (H)	387	4,15	491	14
22b (CN)	394	4,23	496	25
22c (Cl)	392	4,23	500	28
22d (CHO)	407	4,39	504	36
22e (NO_2)	412	4,41	507	30
22f (OMe)	411	4,26	525	5
22g (NMe_2)	466	4,33	588	1
23	432	4,24	534	4
24	481	4,60	__*	__
25	424	4,19	519	25
26	442	4,43	556	17

*Tableau 5. Données photophysiques des phospholes synthétisés par Matano et al. ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 ; [b] Rendements quantiques de fluorescence absolus avec erreurs ±15 % ; * non émissif).*

Afin d'étendre le système π-conjugué et supprimer les gênes stériques entre les composés cycliques, il est possible d'alterner des sous-unités hétérocyclopentadiènes ou phényles avec des liaisons doubles ou triples. De nombreux matériaux basés sur de tels motifs (ex. polyparavinylène, oligo(thiénylènevinylène)s,[58a-c] poly(para-phénylène-éthynylène)s,[37d-g] etc...) ont été synthétisés et sont utilisés dans diverses applications comme les OLEDs, les transistors organiques à effet de champs, les cellules solaires ou encore l'optique non linéaire.

De manière surprenante, un très faible nombre d'exemples de phospholes liés à des doubles ou triples liaisons a été reporté à ce jour. La raison est simple : les voies synthétiques déjà connues, spécialement celles qui impliquent la formation de liaisons carbone-carbone catalysée par des métaux, se sont avérées être quasiment inefficaces avec les cycles phospholes.

En 1996, Mathey *et al.* ont préparé pour la première fois des dérivés α-alkynylphospholes par couplage de Sonogashira entre des α-iodophospholes et des acétylènes terminaux, ou par substitution nucléophile de type 2 entre des α-lithiophospholes et des alcynes sulfonates, avec de faibles rendements (Schéma 31).[59] Cependant, aucune stratégie générale de synthèse n'a été reportée pour ces dérivés α-alkynylphospholes et très peu d'informations concernant leurs propriétés ont été publiées.

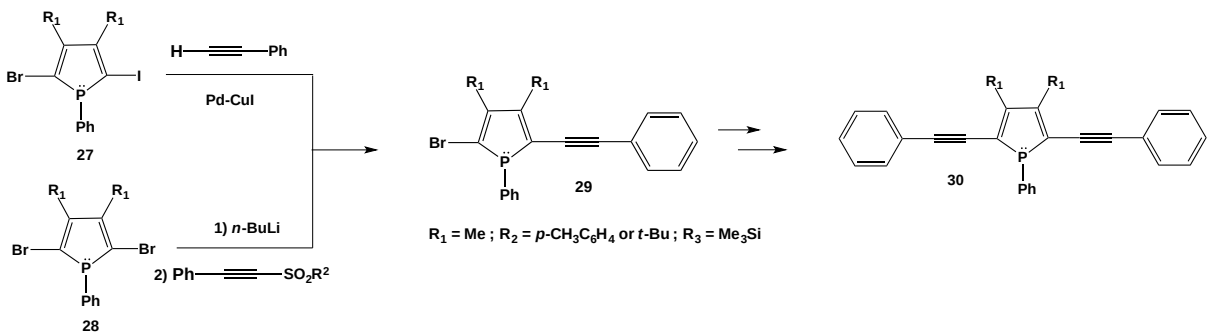


Schéma 31. Synthèse des premiers α-alkynylphospholes par Mathey et al.

Plus de dix ans plus tard, Matano *et al.* ont publié une méthode de synthèse d'α-éthynylphospholes *via* la réaction de Sato-Urabe.[60] Elle consiste à préparer des phospholes substitués en positions 2 et/ou 5 par des alcynes protégés par des fonctions de type triméthylsilyle (TMS) ou tri(isopropyl)silyle (TIPS), à partir des triynes ou tétraynes correspondantes (Schéma 32).

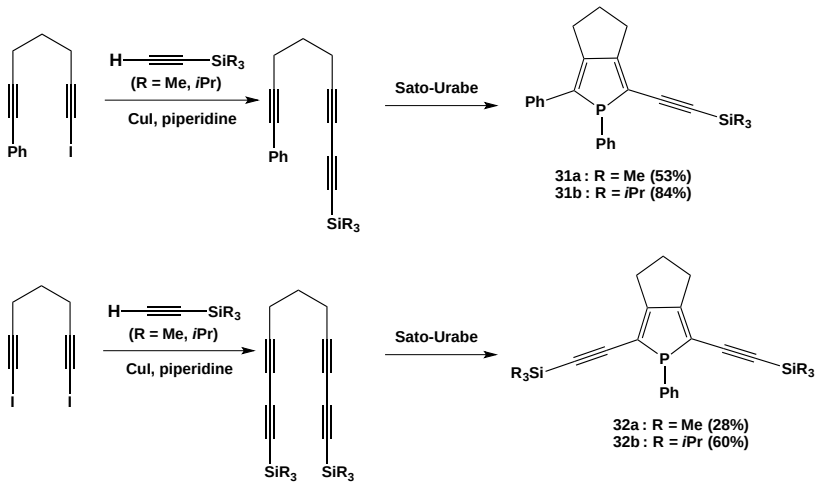


Schéma 32. Synthèse d'α-éthynylphospholes protégés par des fonctions silyles.

Ces précurseurs peuvent ensuite être couplés de manière efficace avec différents groupements aromatiques (de type phényle, *p*-nitrobenzène et *p*-N,N-diméthylaniline) en suivant des étapes de déprotection et de couplage de Sonogashira *in situ* (Schéma 33).[39]

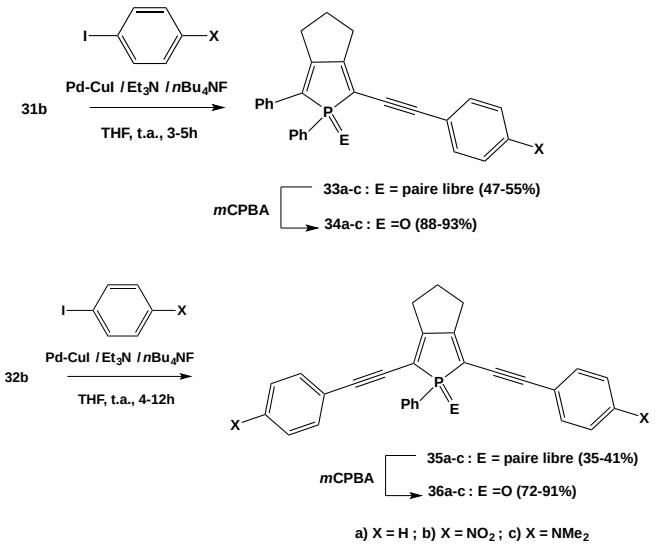


Schéma 33. Synthèse d'α-aryléthynylphospholes par étapes de déprotection - couplage de Sonogashira in situ.

	λ_{max}[a] (nm)	log ϵ	λ_{em}[a] (nm)	ϕ_f[b] (%)	E_{ox}[c] (V)	E_{red}[c] (V)
33a	385	4,33	462	13	+0,60	-2,37
33b	416	4,43	543	7	+0,78	-2,00
33c	411	4,40	515	13	+0,24	-2,46
34a	402	4,22	523	2	+1,09	-1,89
34b	417	4,40	536	< 1	+1,26	-1,76
34c	446	4,29	592	1	+1,18	-1,95
35a	398	4,48	449	13	+0,68	-2,19
35b	429	4,62	499	9	+0,93	-1,72
35c	441	4,53	518	10	+0,15	-2,42
36a	418	4,32	502	5	+1,00	-1,66
36b	435	4,52	503	7	+1,37	-1,46
36c	486	4,35	604	1	+1,20	-1,86

Tableau 6. Propriétés physiques des dérivés α-aryléthynylphospholes synthétisés par Matano et al. ([a] Enregistré dans le THF ; [b] Utilisant la quinine sulfate comme standards avec erreurs ±15 % ; [c] Dans le CH_2Cl_2, nBu_4NPF_6 0,1M, avec F_c/F_c^+ comme référence).

Les propriétés d'absorption dues aux transitions π-π* des phospholes 35 et 36 di-substituées par un groupement aryléthynyle sont déplacées vers les plus grandes longueurs d'onde comparées aux phospholes 33 et 34 mono-substitués correspondants, à cause de leurs systèmes π-conjugués plus étendus (Tableau 6). L'oxydation du phosphore au sein des dérivés NMe_2 (33c → 34c ; 35c → 36c) entraîne un fort déplacement bathochrome de leurs spectres d'absorption et d'émission, alors que cette même oxydation n'a quasiment aucun impact sur les dérivés NO_2 (33b → 34b ; 35b → 36b). Il semble que l'oxydation de l'atome de phosphore rend les composés 34c et 36c plus faciles à réduire (diminution des potentiels de réduction E_{red}) et améliore aussi l'interaction « *push-pull* » du système π de ces dérivés NMe_2, qui sont les seuls émetteurs oranges-rouges de la série ($\lambda_{em(34c)}$ = 592 nm et $\lambda_{em(36c)}$ = 604 nm).

La même année, Matano *et al.* ont utilisé la réactivité des triples liaisons des précédents α-aryléthynylphospholes synthétisés pour obtenir les dérivés triazoles correspondants (Schéma 34).[61] A l'aide d'une simple réaction de cycloaddition [2 + 3] de Huisgen,[62] de nouveaux composés α-(1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl)phospholes ont été développés. La formation de cette fonction triazole induit un déplacement hypsochrome des propriétés d'absorption des composés (dérivés acétyléniques 34a, 36a : λ_{max} = 402 et 418 nm respectivement / dérivés triazoles 37a, 38a : λ_{max} = 386 et 390 nm respectivement). La nature des substituants en *para* du phényle (H, OMe ou CF_3) n'a pas d'impact sur les propriétés photophysiques de ces dérivés de type phosphole-triazole. De plus, aucune différence significative n'est observée entre les phospholes mono- et di-substitués ; ce qui confirme que la triple liaison permet une meilleure délocalisation des électrons π du système conjugué par rapport à la fonction triazole.

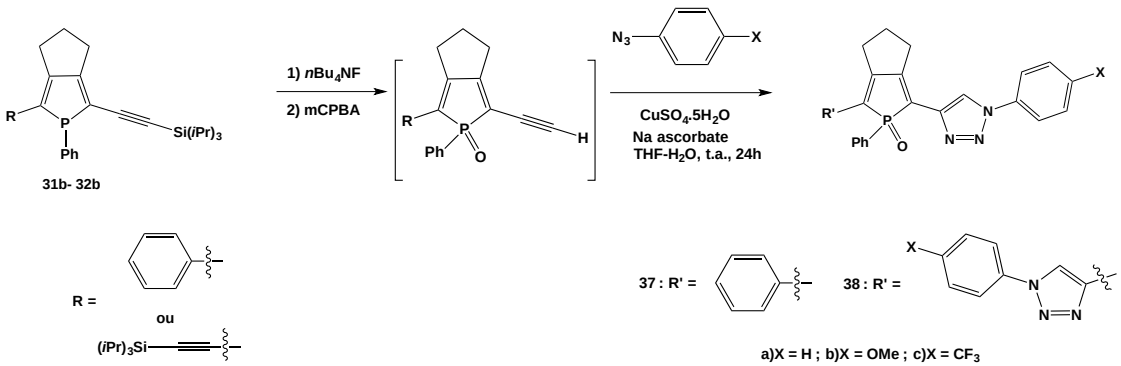


Schéma 34. Synthèse de dérivés α-(1-aryl-1,2,3-triazol-4-yl)phospholes par Matano et al.

Une autre stratégie adoptée pour améliorer la délocalisation électronique au sein d'un système π basé sur un cycle phosphole est la substitution d'une fonction alcène en position 2. En effet, Matano *et al.* ont également développé en 2007 des dérivés 2-aryl-1-phényl-5-styrylphospholes.[63] Ce protocole « one-pot » utilise des diynes de départ substituées par des groupements aromatiques et des groupements styryles pour obtenir les phospholes 39-41 désirés *via* des intermédiaires titanacyclopentadiènes[18] (Schéma 35). Si l'on compare le phosphole 39a avec le dérivé acétylénique 34a, un déplacement bathochrome des spectres d'absorption ($\Delta\lambda_{max}$ = 17 nm) et d'émission ($\Delta\lambda_{em}$ = 28 nm) est observé ; confirmant l'impact de la liaison double sur la délocalisation électronique. De plus, ces composés 2-aryl-5-styrylphospholes ont été substitués par des groupements électrodonneurs d'une part et électroattracteurs d'autre part, afin de créer des systèmes π de type « *push-pull* ». Plus les substituants en position *para* du groupement styryle sont électroattracteurs et/ou plus les groupements liés au thiophène sont électro-donneurs, plus la bande d'émission voit son maximum λ_{em} se déplacer vers des grandes longueurs d'onde ($\lambda_{em(40a)}$ = 516 nm < $\lambda_{em(40d)}$ = 552 nm < $\lambda_{em(41b)}$ = 622 nm). Cela traduit un bon transfert de charges entre les deux substituants terminaux au sein de ces phospholes « *push-pull* » ; propriété qui les rend potentiellement intéressants pour le développement de nouveaux chromophores en optique non linéaire de second ordre.[64]

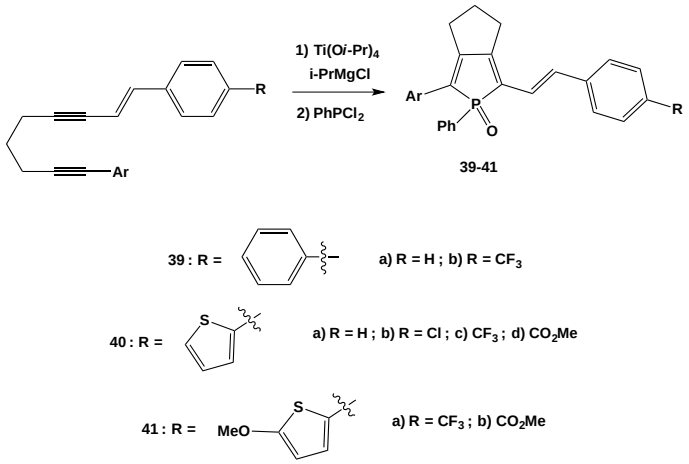


Schéma 35. Synthèse des 2-aryl-1-phényl-5-styrylphospholes par Matano et al.

Les récents progrès en synthèse organique ont permis la préparation d'une grande variété de dérivés phospholes substitués en positions 2 et 5 par des systèmes π-conjugués. Cette ingénierie moléculaire a permis de corréler leurs propriétés photophysiques et redox vis-à-vis de leurs structures et ainsi, d'établir une certaine relation structure-propriété chez ces composés.

Ces matériaux basés sur des cycles phospholes se sont ainsi avérés être des candidats prometteurs pour le développement de nombreuses applications notamment en optoélectronique. C'est ainsi que dans le chapitre suivant, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux dérivés phospholes intégrés dans un système π-conjugué étendu composé de groupements acétyléniques, pouvant se comporter soit comme des émetteurs pour la fabrication d'OLEDs (Figure 13a), soit en tant qu'absorbeurs dans des cellules solaires (Figure 13b), ou encore comme ponts π-conjugués (Figure 13c) pour assurer une délocalisation électronique entre deux sites métalliques, qui vont apporter de nouvelles propriétés à cette brique phosphole.

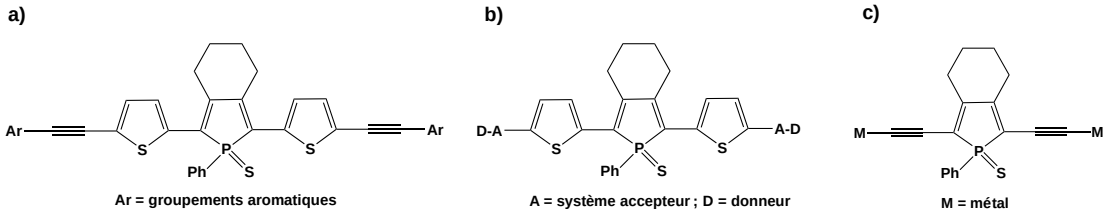


Figure 13. Exemples de systèmes π-conjugués à base de phosphole synthétisés au cours de cette thèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] (a) Sheats, J.R ; Barbara, P. F., *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 191. (b) Segura, J. L. ; Martín, N., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2403.

[2] (a) Coggon, P. ; McPhail, T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 1888. (b) Mathey, F. ; Fisher, J. ; Nelson, J. H., *Structure and Bonding*, 1983, 55, 153. (c) Mathey, F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 429. (d) Dillon, K. ; Mathey, F. ; Nixon, J. F., *Phosphorus : The Carbon Copy* ; John Wiley and Sons Ltd : Chichester, 1998. (e) Mathey, F., in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry : The Rise of a New Domain* ; Elsevier Science Ltd : Oxford, 2001, p.219. (f) Nyulászi, L., *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1229. (g) Mathey, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1578.

[3] (a) Schleyer, P. v. R. ; Maerker, C. ; Dransfeld, A. ; Jiao, H. ; van Eikema Hommes, N. J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 6317. (b) Schleyer, P. v. R. ; Freeman, P. K. ; Jiao, H. ; Goldfuss, B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 337. (c) Chesnut, D. B. ; Quin, L. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 9638. (d) Dransfeld, A. ; Nuylászi, L. ; Schleyer, P. v. R., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 4413. (e) Nuylászi, L., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 6194. (f) Nuylászi, L., *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 586. (g) Quinonero, D. ; Garau, C. ; Frontera, A. ; Ballester, P. ; Costa, A. ; Deya, P. M., *Chem.-Eur. J.*, 2002, 8, 433.

[4] Mattmann, E. ; Mathey, F. ; Sevin, A. ; Frison, G., *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 1208.

[5] (a) Perpète, E. A. ; Champagne, B., *J. Mol. Str. (Theochem)*, 1999, 487, 39. (b) Salzner, U. ; Lagowski, J. B. ; Pickup, P. G. ; Poirier, R. A., *Synth. Met.*, 1998, 96, 177.

[6] Nuylászi, L., *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1229.

[7] (a) Egan, W. ; Tang, R. ; Zon. G ; Mislow, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6205. (b) Egan, W. ; Tang, R. ; Zon. G ; Mislow, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 92, 1442.

[8] (a) Delaere, D. ; Nguyen, M. T. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem. A.*, 2003, 107, 838. (b) Mattmann, E. ; Simonutti, D. ; Richard, L. ; Mercier, F. ; Mathey, F., *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 755.

[9] (a) Keglevitch, L. ; Böcskei, Z. ; Keserü, G. ; Ujszaszi, K. ; Quin, L. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 5095. (b) Quin, L. D. ; Keglevitch, L. ; Ionkin, A. S. ; Kalgutkar, R. ; Szalontai, G., *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 7801. (c) Nyulászi, L. ; Keglevitch, L. ; Quin, L. D., *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 7808. (d) Keglevitch, L. ; Chuluunbaatar, T. ; Dajka, B. ; Bodo, A. ; Szöllosy, A. ; Töke, L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 2895. (e) Keglevitch, L. ; Trecska, M. ; Dajka, B. ; Pete, B. ; Bodo, A. ; Töke, L., *J. Organomet. Chem.*, 1998, 566, 29. (f) Keglevitch, L. ; Farkas, R. ; Ludanyi, K. ; Kudar, V. ; Hanusz, M. ; Simon, K., *Heteroat. Chem.*, 2005, 16, 104.

[10] Hay, C. ; Hissler, M. ; Fishmeister, C. ; Rault-Berthelot, J. ; Toupet, L. ; Nyulászi, L. ; Réau, R., *Chem.-Eur. J.*, 2001, 7, 4222.

[11] Braye, E. H. and Hübel, W., *Chem. Ind. (London)*, 1959.

[12] Leavitt, F. C. ; Manuel, T. A. ; Johnson, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 3163.

[13] Leavitt, F. C. ; Manuel, T. A. ; Johnson, F. ; Matternas, L. U. ; Lehman, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5099.

[14] Braye, E. H. ; Hübel, W. ; Caplier, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4406.

[15] Märkl, G. ; Hübel, W. ; Caplier, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 6, 86.

[16] (a) Ogasawara, M. ; Yoshida, K. ; Hayashi, T., *Organometallics*, 2001, 20, 1014. (b) Ogasawara, M. ; Nagano, T. ; Yoshida, K. ; Hayashi, T., *Organometallics*, 2002, 21, 3062. (c) Ogasawara, M. ; Ito, A. ; Yoshida, K. ; Hayashi, T., *Organometallics*, 2006, 25, 2715.

[17] Mc Cormack, W. B., US PATENT 2663736 & 2663737, 1953.

[18] (a) Campbell, I. G. M. ; Cookson, R. C. ; Hocking, M. B., *Chem. Ind. (London)*, 1962, 359. (b) Campbell, I. G. M. ; Cookson, R. C. ; Hocking, M. B., *J. Chem. Soc.*, 1965, 2184.

[19] Cadogan, J. I. G. ; Scott, R. J. ; Gee, R. D. ; Gosney, I., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1974, 1694.

[20] Lukas, B. ; Roberts, R. M. G. ; Silver, J. ; Wells, A. S., *J. Organomet. Chem.*, 1983, 256, 103.

[21] (a) Quin, L. D. ; Bryson, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 5984. (b) Quin, L. D. ; Bryson, J. G. ; Moreland, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3308.

[22] (a) Mathey, F., *C. R. Acad. Sci., Serie C*, 1969, 269, 1066. (b) Mankowski-Favelier, R. ; Mathey, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, 107, 4433.

[23] (a) Breque, A. ; Mathey, F. ; Savignac, P., *Synthesis*, 1981, 983. (b) Quin, L. D. ; Mesch, K. A. ; Orton, W. L., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1982, 12, 161. (c) Märkl, G. ; Seidl, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1983, 22, 57. (d) Roberts, R. M. G. ; Wells, A. S., *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 112, 171.

[24] Negishi, E. ; Cederbaum, F. ; Takahashi, T., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2829.

[25] Fagan, P. J. ; Nugent, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2310.

[26] (a) Urabe, H. ; Suzuki, K. ; Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10014. (b) Urabe, H. ; Takeda, T. ; Hideura, D. ; Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 11295.

[27] Matano, Y. ; Miyajima, T. ; Nakabuchi, T. ; Matsutani, Y. ; Imahori, H., *J. Org. Chem.*, 2007, 71, 5792.

[28] Saito, A. ; Matano, Y. ; Imahori, H., *Org. Lett.*, 2010, 12, 2675.

[29] Möbus, J. ; Bonnin, Q. ; Ueda, K. ; Fröhlich, R. ; Itami, K. ; Kehr, G. ; Erker, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 1954.

[30] Matsumura, Y. ; Ueda, M. ; Fukuda, K. ; Fukui, K. ; Takase, I. ; Nishiyama, H. ; Inagi, S. ; Tomita, I., *ACS Macro Lett.*, 2015, 4, 124.

[31] Klintuch, D. ; Krekić, K. ; Bruhn, C. ; Benkó, Z. ; Pietschnig, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 718.

[32] Su, H.-C. ; Fadhel, O. ; Yang, C.-J. ; Cho, T.-Y. ; Fave, C. ; Hissler, M. ; Wu, C.-C. ; Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 983.

[33] Wu, B. ; Yoshikai, N., *Org. Biomol. Chem.*, 2016, 14, 5402.

[34] Tsuji, H. ; Sato, K. ; Ilies, L. ; Itoh, Y. ; Sato, Y. ; Nakamura, E., *Org. Lett.*, 2008, 10, 2263.

[35] (a) Tsuji, H. ; Sato, K. ; Sato, Y. ; Nakamura, E., *J. Mater. Chem.,* 2009, 19, 3364. (b) Tsuji, H. ; Sato, K. ; Sato, Y. ; Nakamura, E., *Chem. – Asian J.,* 2010, 5, 1376.

[36] Sanji, T. ; Shiraishi, K. ; Tashiwabara, T. ; Tanaka, M., *Org. Lett.*, 2008, 10, 2689.

[37] Xu, Y. ; Wang, Z. ; Gan, Z. ; Xi, Q. ; Duan, Z. ; Mathey, F., *Org. Lett.*, 2015, 17, 1732.

[38] Zhou, Y. ; Gan, Z. ; Su, B. ; Li, J. ; Duan, Z. ; Mathey, F., *Org. Lett.*, 2015, 17, 5722.

[39] (a) Unoh, Y. ; Hirano, K. ; Satoh, T. ; Miura, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 12975. (b) Chen, Y.-R. ; Duan, W.-L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 16754.

[40] (a) Hayashi, Y. ; Matano, Y. ; Suda, K. ; Kimura, Y. ; Nakao, Y. ; Imahori, H., *Chem. – Eur. J.*, 2012, 18, 15972. (b) Matano, Y. ; Hayashi, Y. ; Suda, K. ; Kimura, Y. ; Imahori, H., *Org. Lett.*, 2013, 15, 4458. (c) Matano, Y. ; Motegi, Y. ; Kawatsu, S. ; Kimura, Y., *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 5944.

[41] Ogasawara, M. ; Arae, S. ; Watanabe, S. ; Subbarayan, V. ; Sato, H. ; Takahashi, T., *Organometallics*, 2013, 32, 4997.

[42] Quint, V. ; Morlet-Savary, F. ; Lohier, J.-F. ; Lalevée, J. ; Gaumont, A.-C. ; Lakhdar, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 7436.

[43] (a) Baumgartner, T. ; Réau, R., *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4681. (b) Duffy, M. P. ; Bouit, P-A. ; Geffroy, B. ; Tondelier, D. ; Hissler, M., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2015, 190, 845.

[44] Raciszewski, Z. ; Braye, E. H., *Photochem. Photobiol.*, 1970, 12, 429.

[45] Ozbirn, W. P. ; Jacobson, R. A. ; Clardy, J. C., *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1971, 1062.

[46] (a) Deschamps, E. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Heteroat. Chem.*, 1991, 2, 377. (b) Deschamps, E. ; Mathey, F., *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 2494.

[47] (a) Mao, S. ; Don Tilley, T., *Macromolecules*, 1997, 30, 5566. (b) Lucht, B. ; Mao, S. ; Don Tilley, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4354.

[48] (a) Le Vilain, D. ; Hay, C. ; Deborde, V. ; Toupet, L. ; Réau, R., Chem. Commun., 1999, 345. (b) Hay, C. ; Fishmeister, C. ; Hissler, M. ; Toupet, L. ; Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 1812. (c) Sauthier, M. ; Leca, F. ; Toupet, L. ; Réau, R., *Organometallics*, 2002, 21, 1591. (d) Hay, C. ; Sauthier, M. ; Deborde, V. ; Hissler, M. ; Toupet, L. ; Réau, R., *J. Organomet. Chem.*, 2002, 643. (e) Fave, C. ; Hissler, M. ; Sénéchal, K. ; Ledoux, I. ; Zyss, J. ; Réau, R., *Chem. Commun.*, 2002, 1674. (f) Hissler, M. ; Odin, C. ; Rault-Berthelot, J. ; Bäuerle, P. ; Réau, R., FR PATENT 05004789, 2005. (g) Nyulászi, L. ; Holloczki, O. ; Lescop, C. ; Hissler, M. ; Réau, R., *Org. Biomol. Chem.*, 2006, 4, 996.

[49] (a) Quin, L. D. ; Quin, G. S. in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry : The Rise of a New Domain* ; Mathey, F., Ed. ; Elsevier Science Ltd : Oxford, 2001. (b) Mathey, F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 429. (c) Quin, L. D. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* ; Katritzky, A. R., Ed ; Pergamon : Oxford, 1996, p. 757.

[50] Casado, J. ; Réau, R. ; López Navarrete, J. T., *Chem.-Eur. J.*, 2006, 12, 3759.

[51] (a) Delaere, D. ; Nguyen, M. T. ; Vanquickenborne, L. G., *J. Phys. Chem. A.*, 2003, 107, 838. (b) Fadhel, O. ; Benkö, Z. ; Gras, M. ; Deborde, V. ; Joly, D. ; Lescop, C. ; Nyulászi, L. ; Hissler, M. ; Réau, R., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 11340.

[52] (a) Niziurski-Mann, P. E. ; Scordilis-Kelley, C. C. ; Liu, T. L. ; Cava, M. P. ; Carlin, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 887. (b) Hucke, A. ; Cava, M. P., *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7413. (c) Yamaguchi, S. ; Itami, Y. ; Tamao, K., *Organometallics*, 1998, 17, 4910.

[53] (a) Joly, D. ; Tondelier, D. ; Deborde, V. ; Geffroy, B. ; Hissler, M. ; Réau, R., *New J. Chem.*, 2010, 34, 1603. (b) Joly, D. ; Tondelier, D. ; Deborde, V. ; Delaunay, W. ; Anup, T. ; Kotamarthi, B. ; Geffroy, B. ; Hissler, M. ; Réau, R., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 567.

[54] Joly, D. ; Tondelier, D. ; Deborde, V. ; Delaunay, W. ; Thomas, A. ; Bhanuprakash, K. ; Geffroy, B. ; Hissler, M. ; Réau, R., *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 567.

[55] Fadhel, O. ; Gras, M. ; Lemaitre, N. ; Deborde, V. ; Hissler, M. ; Geffroy, B. ; Réau, R., *Adv. Mater.*, 2009, 21, 1261.

[56] Saito, A. ; Matano, Y. ; Imahori, H., *Org. Lett.*, 2010, 12, 2675.

[57] Matano, Y. ; Kon, Y. ; Saito, A. ; Kimura, Y. ; Murafuji, T. ; Imahori, H., *Chem. Lett.*, 2011, 40, 919.

[58] (a) Elandaloussi, E. H. ; Frère, P. ; Richomme, P. ; Orduna, J. ; Garin, J. ; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10774. (b) Jestin, I. ; Frère, P. ; Blanchard, P. ; Roncali, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 942. (c) Apperloo, J. J. ; Raimundo, J. M. ; Frère, P. ; Roncali, J. ; Janssen, R. A., *Chem.-Eur. J.*, 2000, 9, 1698. (d) Zahn, S. ; Swager, T. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 4225. (e) Erdogan, B. ; Song, L. ; Wilson, J. N. ; Park, J. O. ; Srinivasarao, M ; Bunz, U. H. F, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3678. (f) Palilis, L. C. ; Mäkinen, A. J. ; Uchida, M. ; Kafafi, Z. H., *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 2209. (g) Pschirer, N. G. ; Miteva, T. ; Evans, U. ; Roberts, R. S. ; Marshall, A. R. ; Neher, D. ; Myrick, M. L. ; Bunz, U. H. F., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2691.

[59] Holand, S. ; Gandolfo, F. ; Ricard, L. ; Mathey, F., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1996, 133, 33.

[60] Matano, Y. ; Nakashima, M. ; Imahori, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4002.

[61] Matano, Y. ; Nakashima, M. ; Saito, A. ; Imahori, H., *Org. Lett.*, 2009, 11, 3338.

[62] (a) Huisgen, R., Proc. Chem. Soc., 1961, 357. (b) Huisgen, R. In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* ; Pawa, A. Ed. ; Wiley : New-York, 1984, p. 1-176.

[63] Matano, Y. ; Miyajima, T. ; Imahori, H. ; Kimura, Y., *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 6200.

[64] Albert, I. D. L. ; Marks, T. J. ; Ratner, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 6575.

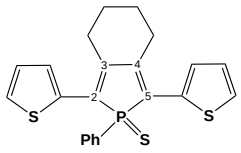
CHAPITRE I

Développement de nouveaux systèmes π-conjugués acétyléniques
à partir d'une brique 2,5-di(2-thiényl)phosphole

I. Introduction

A la fin des années 1990, de nombreux oligomères et polymères π-conjugués principalement basés sur des unités thiophènes se sont révélés être des semi-conducteurs prometteurs pour des applications optoélectroniques (OFETs, OLEDs, OPVs etc…).[1] L'utilisation de ces polymères nécessite un contrôle de l'écart HO-BV : ils doivent aussi présenter des propriétés d'absorption et d'émission appropriées et des niveaux d'énergie de la HO et de la BV adéquats. Comme vu au chapitre précédent, les propriétés physico-chimiques de ces nouveaux matériaux varient notamment avec le degré de conjugaison au sein du système π-conjugué et de la nature des substituants. Une stratégie adoptée pour moduler ces propriétés physico-chimiques est de développer des matériaux qui comportent différents types d'hétérocycles.[2] En effet, une forte délocalisation électronique est observée au sein des systèmes qui comportent une alternance de sous-unités riches et déficientes en électrons, due à un fort transfert de charges intramoléculaire.

Utiliser le cycle phosphole dans ce type de systèmes π-conjugués a de nombreux avantages car, il possède (*i*) un faible caractère aromatique, qui devrait favoriser la délocalisation au sein du système π, et (*ii*) un hétéroatome réactif, qui offre la possibilité de moduler les niveaux énergétiques des orbitales HO et BV par simple modification chimique. Ces propriétés propres au phosphole ont conduit Réau, Hissler *et al.* à synthétiser une nouvelle famille de dérivés 2,5-dihétéroarylphospholes, par la méthode de Fagan-Nugent.[3] Parmi cette série de composés, le 1-phényl-bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b est une brique intéressante car, il présente un système π-conjugué étendu dû à un bon recouvrement entre les orbitales HO du phosphole et du thiophène (Figure 14).[3bc] Ce dérivé se comporte comme un émetteur orange (λ_{em} = 548 nm) et il est thermiquement stable (jusqu'à 253°C). En 2003, ce dérivé a été le premier système organophosphoré intégré en tant qu'émetteur orange dans une diode électroluminescente organique (λ_{max}^{EL} = 557 nm ; EQE = 0,09%).[4]



7b

Figure 14. Le dérivé 1-phényl-bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b, premier émetteur organophosphoré inséré dans une diode électroluminescente organique.

Cette propriété d'électroluminescence a apporté de nouvelles perspectives concernant l'utilisation de matériaux à base de dérivés phospholes π-conjugués dans le domaine de l'optoélectronique. Afin de moduler la couleur émise par le phosphole 7b, mais aussi de diversifier son utilisation dans différents dispositifs, mes travaux de thèse ont consisté à modifier l'environnement de l'atome de phosphore ou encore les substituants du cycle thiophène.

Dans ce chapitre, notre stratégie s'est portée sur le développement de nouveaux émetteurs rouges en utilisant le phosphole 7b comme brique moléculaire. Afin d'obtenir une émission rouge, nous souhaitons allonger le système π en intégrant des liaisons triples substituées par des groupements aromatiques au niveau des unités thiophènes de la brique 7b (Figure 15).

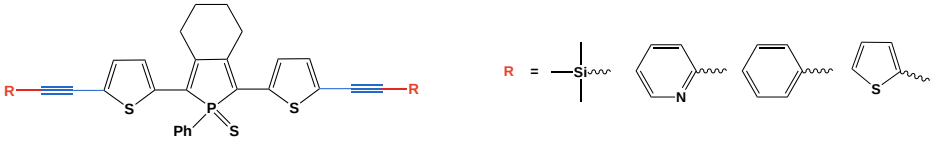


Figure 15. Phospholes acétyléniques cibles synthétisés à partir du dérivé 7b.

Cette ingénierie moléculaire simple permet de diminuer l'écart HO-BV du phosphole 7b modèle en allongeant le système π-conjugué par la présence d'une liaison triple et en jouant sur la nature des différents cycles aromatiques terminaux (électro-donneurs ou attracteurs ; Figure 16). Les propriétés de ces éléments structuraux vont modifier le BLA (cf. page 52) et l'écart HO-BV.[5]

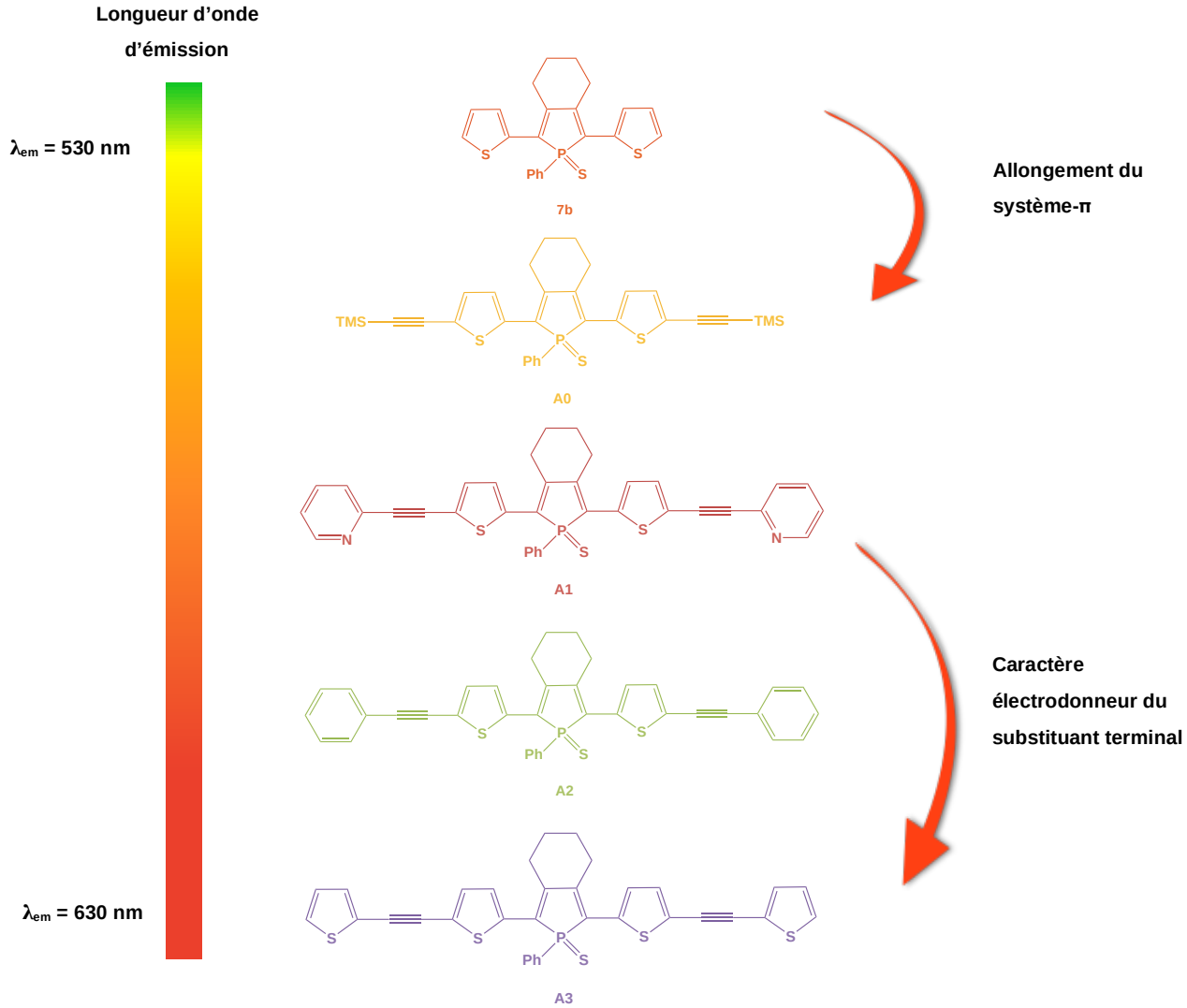


Figure 16. Stratégies de développement des dérivés A0-3 à partir du phosphole 7b.

II. Synthèses

Les composés cibles A0, A1, A2 et A3 ont été préparés à partir du 1-phényl-bis(2-thiényl)thioxophosphole modèle 7b (Schéma 36).

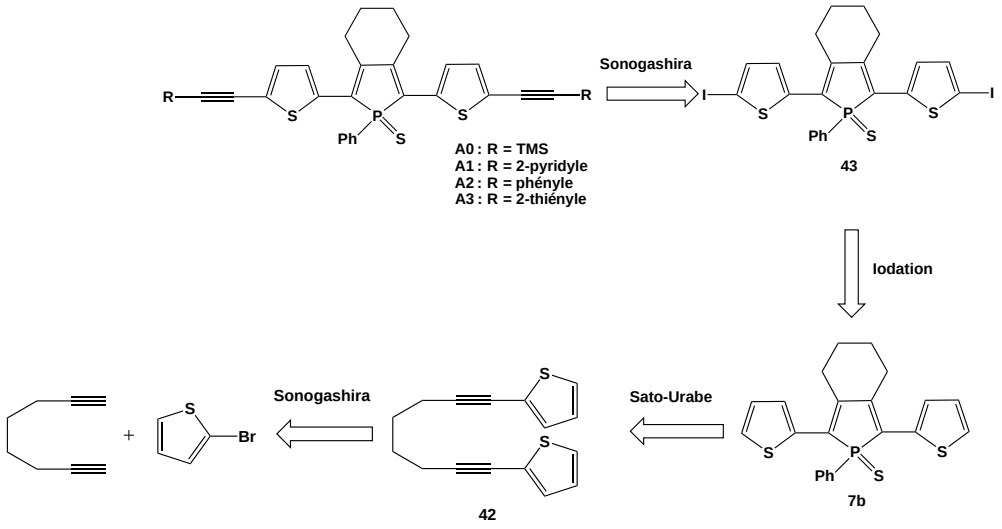


Schéma 36. Rétrosynthèse des composés cibles A1-3.

La synthèse du composé 7b est une procédure multi-étapes qui commence par un couplage classique de Sonogashira[6] entre la 1,7-octadiyne et le 2-bromothiophène pour obtenir la diyne 42 correspondante avec un rendement de 48% (Schéma 37).[3b,c]

Ensuite, la méthode organométallique de Sato-Urabe[7] utilisée par Matano *et al.* permet la formation d'un intermédiaire titanacyclopentadiène, qui conduit par la suite au σ_3,λ_3-phosphole 7 (RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +13,2 ppm).[8] Puis, ce phosphole 7 est directement oxydé par de la fleur de soufre S_8 dans le but de travailler avec le dérivé 7b (RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +52,3 ppm ; 51 %) stable à l'air et facilement manipulable dans des étapes de substitution ultérieures.

Afin de fonctionnaliser les positions 5 et 5' des cycles thiophènes par des liaisons triples *via* un couplage de Sonogashira, nous avons tout d'abord introduit des atomes d'iodes en position terminale. Une réaction d'iodation a été réalisée en présence de N-iodosuccinimide et après purification par chromatographie sur gel de silice (heptane/CH_2Cl_2), le dérivé thioxophosphole-thiophène di-iodé 43 a été obtenu (RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +51,8 ppm ; 37 %). Il est commun d'utiliser un acide fort (tel que l'acide acétique ou l'acide trifluoroacétique) pour activer le N-iodosuccinimide[9] dans cette réaction d'iodation et ainsi optimiser le rendement mais, dans notre cas, la présence d'un tel catalyseur entraînerait la conversion de la liaison P=S en P=O.

Pour finir, une dernière étape de Sonogashira[6] permet l'introduction de différents alcynes substitués par des groupements aromatiques électrodonneurs (ex. phényle, thiophène) ou électroattracteurs (ex. pyridine, benzonitrile). Les dérivés A0 (R = triméthylsilyle, RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +51,5 ppm), A1 (R = 2-pyridyle, RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +51,6 ppm), A2 (R = phényle, RMN $^{31}P\{^1H\}$,

δ = +51,5 ppm) et A3 (R = 2-thiényle, RMN $^{31}P\{^{1}H\}$, δ = +51,5 ppm) ont ainsi été préparés avec un rendement global d'environ 10% (Schéma 37).

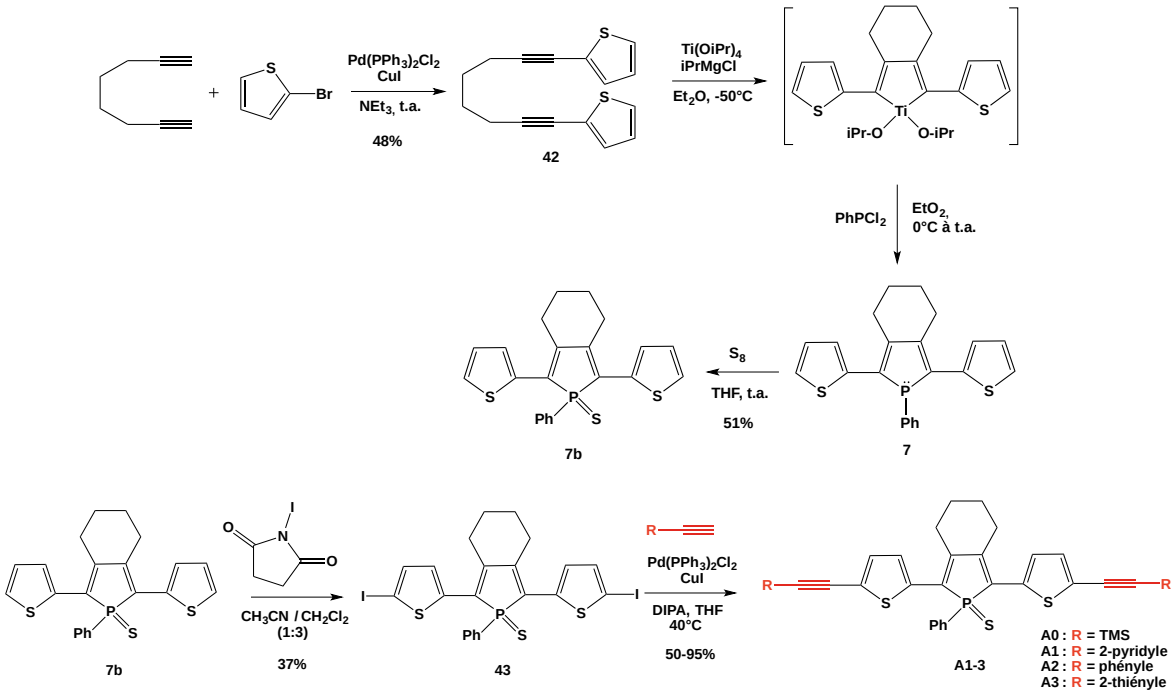


Schéma 37. Synthèse des dérivés phospholes acétyléniques A0, A1, A2 et A3.

Cependant, le rendement associé au couplage final de Sonogashira varie d'un substituant acétylénique à l'autre : il est quasi-quantitatif avec le phénylacétylène mais, chute à environ 50% pour le dérivé 2-éthynylthiophène. En effet, ce dernier est commercialisé avec sa triple liaison protégée par une fonction triméthylsilyle (TMS) car, il a tendance à s'oligomériser à température ambiante. De ce fait, la déprotection de la triple liaison par le fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) est directement suivie par la réaction de couplage, sans jamais isoler la version déprotégée du composé.

Les thiooxophospholes cibles A0, A1, A2 et A3, stables aux conditions atmosphériques, ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (heptane/CH_2Cl_2) et ces poudres orange-rouge ont ensuite été caractérisées par spectroscopie RMN multi-noyaux (^{1}H, ^{31}P, ^{13}C), spectrométrie de masse à haute résolution et analyses élémentaires.

III. Caractérisation

Afin d'établir des relations structure-propriétés et d'évaluer le potentiel des chromophores organophosphorés en tant qu'émetteurs dans des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), l'étude des propriétés structurales, optiques et électrochimiques des phospholes A0-3 a été réalisée. Les données du *bis*-(2-thiényl)thioxophosphole 7b sont issues de la littérature.[3b,c]

1. Etudes des structures à l'état solide

Des études de diffraction par rayons X sur monocristaux (obtenus par diffusion de vapeurs pentane / dichlorométhane) ont confirmé les structures proposées pour chacun des phospholes acétyléniques A0-3 (Figure 17). Les dérivés A1 et A2 cristallisent dans un système monoclinique associé à un groupe d'espace *C*2/*c*, tandis que les composés A0 et A3 cristallisent eux dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique. Il existe une grande similarité de structures entre ces composés A0-3, avec notamment les groupements thiophènes qui présentent un désordre statistique, caractéristique typique des oligomères composés de cycles thiophènes.[10]

Au sein des dérivés A0-3, les liaisons C-C entre les cycles phospholes et thiophènes (1,448(6) – 1,451(6) Å) ainsi que la liaison C_3-C_4 endocyclique (1,483(4) – 1,495(8) Å) sont relativement courtes par rapport à une liaison C-C simple, tandis que les longueurs des liaisons P-C endocycliques (1,812(3) – 1,815(4) Å) sont proches des liaisons P-C simples (1,84 Å, Tableau 7). Les liaisons C≡C des dérivés A0, A1 et A2 (1,201(5), 1,202(6) et 1,192(9) Å respectivement) sont du même ordre de grandeur que les valeurs de liaisons triples dans la littérature (1,203 Å), alors que celles du composé A3 sont plus courtes (1,173(8) Å). Les angles C-C≡C des composés A0-3 restent proches de 180°. L'ensemble de ces données métriques suggèrent une délocalisation électronique tout au long du système π.

	Longueur de liaisons (Å)						Angles (°)	
	C_2=C_3	C_3-C_4	C_4=C_5	P_1-$C_{2(5)}$*	$C_{2(5)}$-C_{thio}*	C≡C*	C_2-P_1-C_5	C_{thio}-C≡C*
A0	1,356(5)	1,483(4)	1,362(6)	1,812(3)	1,449(4)	1,201(5)	92,5(2)	177,3(4)
A1	1,347(6)	1,486(5)	1,381(6)	1,815(4)	1,451(6)	1,202(6)	92,4(2)	177,8(4)
A2	1,371(8)	1,495(8)	1,374(8)	1,812(6)	1,449(8)	1,192(9)	92,8(3)	178,7(7)
A3	1,350(6)	1,484(6)	1,358(7)	1,812(4)	1,448(6)	1,173(8)	92,4(2)	179,9(7)
43	1,371(5)	1,474(5)	1,368(5)	1,810(3)	1,442(5)	-	93,2(2)	-
7b	1,365(2)	1,481(2)	1,365(2)	1,813(1)	1,449(2)	-	93,02(6)	-

Tableau 7. Longueurs de liaisons et angles sélectionnés au sein des structures des dérivés A0-3 comparés aux dérivés 7b et 43 (: valeur moyenne des longueurs de liaisons).*

La notion de *Bond Length Alternation* (notée BLA) qui correspond à la différence de longueur entre les simples et les doubles liaisons du système conjugué, permet d'apprécier la délocalisation électronique le long de ce système.[11] Elle sera d'autant plus importante que le BLA sera faible. Alors que les BLA relatifs au coeur « thiophène-phosphole-thiophène » des dérivés A1-3 ont une valeur moyenne de 0,068 Å, celui du composé A0 est d'environ 0,071 Å et celui correspondant au précurseur 7b est de 0,077 Å. Ces données prédisent donc que l'ajout des triples liaisons en positions 5-5' entraîne une meilleure délocalisation électronique au sein des dérivés acétyléniques A0-3. De plus, la présence de groupements aromatiques terminaux au sein des composés A1-3 permet d'étendre encore plus le système π-conjugué et augmente encore un peu la délocalisation électronique dans ces systèmes (BLA(A1-3) < BLA(A0) < BLA(7b)).

Il est à noter que le phosphole et ses substituants en positions 2,5 (thiophène-groupement acétylénique) sont quasiment coplanaires (avec un angle de torsion de 23° ±1° en moyenne) ; ce qui facilite la délocalisation électronique tout au long du système π à l'état solide.

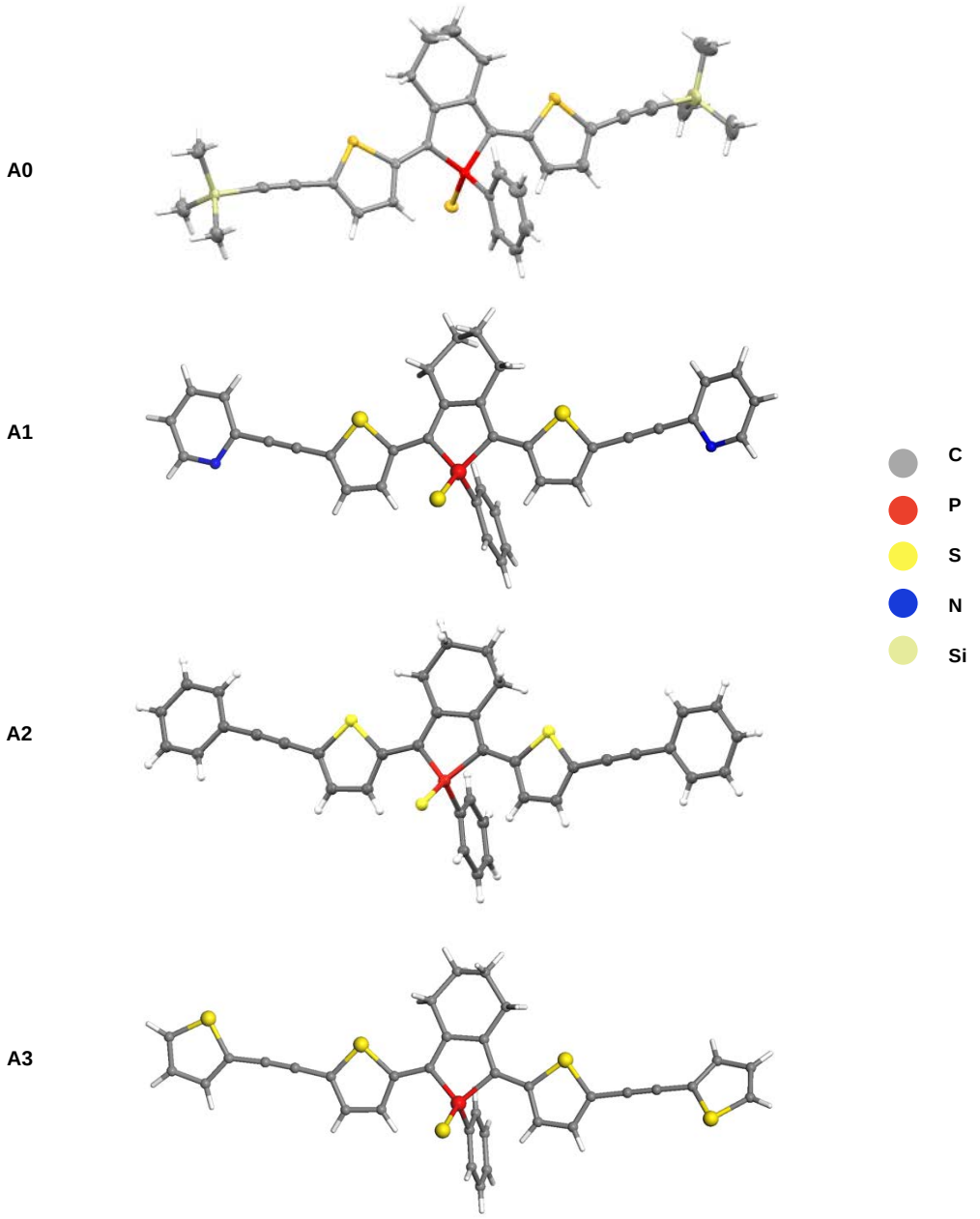


Figure 17. Structures moléculaires déterminées par rayons X à partir de monocristaux des composés A0-3.

L'arrangement des molécules entre elles à l'état solide est un paramètre important à connaître avant de les insérer dans des dispositifs. Il semble y avoir une organisation des molécules les unes par rapport aux autres, induisant quelques faibles interactions mais, la distance inter-moléculaire est trop importante (> 3,8 Å ; Figure 18) pour qu'il y ait du recouvrement π-π entre les cycles aromatiques (distance < 3,3 – 3,8 Å).[12] Cette disposition des dérivés A1-3 à l'état solide leur permet ainsi de se comporter comme des molécules isolées à l'état solide et d'éviter des phénomènes

d'agrégation pouvant modifier voire piéger leurs propriétés de luminescence observées en solution.[13]

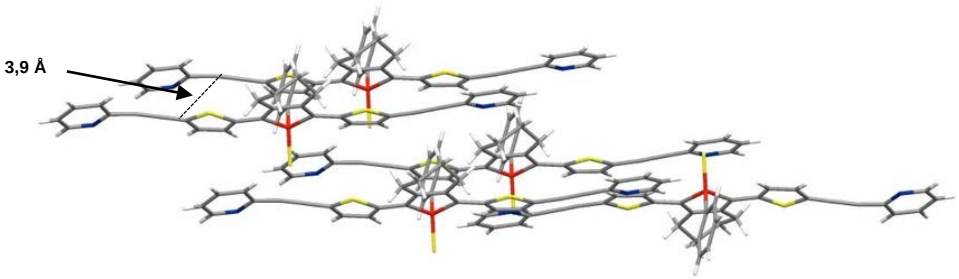


Figure 18. Empilement des molécules A1 à l'état solide.

2. Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption UV-visible des composés A0-3 ont été étudiées dans le dichlorométhane et sont présentées dans le Tableau 8. Elles vont permettre de déterminer leur gap optique (ΔE_{opt}) et aussi d'établir des relations structures - propriétés.

Tous les dérivés phospholes A0-3 présentent des bandes d'absorption centrées dans la région du visible et attribuées à des transitions π-π^* des systèmes π-conjugués (*vide infra*) (Tableau 8).

	λ_{max}[a] (nm)	λ_{seuil}[a] (nm)	log ϵ	ΔE_{opt}[b] (eV)
A0	473	546	4,59	2,27
A1	485	554	4,61	2,24
A2	487	564	4,56	2,20
A3	492	568	4,52	2,18
7b	432	493	3,98	2,51

Tableau 8. Propriétés optiques des composés A0-3 comparées au modèle 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) ; [b] Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : $\Delta E_{opt} = 1242{,}37/\lambda_{seuil}$).

La comparaison des spectres d'absorption des composés A0-3 et 7b montre bien que l'allongement du système π par ajout de groupements acétyléniques en position 5 du thiophène permet un déplacement bathochrome du maximum d'absorption et du seuil d'absorption correspondant (Figure 19).

Le composé A0 présente une absorbance maximale à 473 nm, qui se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde comparé au bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b ($\Delta\lambda_{max} \approx 41$ nm), montrant que l'ajout d'une triple liaison terminale permet d'étendre le système π-conjugué. Ensuite, l'ajout de groupements aromatiques terminaux à la liaison triple au sein des dérivés A1-3 permet d'augmenter encore un peu la délocalisation électronique ($\Delta\lambda_{max} \approx 12 – 19$ nm). Le déplacement bathochrome graduel du seuil d'absorption traduit une diminution de l'écart HO-BV (ΔE_{opt}(7b) = 2,51 eV > ΔE_{opt}(A0) = 2,27 eV > ΔE_{opt}(A1-3) ≈ 2,19 eV). Cependant, les propriétés optiques des différents composés A1-3 restent quasiment identiques, quelle que soit la nature du substituant terminal.

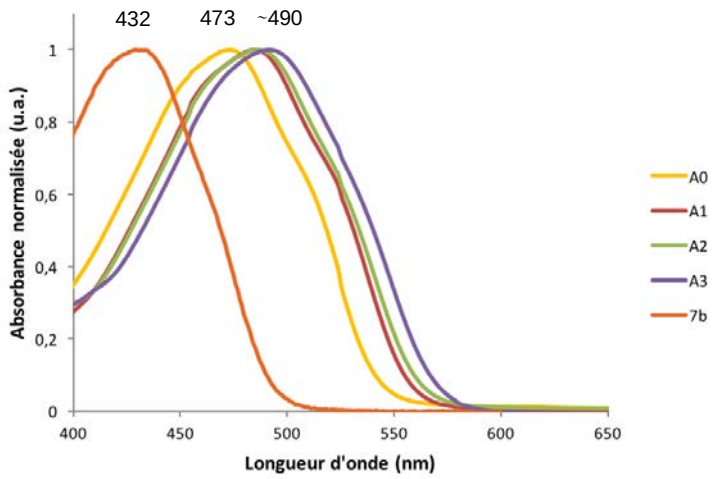


Figure 19. Spectres d'absorption UV-visible des composés A0-3 et 7b enregistrés dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M).

3. Propriétés d'émission

Les spectres d'émission de ces composés A0-3 ont aussi été étudiés, afin de déterminer leur maxima d'émission respectifs (Figure 20). Un déplacement bathochrome des propriétés d'émission est observé vis-à-vis du composé référence 7b. En effet, l'allongement du système π engendre un changement de la longueur d'onde d'émission maximale λ_{em} du dérivé 7b qui passe de 547 nm à 593 nm pour le dérivé acétylénique A0 et à plus de 600 nm pour les dérivés A1-3 substitués par des cycles aromatiques terminaux (Tableau 9).

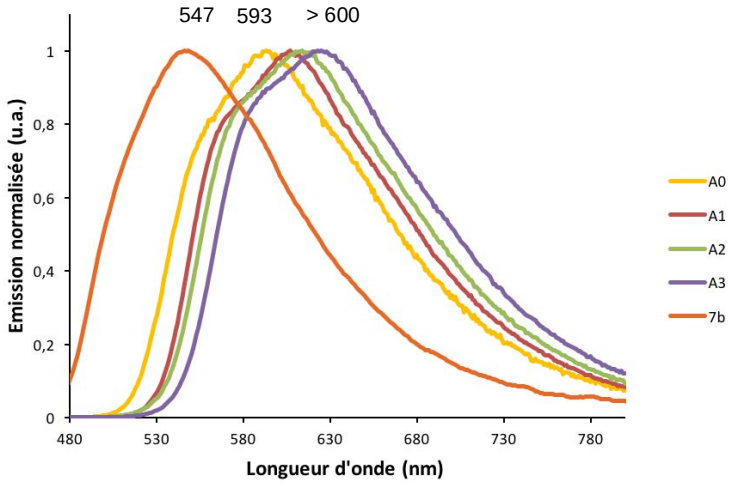


Figure 20. Spectres d'émission des composés A0-3 et 7b enregistrés dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) à une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 470 nm.

Le caractère électrodonneur des thiophènes terminaux fait du composé A3 l'émetteur présentant l'émission la plus déplacée vers le rouge, avec une bande d'émission centrée à 625 nm ($\Delta\lambda$ = 78 nm par rapport au modèle 7b ; Tableau 9). Comme observé pour les spectres d'absorption de ces composés, la nature des substituants terminaux a très peu d'impact sur la longueur d'onde

maximale d'émission. De plus, les rendements quantiques en solution de ces dérivés A0-3 restent modérés (entre 11 et 25 %) mais, sont tout de même deux à cinq fois plus élevés que celui du composé modèle 7b (Φ = 5 % ; Tableau 9).

	λ_{em}[a] (nm)	ϕ[b] (%)
A0	593	25
A1	607	11
A2	614	15
A3	625	17
7b	547	5

Tableau 9. Propriétés d'émission des composés A1-3 et 7b. ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (c = 10^{-5} M) ; [b] Utilisant la fluorescéine comme standard avec erreur ±15 % avec c = 10^{-6} M).

La photographie ci-dessus (Figure 21) permet de mettre en évidence la couleur d'émission des différents composés en solution dans le dichlorométhane (c = 1 mg / mL), ainsi que le déplacement bathochrome progressif de leur longueur d'onde d'émission : le dérivé 7b émet dans le jaune-vert, le dérivé A1 émet dans le jaune orangé, le dérivé A2 dans l'orange et le A3 dans le rouge.

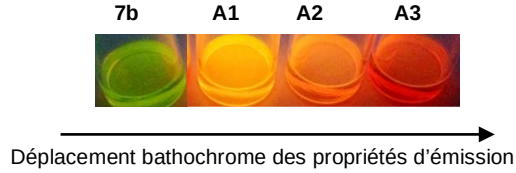


Figure 21. Photographie des dérivés 7b, A1, A2 et A3 en solution dans le CH_2Cl_2 sous irradiation UV.

4. Propriétés électrochimiques

Les potentiels redox des dérivés A0-3 montrent que ces composés s'oxydent et se réduisent plus facilement que le composé de référence 7b (Tableau 10). L'oxydation est d'autant plus facilitée que le groupement terminal est riche en électrons. Ainsi le dérivé A3, doté de deux thiophènes riches en électrons s'oxyde plus facilement que tous les autres composés et possède deux vagues distinctes d'oxydation correspondant à l'oxydation des deux thiophènes terminaux (E_{ox} = +1,05 ; +1,22 V). Le seul processus d'oxydation réversible est observé pour le dérivé A2 possédant le cycle phényle terminal.

La réduction est d'autant plus facilement réalisable que le groupement terminal est déficient en électrons. Ainsi le composé A1 présente le potentiel de réduction le moins élevé (E_{red} = -1,30 V) car, la pyridine en tant que faible accepteur va diminuer la densité électronique du système π-conjugué. La nature des groupements terminaux influence la position énergétique des orbitales HO et BV, mais les écarts HO-BV électrochimiques observés pour les composés A1-3 sont quasiment identiques.

Les propriétés redox de ces dérivés A0-3 sont donc en accord avec les données optiques obtenues.

	E_{ox}[a] (V)	E^{ox}_{seuil}[b] (V)	E_{red}[a] (V)	E^{red}_{seuil}[b] (V)	HO[c] (eV)	BV[c] (eV)	ΔE_{elec}[d] (eV)
A0	+1,19	+1,06	-1,35*	-1,22	-5,41	-3,18	2,23
A1	+1,20	+0,96	-1,30*	-1,05	-5,35	-3,34	2,01
A2	+1,08*	+0,93	-1,33*	-1,22	-5,32	-3,17	2,15
A3	+1,05 ; +1,22	+0,86	- 1,34	-1,18	-5,25	-3,21	2,04
7b[b]	+1,27	-	-1,48	-	-5,50	-2,90	2,60

*Tableau 10. Propriétés électrochimiques des dérivés A0-3 comparés au dérivé 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5}M) nBu_4NPF_6 0,2M, avec ECS comme référence ; [b] dans le THF (10^{-5}M) ; [c] $E(HO) = E^{ox}_{seuil} + 4,39$ et $E(BV) = E^{red}_{seuil} + 4,39$; [d] $\Delta E_{elec} = E(HO)-E(BV)$; * Processus réversibles).*

5. Stabilité thermique

Afin de s'assurer de la stabilité des composés A1-3 pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), des études de stabilité thermique à l'aide des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) ont été effectuées (Tableau 11). Les dérivés A1-3 ont montré une température de décomposition (Td_{10}) comprises entre 396°C et 430°C. Ces températures indiquent une bonne stabilité thermique ; ce qui est un paramètre clef pour la fabrication de dispositifs qui nécessite que les composés soient stables au moins jusqu'à 200°C.

	Td_{10} (°C)
A1	408
A2	396
A3	430

Tableau 11. Stabilité thermique des composés A1-3 à l'état solide.

IV. Calculs théoriques

Afin de rationaliser les résultats obtenus précédemment, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en collaboration avec le groupe de Jean-François Halet à Rennes. Les géométries des composés A1-3 ont tout d'abord été optimisées en utilisant la fonctionnelle PBE0 et une base 6-31+G*. Leurs spectres d'absorption ont alors été calculés avec la fonctionnelle ωB97XD en prenant en compte les effets du solvant de façon implicite (modèle PCM), à l'aide de la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT). Cette dernière permet de décrire les états excités d'un système et donc de simuler les spectres d'absorption et d'émission. Bien que les résultats ainsi obtenus ne peuvent être pleinement quantitatifs à cause des effets vibroniques qui ne sont pas pris en compte et de la représentation imparfaite du solvant (les molécules ne sont pas explicitement incluses dans les calculs mais sont simulées par un champ de polarisation homogène), ils donnent une bonne indication sur la nature des transitions électroniques liées aux absorptions et émissions. En effet, les calculs théoriques effectués

confirment la tendance observée expérimentalement, à savoir un très léger déplacement bathochrome des longueurs d'ondes d'absorption maximale (Tableau 12).

	A1	A2	A3
λ_{max} expérimentale (nm)	485	487	492
λ_{max} calculée (nm)	487 (f=1,6)	490 (f=1,6)	500 (f=1,7)

Tableau 12. Longueurs d'onde d'absorption maximales λ_{max} expérimentales et calculées des composés A1-3 (la force d'oscillateur f est donnée entre parenthèses).

La contribution des différentes sous-unités dans l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV) reste très similaire d'un composé à l'autre. Pour l'orbitale HO, il y a environ 30 % de la densité électronique sur le phosphole, 60 % sur les thiophènes centraux et les alcynes et 10 % sur les groupements aromatiques terminaux ; et environ 45 % sur le phosphole, 45 % sur les thiophènes et les alcynes et 10 % sur les groupements aromatiques terminaux pour l'orbitale BV. Cette observation explique le faible impact des groupements aromatiques terminaux sur les propriétés optiques des dérivés A1-3, qu'ils soient plutôt riches ou déficients en électrons (Figure 22). L'écart HO-BV (surévalué, car calculé avec une fonctionnelle hybride) varie très peu également en fonction du substituant terminal et suit la tendance des valeurs de BLA calculées pour le phosphole, c'est-à-dire la délocalisation électronique au sein de ce système (Tableau 13). Les calculs de TD-DFT montrent que les maxima d'absorption correspondent à une transition électronique de l'orbitale HO -> l'orbitale BV.

	A1	A2	A3
BLA (phosphole) (Å)	0,1034	0,1030	0,1021
Ecart HO-BV (eV)	2,77	2,74	2,65

Tableau 13. Valeurs de BLA (phosphole) et écarts HO-BV (calculés au niveau PBE0 / 6-31+G) pour les composés A1-3.*

La tendance observée en calculs théoriques est en accord avec les résultats expérimentaux : les propriétés optiques des différents phospholes A1-3 restent quasiment inchangées peu importe la nature du substituant terminal (Figure 22). Cependant, la délocalisation des électrons π au sein du composé A3, possédant des thiophènes terminaux, a tendance à être la plus importante observée parmi ces dérivés.

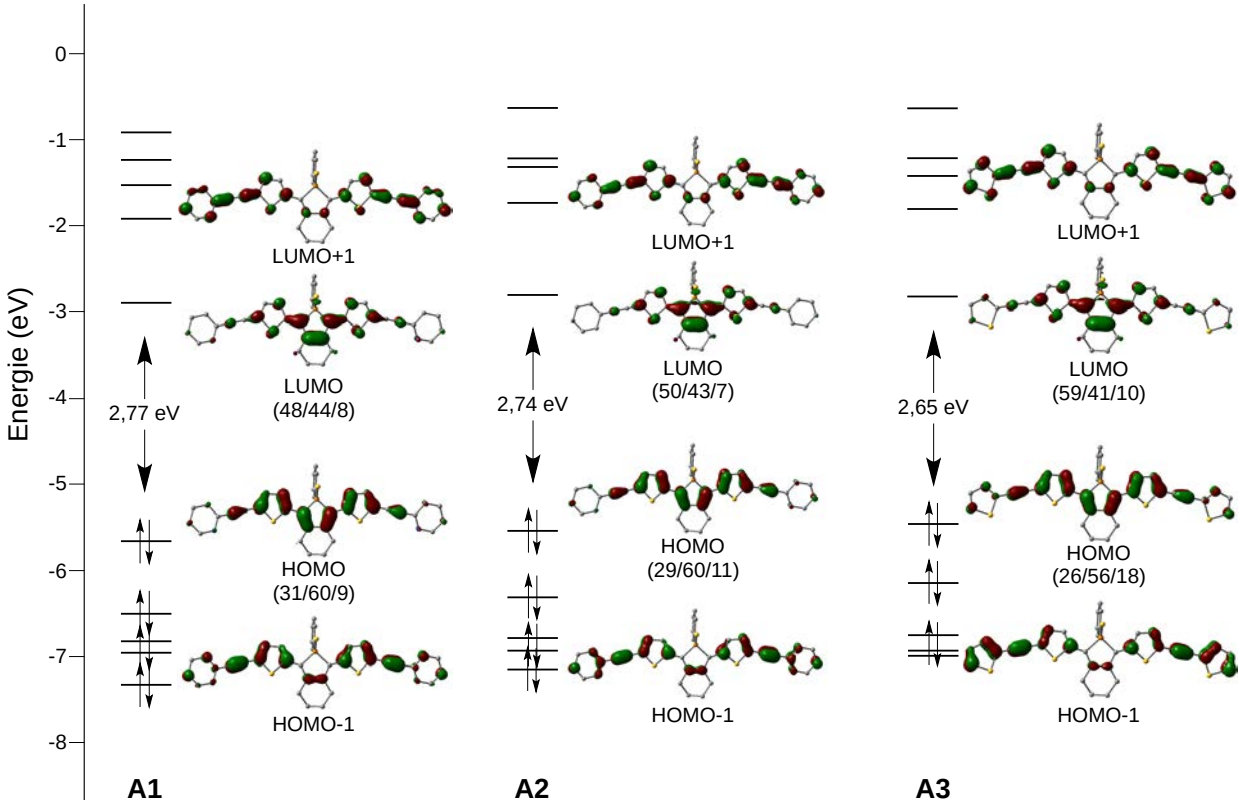


Figure 22. Diagrammes des orbitales moléculaires (ωB97XD / 6-31+G/ CH_2Cl_2) pour les composés A1-3. Les contributions phosphole / thiophène / alcyne (%) sont données entre parenthèses. L'orbitale HOMO en anglais (Highest Occupied Molecular Orbital) correspond à l'orbitale la plus haute occupée HO et l'orbitale LUMO en anglais (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspond à l'orbitale la plus basse vacante BV.*

V. Fabrication de dispositifs

1. Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente organique (OLED)

Une diode électroluminescente organique (OLED) simple couche est un dispositif électronique dans lequel un matériau organique est inséré entre deux électrodes. La mise sous tension du dispositif génère de la lumière. Dans le cas d'une OLED monocouche, le matériau organique doit permettre (*i*) l'injection des charges, (*ii*) le transport, (*iii*) la recombinaison et (*iv*) l'émission de lumière (Figure 23).

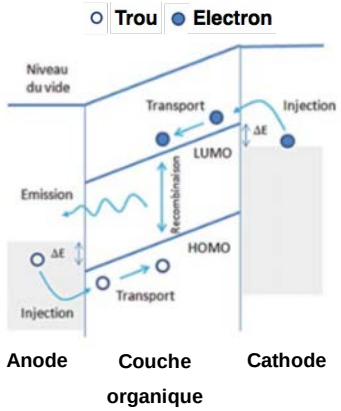


Figure 23. Schéma de principe de fonctionnement d'une OLED monocouche sous tension.

La première étape nécessaire pour aboutir à l'émission de lumière dans les OLEDs est l'injection des charges électriques depuis les électrodes. L'injection consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique. Les charges sont : des électrons injectés depuis la cathode et des trous injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière énergétique non négligeable formée par l'interface « électrode métallique / couche organique ».

Le transport des charges fait intervenir plusieurs phénomènes, tels que le modèle du saut (ou « hopping ») et la mobilité de charges intramoléculaire le long du système π-conjugué. Le mécanisme de saut se traduit par la capacité des charges à « sauter » entre deux molécules voisines. La mobilité des charges au sein des semi-conducteurs dépend à la fois de la température et du champ électrique. Il faut noter que la mobilité des trous est très souvent supérieure à celle des électrons dans les semi-conducteurs organiques. Ce déséquilibre rend les diodes monocouches peu viables, donc peu intéressantes pour des applications industrielles. Pour pallier à ce problème, des diodes multicouches ont été développées. En effet, l'insertion de couches supplémentaires entre les électrodes et le matériau actif permet d'améliorer l'injection de charges, la mobilité des charges, mais également le confinement des charges dans le matériau actif, afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs.

L'exciton formé lors de la recombinaison peut exciter sous deux formes, singulet ou triplet. La proportion d'excitons singulet / triplet est généralement de 25 % pour l'état singulet et 75 % pour

l'état triplet. Ces valeurs sont des valeurs statistiques qui peuvent varier en fonction de la température et du champ magnétique appliqué, comme l'ont étudié Adachi / Baldo *et al*.[14]
La désactivation d'un état singulet s'accompagne d'une émission de lumière appelée fluorescence, caractérisée par une durée de vie courte (de l'ordre de la nanoseconde). La désactivation d'un état triplet est une transition interdite car elle impose un changement de spin et n'aboutit pas de manière générale, à une émission lumineuse dans le cas des molécules organiques à température ambiante. Ainsi le rendement quantique de luminescence est limité à 25 % pour les composés fluorescents. En revanche, dans le cas des métaux de transition, l'effet de l'atome lourd permet des croisements inter-systèmes rapides et peut alors aboutir à une désexcitation radiative à partir de l'état triplet, appelée phosphorescence, avec des durées de vie longues (de la microseconde à la milliseconde). Théoriquement, des rendements quantiques de luminescence de 100 % peuvent alors être obtenus.
Le rendement quantique interne d'une OLED fluorescente est défini par la relation suivante :

$$\eta_{int} = \frac{N_{photons\ émis\ internes}}{N_{charges\ injectées}} = \beta . \rho . \eta_{PL}$$

où $N_{photons\ émis\ internes}$ représente le nombre total de photons émis à l'intérieur de la diode, $N_{charges\ injectées}$ est le nombre de trous ou d'électrons injectés, β est le rendement de recombinaison (c'est-à-dire le rendement de formation des excitons), ρ est le nombre d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière (ρ = 0,25 pour les fluorescents car seuls les excitons singulets émettent de la lumière et ρ = 1 pour les phosphorescents car les excitons singulets et triplets émettent) et η_{PL} est le rendement quantique de photoluminescence.

Dans la pratique, ce rendement η_{int} est difficilement accessible car, les indices de réfraction des matériaux et substrats utilisés sont très différents, rendant l'estimation de la lumière émise peu aisée. C'est pourquoi un rendement quantique externe (EQE) est défini. Il est déterminé par un coefficient d'extraction de la lumière et par le rendement quantique interne, tel que :

$$\eta EQE = \eta_{int} . \eta_{extraction} = \beta . \rho . \eta_{PL} . \eta_{extraction}$$

Où $\eta_{extraction}$ est le coefficient d'extraction. Cette valeur est proche de 0,2 pour les substrats en verre, indiquant que 80 % de la lumière produite est perdue. Dans le cas des molécules organiques fluorescentes, ρ = 0,25 (émission de lumière par les singulets seuls) ; ce qui veut dire que pour un matériau ayant un rendement de photoluminescence de 100 % (η_{PL} = 1) et un rendement de recombinaison de 100 % (β = 1), le rendement quantique externe (EQE) sera de 5% au maximum. Pour les composés phosphorescents, l'EQE maximal peut atteindre 20 %.

Les performances des diodes électroluminescentes organiques peuvent être caractérisées par les courbes courant-tension-luminance *I-V-L*. La luminance est définie comme l'intensité lumineuse par unité d'aire apparente d'une source dans une direction donnée. Elle est mesurée en cd/m^2 à l'aide d'un luminance-mètre placé perpendiculairement au dispositif. Le tracé des courbes

caractéristiques *I-V-L* est obtenu *via* l'application d'une tension croissante aux bornes du dispositif et du relevé ponctuel du courant traversant la diode et de l'intensité de la lumière produite. Ces mesures permettent d'évaluer et de relier les propriétés électriques aux propriétés optiques du dispositif.

Contrairement à la luminance qui est une mesure directionnelle, le rendement quantique externe EQE est une mesure de la lumière émise par la diode dans toutes les directions. Une façon simple d'évaluer ce paramètre consiste à enfermer le dispositif dans une sphère d'intégration qui permet de rediriger l'ensemble de la lumière émise vers un photodétecteur couplé à un spectromètre, afin de mesurer son intensité et ses propriétés spectrales.

La lumière artificielle émise par un dispositif est généralement évaluée *via* sa puissance lumineuse, mesurée en lumen (lm), perçue par l'œil humain. Connaissant les paramètres électriques du dispositif, « l'efficacité lumineuse » peut être calculée en étant le rapport entre la puissance lumineuse émise par la diode dans une direction donnée et pour une tension donnée par la puissance électrique requise pour atteindre cette tension souhaitée. Ce paramètre est utilisé pour décrire la consommation du dispositif et est mesuré en lumen par watt (lm/W).

La caractérisation de la couleur d'une source de lumière est réalisée au moyen d'un diagramme de chromaticité du Comité International de l'Eclairage (CIE) (Figure 24). Les couleurs primaires pures sont disposées sur la courbe périphérique de l'espace, tandis que les couleurs issues de mélanges (tel que le blanc) sont placées à l'intérieur du diagramme. A partir d'un spectre optique, il est possible de déterminer les coordonnées chromatiques (x,y) d'une source et d'en repérer la couleur sur ce diagramme. Il faut noter que le blanc pur est situé aux coordonnées chromatiques x = 0,33 et y = 0,33.

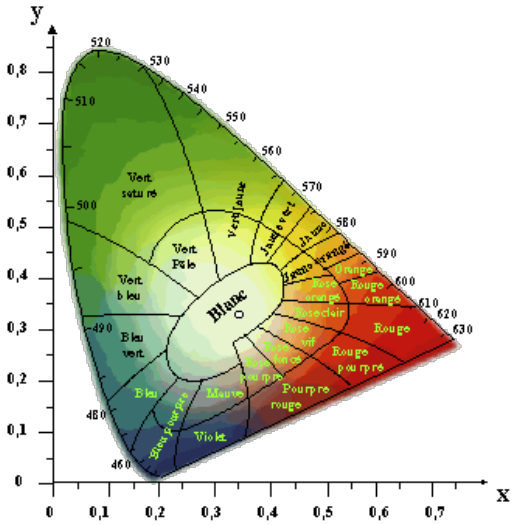


Figure 24. Diagramme de chromaticité utilisé par le CIE depuis 1931.

2. Fabrication des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) par dépôt « à la tournette » (ou *spin-coating*)

La fabrication des diodes électroluminescentes organiques repose sur deux techniques de dépôt différentes suivant la nature des matériaux organiques employés : sublimation sous vide ou dépôt par voie humide. Quelle que soit la méthode utilisée, le dépôt s'effectue directement sur un substrat verre / ITO. Une des techniques de fabrication consiste à rechercher un solvant approprié et à déposer la solution contenant l'émetteur organique par dépôt « à la tournette » (ou *spin-coating*). Il est possible d'atteindre par cette technique des épaisseurs plus ou moins contrôlée. Il convient de réaliser le dépôt sous atmosphère inerte et exempte de poussières (boîte à gants). De plus, la nécessité d'utiliser des structures multicouches impose, d'un point de vue pratique, la recherche de solvants orthogonaux qui ne dissolvent pas les couches précédemment déposées. Enfin, les techniques de dépôt utilisées conduisent généralement au recouvrement de la totalité du substrat. Seule la technique « jet d'encre », développée pour la fabrication d'écrans plats, permet la réalisation de motifs (pixels) adressables individuellement.

L'évaporation sous vide, contrairement au dépôt « à la tournette » souvent utilisé pour les polymères électroluminescents, est appliquée aux matériaux de faible masse molaire et ne présente pas les inconvénients mentionnées ci-dessus. D'une part, cette méthode assure la réalisation de structures multicouches en évitant toute contamination par des poussières ou des impuretés ; d'autre part, l'épaisseur des couches peut être contrôlée *in situ* au moyen d'une balance à quartz piézoélectrique.

<u>Fabrication d'une diode électroluminescente organique utilisant le dérivé A2 comme émetteur orange-rouge</u>

Nos systèmes π-conjugués à base de phospholes présentent les propriétés (optiques, redox et thermiques) requises pour être insérés en tant que matériaux dans des dispositifs optoélectroniques comme les OLEDs : ce sont de bons émetteurs, stables, qui possédent de faibles écarts HO-BV et qui se comportent comme des molécules isolées à l'état solide. De plus, leur émission dans le rouge (couleur primaire) est importante pour l'affichage et aucun dérivé phosphole n'a encore été utilisé de manière efficace en tant qu'émetteur rouge dans une OLED.

Nos composés A1-3 ont alors été testés comme émetteurs dans des OLEDs par Bernard Geffroy et Denis Tondelier du groupe LiPCM – Ecole Polytechnique. Du fait de leur faible masse molaire, les dérivés A1-3 ont d'abord été testés par évaporation sous vide mais, la température à laquelle ces composés subliment s'est avérée proche de celle où ils se dégradent. Le procédé par *spin-coating* a alors été choisi pour leur insertion en tant qu'émetteurs dans des diodes électroluminescentes organiques et les premiers essais ont été effectués à partir du composé A2.

Les diodes multicouches sont donc réalisées par dépôt « à la tournette » et leur structure est détaillée dans la Figure 25. Une fine couche (10 nm) de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

est tout d'abord déposée sur l'anode composée d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et va être utilisée en tant qu'injecteur de trous (HIL). Ensuite, une solution contenant la matrice PVK (poly(9-vinylcarbazole)) et 5% en masse du dérivé A2, est déposée *via* un dépôt à la tournette sur la couche PEDOT / PSS. Une couche de 35 nm de TPBi (1,3,5-tris(N-phénylbenzimidazol-2-yl)benzène) pure est réalisée par sublimation pour améliorer le transport des électrons (ETL) à l'interface de la couche active. Pour finir, une cathode constituée de 1,2 nm de fluorure de lithium LiF sur 100 nm d'Aluminium est déposée sous vide sur l'empilement des matériaux organiques.
Le dispositif complet est fabriqué en une seule fois sans casser le vide. Il est à noter que la surface active des dispositifs définie par le recouvrement de l'anode ITO avec la cathode métallique est seulement de 0,3 cm^2.

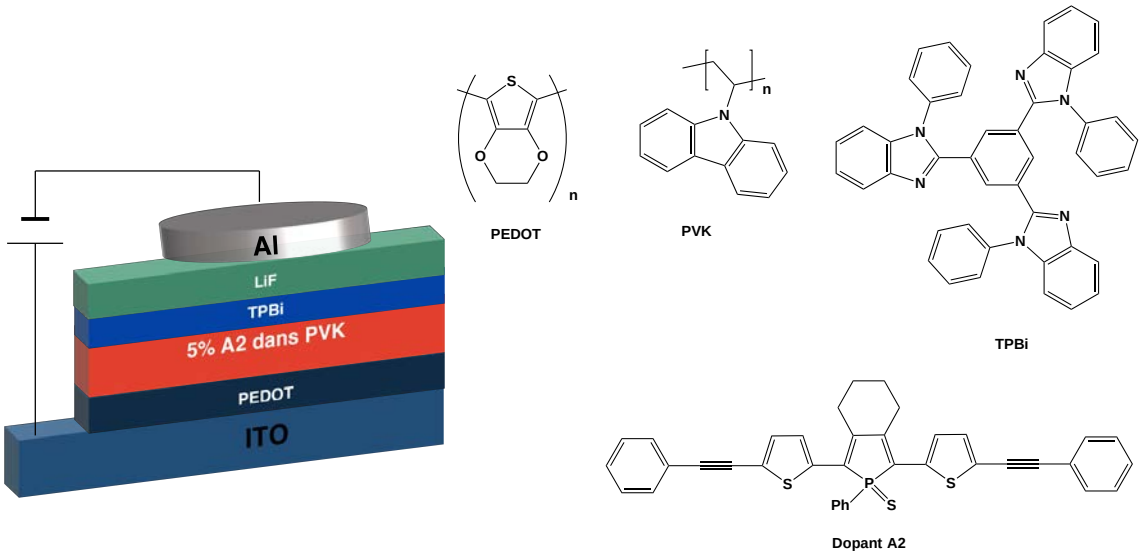


Figure 25. Structure multicouche du dispositif OLED et structures chimiques de ses composants.

Les études de luminescence effectuées au préalable ont montré que le composé A2 est un émetteur rouge-orange qui présente une bande d'émission centrée à λ_{em} = 614 nm (Φ = 16 % par rapport à la fluorescéine). Les diodes intégrant le dérivé A2 comme dopant présentent un spectre d'électroluminescence centré à 610 nm, émission caractéristique de la molécule A2 en solution (Figure 26).

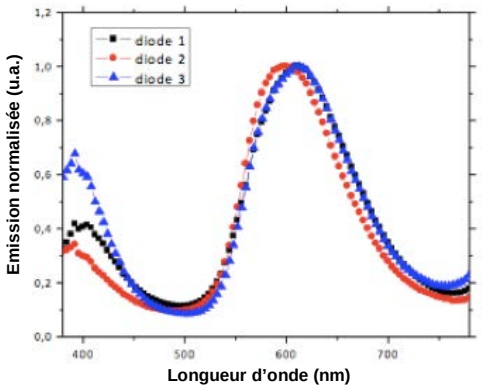


Figure 26. Spectres d'électroluminescence des diodes 1-3 dopées à 5 % en dérivé A2.

Cependant, l'émission bleue liée à la matrice PVK est aussi observée et celle-ci altère la couleur émise par la diode. Le transfert d'énergie entre le composé A2 et la matrice PVK n'est donc pas optimal et des études sont en cours pour trouver une matrice plus adaptée à nos composés.
Les mesures des caractéristiques des OLEDs ont été effectuées sur trois diodes présentant des propriétés similaires (Figure 26). A ce jour, les performances des diodes restent modestes avec un rendement quantique externe EQE de 0,66 %, une puissance de 0,18 lm/W et une luminance de 214 cd/m^2 pour une densité de courant de 10 mA/cm^2.

Par la suite, notre objectif est de jouer sur la structure de la couche émettrice et de la diode pour améliorer ses performances.
Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux systèmes π-conjugués, en se basant sur le composé A2 existant pour obtenir de nouvelles propriétés optiques et redox (Figure 27).

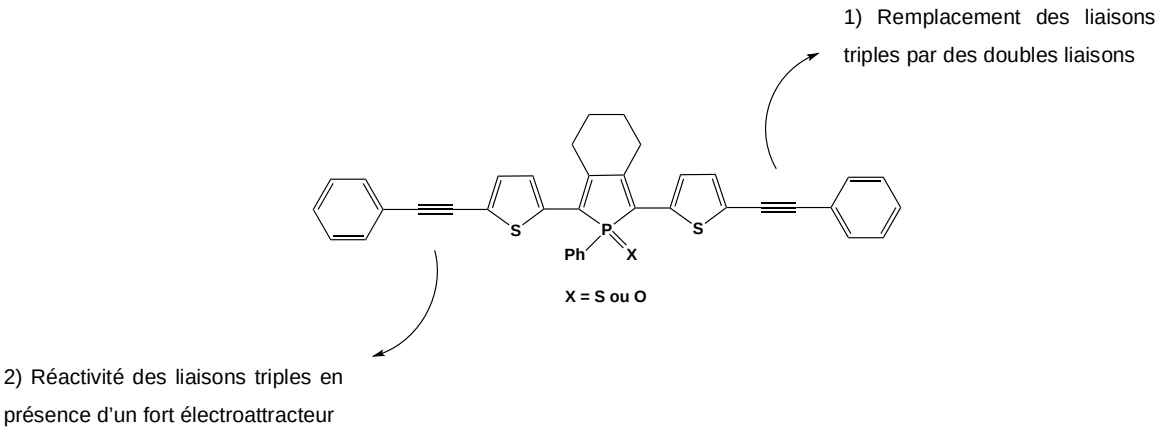


Figure 27. Ingénierie moléculaire réalisée à partir de la structure du composé A2.

VI. Ingénierie moléculaire : remplacement des liaisons triples par des liaisons doubles

L'allongement du système π-conjugué à partir du phosphole modèle 7b entraîne un déplacement bathochrome des spectres d'absorption (Figure 19) et d'émission (Figure 20) de ce système. Cependant, qu'ils soient électrodonneurs ou électroaccepteurs, la nature des substituants terminaux a peu d'influence sur ces propriétés photophysiques.
D'autres stratégies ont alors été mises au point afin d'obtenir des composés dont les longueurs d'onde maximales d'absorption λ_{max} et d'émission λ_{em} soient déplacées vers le rouge.

Par exemple, il a été montré qu'une meilleure délocalisation électronique pouvait être obtenue en présence d'une liaison double (par rapport à une triple liaison) ; cette tendance peut être calculée à partir d'un facteur d'atténuation β.[15]

1. Synthèse

De ce fait, l'oligomère A4 intégrant une liaison double à la place de la liaison triple, a été préparé à partir du 1-phényl-bis(2-thiényl)oxophosphole 7a. En raison des conditions réactionnelles utiliant un milieu acide, le composé 7a a été choisi cette fois comme précurseur (et pas le phosphole 7b comme précédemment pour former les dérivés A1-3), afin d'éviter la transformation de la liaison P=S en P=O et donc des mélanges de produits. Le 1-phényl-bis(2-thiényl)oxophosphole 7a est donc synthétisé à partir du dérivé 7 par simple oxydation de l'atome de phosphore en présence de peroxyde d'hydrogène, pendant quinze minutes dans du dichlorométhane (RMN ^{31}P, δ = +40,8 ppm).[16] Ensuite, une réaction de Heck déshydrogénante est réalisée entre le composé 7a et le styrène commercial. Cette réaction est un couplage pallado-catalysé oxydant d'arènes et d'hétéroarènes avec des alcènes, qui conduit directement à un alcène arylé, A4.[17]

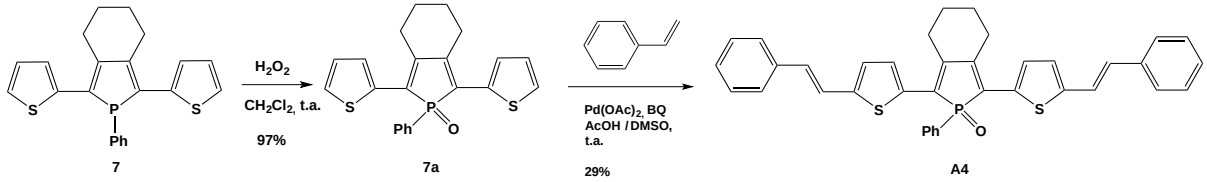


Schéma 38. Synthèse du composé A4 à partir d'un couplage de Heck déshydrogénant entre le précurseur 7a et le styrène commercial (BQ = benzoquinone ; AcOH = acide acétique).

Bien que cette réaction soit parfois appelée « réaction oxydante de type Heck »,[18] son mécanisme est différent puisqu'une activation de la liaison C-H de l'arène se substitue à l'étape de *trans*-métallation du couplage « classique » de Mizoroki-Heck[19] (Schéma 39).

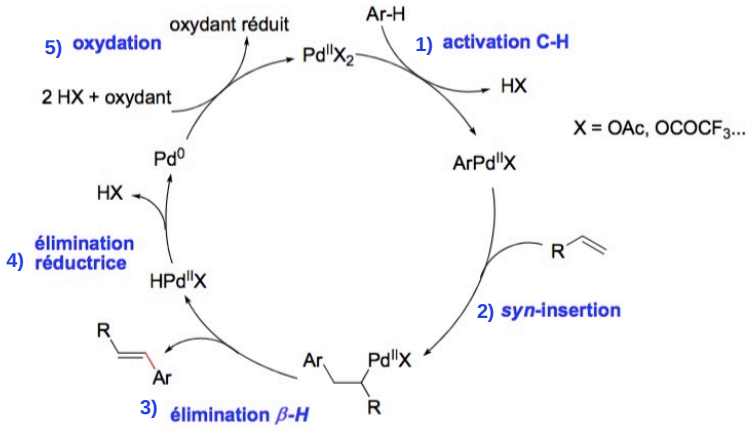


Schéma 39. Cycle catalytique du mécanisme de la réaction de Heck déshydrogénante.[17]

Le dérivé A4 est ainsi obtenu avec un rendement modéré d'environ 30 % (RMN $^{31}P\{^1H\}$, δ = +40,6 ppm), après quatre jours de réactions dans des conditions douces[20] utilisant l'acétate de palladium $Pd(OAc)_2$ comme catalyseur, la benzoquinone comme agent oxydant, l'acide acétique et le diméthylsulfoxyde (DMSO) en tant que solvant et co-solvant, respectivement.

Le phosphole A4 est un solide rose foncé, stable dans les conditions atmosphériques. Il a ainsi été purifié par chromatographie sur gel de silice puis, caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H, ^{31}P, ^{13}C), spectrométrie de masse à haute résolution et analyses élémentaires.

2. Caractérisations physico-chimiques

Dans cette partie, les dérivés A2 et A4 vont être comparés tant au niveau structural qu'au niveau propriétés optiques et électrochimiques, afin de mettre en évidence l'impact du remplacement de la triple liaison par une liaison double.

Il a déjà été démontré que l'oxydation de l'atome de phosphore par un oxygène ou un soufre n'avait que très peu d'influence sur les propriétés optiques et redox.[3c] Par exemple, les dérivés 7a (P=O) et 7b (P=S) présentent des bandes d'absorption centrées à λ_{max} = 434 nm et 432 nm respectivement ($\Delta\lambda$ = 2 nm) et leurs émissions atteignent des valeurs maximales centrées à λ_{em} = 556 nm et 548 nm ($\Delta\lambda$ = 8 nm, Tableau 2).[3c]

Le remplacement d'une liaison triple (composé A2) par une liaison double (composé A4) entraîne un déplacement bathochrome des maxima d'absorption ($\Delta\lambda$ = 31 nm) et d'émission ($\Delta\lambda$ = 57 nm), ainsi que du seuil d'absorption (Figure 28, Tableau 14).

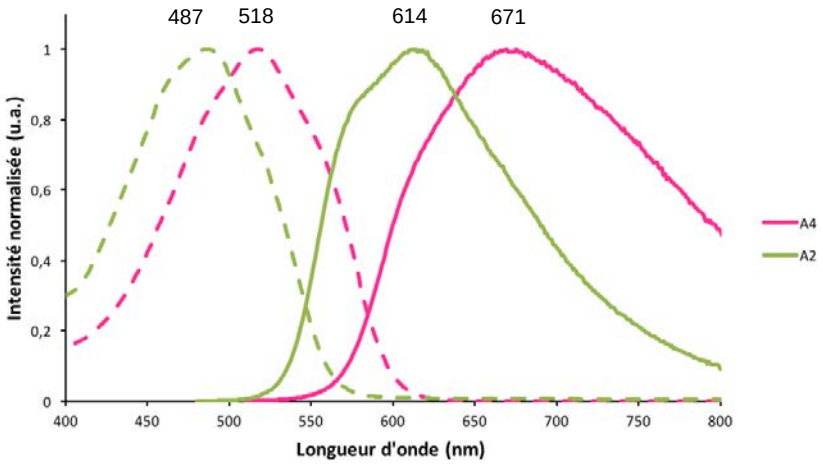


Figure 28. Spectres d'absorption (en pointillés) et d'émission (traits pleins) des composés A2 et A4 enregistrés dans le CH_2Cl_2 à 10^{-5} M.

Ces données traduisent la présence d'une forte délocalisation électronique au sein de ce nouveau dérivé A4, qui est plus importante que celle observée chez le dérivé acétylénique correspondant A2. Le remplacement de la liaison triple par une double liaison est donc un moyen efficace de déplacer vers le rouge les maxima d'absorption et d'émission d'un système π-conjugué. De plus, le composé A4 est plus facilement oxydé par rapport au dérivé A2.

	λ_{max}[a] (nm)	λ_{seuil}[a] (nm)	log ϵ	ΔE_{opt}[c] (eV)	λ_{em}[a] (nm)	E_{ox}[d] (V)	E_{red}[d] (V)	ΔE_{elec}[e] (eV)
A4	518	605	4,56	2,05	671	+0,89 ; +1,10	-1,42 ; -1,68	1,97
A2	487	564	4,56	2,20	614	+1,08*	-1,33	2,15
7a[b]	434	500	3,97	2,48	556	+1,10	-1,56	-

*Tableau 14. Propriétés optiques et redox du composé A4 comparées aux dérivés A2 et 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) ; [b] Enregistré dans le THF (10^{-5}M) ; [c] Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : $\Delta E_{opt} = 1242,37/\lambda_{seuil}$; [d] CH_2Cl_2, nBu_4NPF_6 0,2M, avec ECS comme référence ; [d] Estimation de l'écart HO-BV à partir des potentiels rédox seuils : $\Delta E_{elec} = E(HO)-E(BV)$; * Processus réversible).*

Des études complémentaires de luminescence (mesure du rendement quantique notamment) restent encore à être réalisées avant de pouvoir insérer ce dérivé dans un dispositif.

3. Calculs théoriques

Dans le but de rationaliser les mesures physico-chimiques expérimentales, des calculs quantiques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), en utilisant la même fonctionnelle PBE0 et la même base 6-31+G* que pour les dérivés A1-3 (cf. page 57) ont été effectués. Les valeurs théoriques obtenues pour le composé A4 sont comparées à celles du phosphole acétylénique A2 correspondant, pour évaluer l'impact de l'insertion de la liaison double à la place de la liaison triple.

	A4	A2
λ_{max} expérimentale (nm)	518	487
λ_{max} calculée (nm)	516 (f=1,6)	490 (f=1,6)
BLA (phosphole) (Å)	0,100	0,103
Ecart HO-BV (eV)	2,58	2,74

Tableau 15. [a] Longueurs d'onde d'absorption maximales expérimentales et calculées (la force d'oscillateur f est donnée entre parenthèses) ; [b] Valeurs de BLA (phosphole) ; [c] Ecarts HO-BV calculés (PBE0 / 6-31+G) pour les composés A2 et A4.*

La bande maximale d'absorption correspond ici aussi à une transition électronique de l'orbitale la plus haute occupée HO vers l'orbitale la plus basse vacante BV. Les valeurs de λ_{max} calculées sont proches de celles observées expérimentalement : un déplacement bathochrome du maximum d'absorption est observé lorsque les fonctions alcynes sont remplacées par des fonctions alcènes. De plus, le BLA du composé A4 diminue légèrement comparé à celui du composé A2 ; ce qui traduit une meilleure délocalisation électronique à travers le système π, avec un écart HO-BV aussi beaucoup plus faible pour le dérivé A4.

Le diagramme orbitalaire du dérivé phosphole A4 montre en effet que les groupements phényles terminaux sont impliqués au niveau des orbitales HO (22 %), alors qu'ils n'interviennent que très peu dans le composé A2 (11 % ; Figure 29).

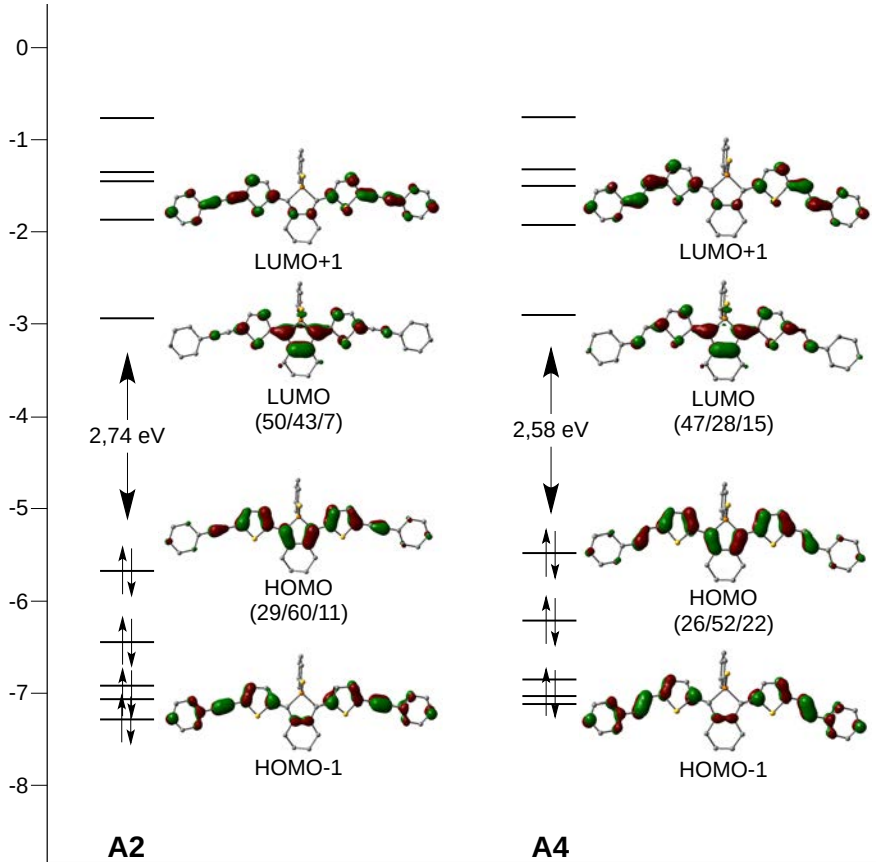


Figure 29. Diagrammes des orbitales moléculaires (ωB97XD / 6-31+G/ CH_2Cl_2) pour les composés A2 et A4. Les contributions phosphole / thiophène / alcyne (%) sont données entre parenthèses. L'orbitale HOMO en anglais correspond à l'orbitale la plus haute occupée HO et l'orbitale LUMO correspond à l'orbitale la plus basse vacante BV.*

Une des stratégies pour développer un émetteur s'approchant encore plus de la zone infrarouge serait de synthétiser l'homologue du dérivé A4 avec des substituants thiophènes terminaux à la place des groupements phényles.

VII. Ingénierie moléculaire : réactivité des triples liaisons

Un intérêt récent a été porté sur le développement de chromophores[21] π-conjugués basés sur des unités donneurs – accepteurs (D – A ou « *push-pull* ») pour leurs potentielles applications comme absorbeurs dans les cellules solaires.[22] En effet, l'étude de systèmes donneurs – accepteurs de type D-A, D-A-D et A-D-A suscite un intérêt croissant car le contrôle de la stoechiométrie et du degré de transfert de charges ou encore l'éventualité d'un transfert d'électrons entre les différents partenaires, est un paramètre crucial.[23]

Dans ce contexte, nous avons voulu associer l'unité thiophène-phosphole-thiophène, riche en électrons avec le 1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène (TCNE), déficient en électrons.[24] Ce système peut être obtenu en faisant réagir le TCNE avec les liaisons triples.

1. Synthèse

Le phosphole A2 a alors été mis en réaction avec le TCNE dans du 1,2-dichloroéthane à 80°C et après une nuit d'agitation, le composé A5 mono-tétracyanobuta-1,3-diène a été obtenu avec un rendement de 80 % (Schéma 40). Pour que la cycloaddition [2+2] ait lieu sur la deuxième liaison triple, la réaction a été laissée sous agitation durant quatre jours dans les mêmes conditions, permettant d'obtenir un mélange de phospholes A5 et A6, avec un ratio 9 : 1 (Schéma 40). En effet, même en présence d'un large excès de tétracyanoéthylène durant un temps de réaction de plusieurs jours à 80°C, le dérivé A5 reste le produit majoritaire de la réaction. Des essais visant à mettre de nouveau en réaction ce composé A5 dans les mêmes conditions que précédemment, n'ont pas permis d'améliorer le rendement de formation du dérivé A6.

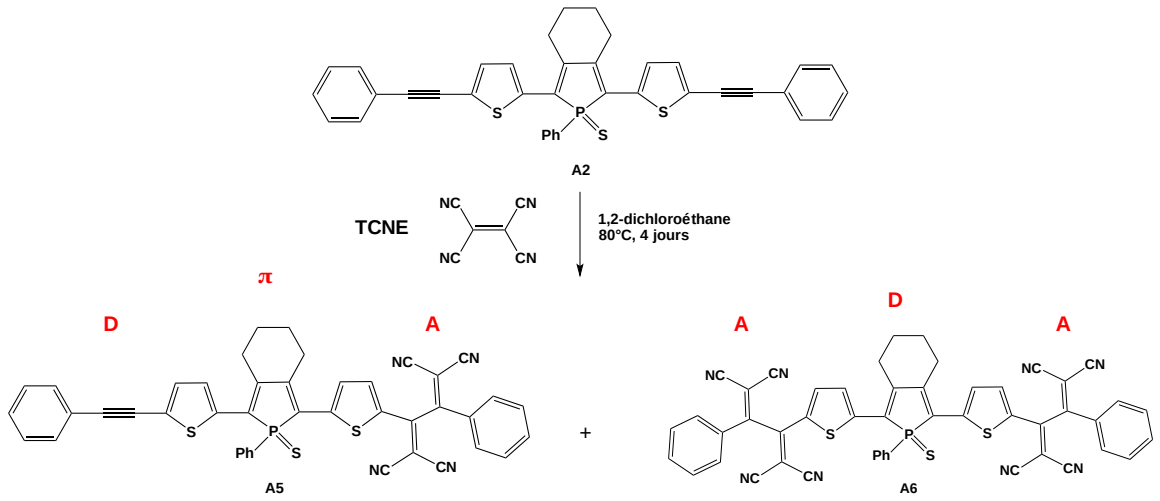


Schéma 40. Synthèse des dérivés A5 et A6 à partir du phosphole A2 et du TCNE, via une cycloaddition [2+2].

En se basant sur la littérature,[24h,25] le mécanisme suivant a été proposé pour la réaction entre le dérivé phosphole acétylénique A2 et le TCNE :

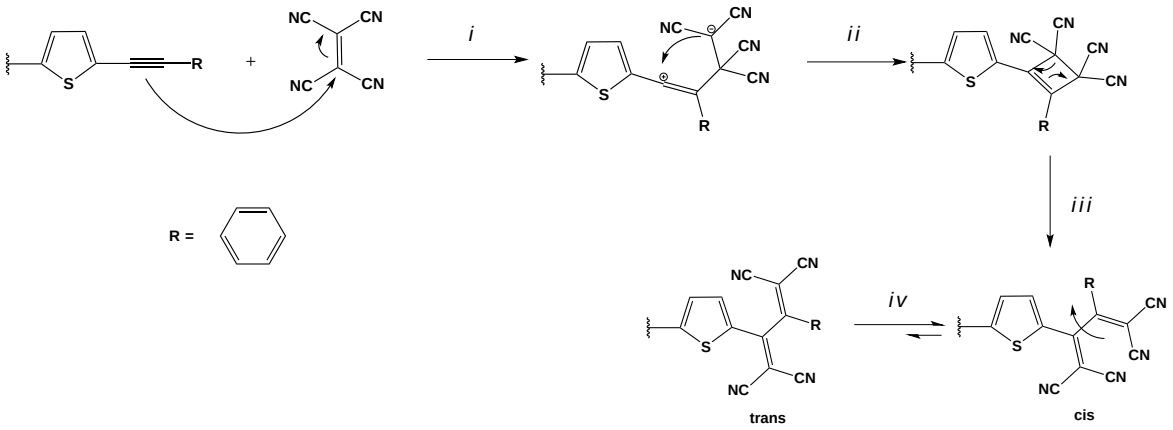


Schéma 41. Mécanisme proposé pour la réaction entre le phosphole acétylénique A2 et le TCNE.

La première étape qui correspond à l'addition d'une des liaisons π de l'alcyne sur le carbone électrophile situé entre les deux groupes cyano, produit un intermédiaire zwitterionique (étape *i*). Un produit cyclique est immédiatement obtenu après formation d'une liaison entre les carbones de charges opposées (étape *ii*). Une étape de cyclo-réversion (ouverture du cycle thermiquement induite) casse le cyclobutène pour donner initialement le produit *cis* (étape *iii*), qui peut éventuellement s'isomériser en un conformère *trans* (étape *iv*).

Dans notre cas, l'étape (*i*) semble être le processus limitant : aucune réaction ne se produit dans le THF mais lorsqu'un solvant plus polaire est utilisé (ici le 1,2-dichloroéthane), la réaction a lieu avec de bons rendements. De plus, pour obtenir le dérivé A6 dans de meilleures proportions, il faudrait utiliser un substituant plus électro-donneur que le phényle afin d'activer la deuxième triple liaison (dérivés tétrafulvalènes ou *N,N*-diméthylanilines par exemple).[24]

Les phospholes A5-6 obtenus sont des solides violets foncés, stables dans les conditions atmosphériques. Ils ont ainsi été purifiés et séparés par chromatographie sur gel de silice puis, caractérisés par spectroscopie RMN multi-noyaux (^{1}H, ^{31}P, ^{13}C) et spectromètre de masse de type MALDI-TOFF.

2. Caractérisations physico-chimiques

Les dérivés A5 et A6 ne sont pas émissifs donc, seules leurs propriétés d'absorption et redox seront présentes dans cette partie.

La cycloaddition du TCNE au niveau des triples liaisons du phosphole A2 entraîne un très fort déplacement bathochrome du maximum d'absorption (Figure 30). En effet, l'absorbance maximale λ_{max} du dérivé A5 est centrée à 584 nm et celle associée au dérivé A6 est à 555 nm (λ_{max}(A2) = 487 nm, soit $\Delta\lambda$ = 68 – 97 nm ; Tableau 16). Il est à noter que cette ingénierie moléculaire s'est avérée être plus efficace que le remplacement des liaisons C≡C par des liaisons C=C pour déplacer l'absorbance maximale λ_{max} vers le rouge, car la bande d'absorption du dérivé A4 est centrée seulement à 518 nm (soit $\Delta\lambda$ = 37 – 66 nm ; Tableau 16).

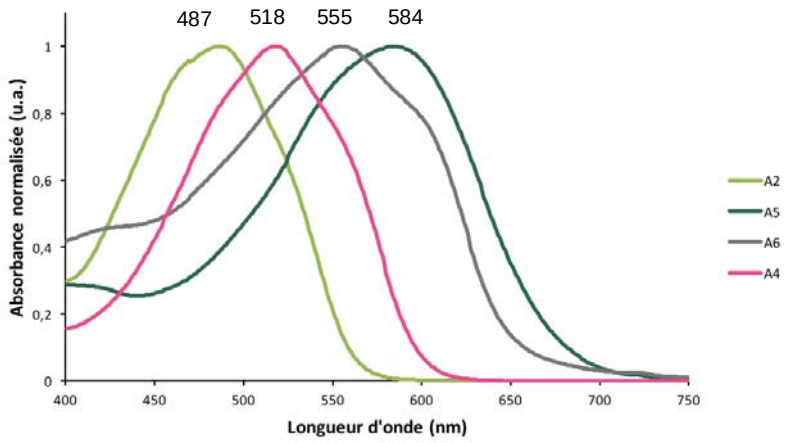


Figure 30. Spectres d'absorption des phospholes A4, A5 et A6 comparés à celui du phosphole A2 de départ (mesurés dans le CH_2Cl_2 à 10^{-5} M).

La présence de système plutôt donneur (phényle—≡—thiophène) d'une part et plutôt accepteur (tétracyanobutadiène-phényle) de l'autre part de l'unité phosphole entraîne une meilleure délocalisation des électrons au sein du système π. La dissymétrisation du composé A5 rend ce transfert électronique d'autant plus optimal ; ce qui entraîne un déplacement bathochrome du spectre d'absorption de ce phosphole « *push-pull* » encore plus important que son homologue symétrique A6.

	λ_{max}[a] (nm)	λ_{seuil}[a] (nm)	log ϵ	ΔE_{opt}[b] (eV)	E_{ox}[c] (V)	E_{red}[c] (V)	ΔE_{elec}[d] (eV)
A5	584	678	4,63	1,83	+1,25	-0,39* ; -0,60* ; -1,49*	2,26
A6	555	656	4,53	1,89	*e*	-0,33* ; -0,69*	-
A4	518	605	4,56	2,05	+0,89 ; +1,10	-1,42 ; -1,68	1,97
A2	487	564	4,56	2,20	+1,08 ; +1,20*	-1,33	2,15

*Tableau 16. Propriétés physiques des composés A5 et A6 comparées au dérivé A2 ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) ; [b] Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : $\Delta E_{opt} = 1242{,}37/\lambda_{seuil}$; [c] CH_2Cl_2, nBu_4NPF_6 0,2M, avec ECS comme référence ; [d] Estimation de l'écart HO-BV à partir des potentiels rédox seuils : ΔE_{elec} = E(HO)-E(BV) ; [e] Aucune vague d'oxydation n'est observée ; * Processus réversible).*

D'un point de vue des propriétés redox, les dérivés A5 et A6 sont globalement plus difficiles à réduire que leur précurseur A2. Le composé A5 présente une vague d'oxydation irréversible à 1,25 V (Tableau 16), pouvant être attribuée à l'oxydation de l'unité « Ph-C-≡-C » (non présente dans le cas du dérivé A6 pour lequel rien n'est observé en oxydation). Deux vagues réversibles monoélectroniques de réduction successives à -0,39 et -0,60 V, attribuées à la réduction des fonctions TCNE sont observées. Ces deux vagues de réduction sont caractéristiques des dérivés tétracyanobutadiènes[26] et sont aussi présentes sur le voltammogramme du composé A6 à -0,33 et -0,69 V ; dans ce cas, ces vagues sont réversibles et biélectroniques (Tableau 16). Cependant, une troisième vague de réduction à -1,49 V est observée pour le dérivé A5 (de type D-π-A), alors que rien n'est observé dans cette zone pour le dérivé A6 (de type A-D-A). Les deux cycles thiophènes

qui se trouvent désormais en position α d'un fort électroattracteur TCNE au sein du composé A6, sont appauvris en électrons et il est alors plus difficile de les réduire. De plus, une chute de l'écart HO-BV électrochimique du composé A5 (ΔE_{elec} = 1,21 eV) comparé aux dérivés A2 (ΔE_{elec} = 2,15 eV) et A4 (ΔE_{elec} = 1,97 eV) a été observée. Cette valeur s'éloigne de celle obtenue à partir du seuil d'absorption (ΔE_{opt} (A5) = 1,83 eV) mais, cette tendance a déjà été observée dans la littérature.[26]

Le dérivé A5 possède des propriétés d'absorption plus déplacées vers le rouge que le dérivé A6 et il est aussi plus facilement oxydé et réduit que ce dernier. Le système D-π-A (composé A5) s'avère donc plus efficace que le système A-D-A (composé A6) car, le transfert de charges est meilleur dans ce cas.

3. Calculs théoriques

Dans le but de rationaliser les résultats photophysiques obtenus, des calculs quantiques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), en utilisant la même fonctionnelle PBE0 et la même base 6-31+G* que pour les dérivés A1-3 (cf. page 57) ont été également effectués sur les composés A5 et A6. Les valeurs théoriques obtenues sont comparées à celles du phosphole acétylénique précurseur A2 ; ce qui permettra de mettre en évidence l'influence des groupements tétracyano vis-à-vis de leurs propriétés optiques.

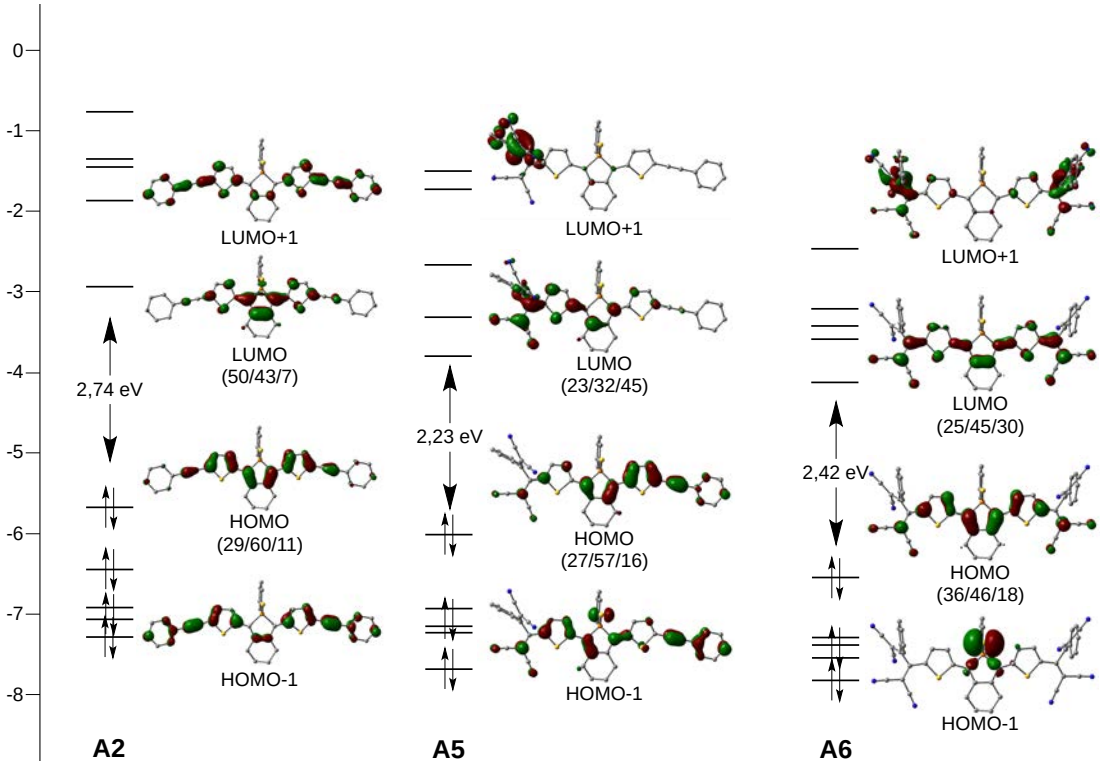


Figure 31. Représentations des orbitales moléculaires HO et BV du composé A5 (ωB97XD / 6-31+G). Les contributions phosphole / thiophène / alcyne (%) sont données entre parenthèses. L'orbitale HOMO en anglais correspond à l'orbitale la plus haute occupée HO et l'orbitale LUMO correspond à l'orbitale la plus basse vacante BV.*

	A5	A6	A2
λ_{max} expérimentale[a] (nm)	584	555	487
λ_{max} calculée[a] (nm)	562 (f=1,6)	551	490 (f=1,6)
BLA (phosphole)[b] (Å)	0,090	0,098	0,103
Ecart HO-BV[c] (eV)	2,23	2,42	2,74

Tableau 17. [a] Longueurs d'onde d'absorption maximales expérimentales et calculées (la force d'oscillateur f est donnée entre parenthèses) ; [b] Valeurs de BLA (phosphole) ; [c] Ecarts HO-BV calculés (PBE0 / 6-31+G) pour les composés A2, A5 et A6.*

L'ajout de fonctions TCNE, fort accepteur de densité électronique, entraîne un très fort déplacement bathochrome du maximum d'absorption. De plus, le motif « push-pull » présent au sein du phosphole A5 permet une meilleure délocalisation électronique au sein du système π (Tableau 17), par rapport à son homologue symétrique A6.

Concernant le dérivé A5, son orbitale BV est localisée principalement sur la partie phosphole-thiophène-TCNE, tandis que l'orbitale HO est délocalisée sur l'ensemble de la branche opposée comprenant le thiophène, la triple liaison et le cycle phényle terminal (Figure 31). Ces observations traduisent un très bon transfert électronique à travers tout le système π-conjugué, le dérivé phosphole A5 possédant le maximum d'absorption le plus déplacé vers le rouge de toute la série des composés A1-6. Dans le cas du dérivé A6, les contributions associées aux orbitales HO et BV sont très similaires ; ce qui est en accord avec le fait que la délocalisation électronique soit moins efficace au sein de ce composé comparé au composé A5 non symétrique.

4. Applications

L'introduction d'un accepteur d'électrons (A) au sein d'un système π plutôt donneur (D) permet de créer un transfert de charges interne ; ce qui confère aux systèmes alternant D-π-A, D-A-D ou A-D-A des propriétés intéressantes d'absorbeurs pour les cellules solaires.
Plusieurs exemples de dérivés comprenant des fonctions TCNE ont ainsi été développés et utilisés comme donneurs moléculaires dans des cellules solaires organiques (OPVs) (Figure 32).[26]

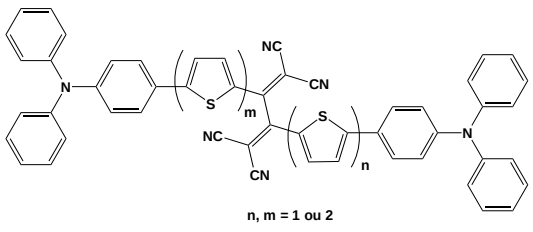


Figure 32. Dérivés D-A-D composés de triphénylamine et de TCNE utilisés dans les OPVs.

En raison de leur forte absorption dans la région du visible (entre 400 et 700 nm), les dérivés A5 et A6 sont alors de bons candidats pour être utilisés comme absorbeurs solaires dans des OPVs.

Des études plus approfondies sont en cours pour valider cette hypothèse.

VIII. Conclusion

Quatre dérivés phospholes acétyléniques à groupements aromatiques terminaux A0-A3 ont été synthétisés, à partir d'une brique thioxophosphole-thiophène 7b déjà connue dans la littérature. Des études structurales, optiques, électrochimiques et thermiques ont permis de caractériser ces émetteurs oranges-rouges et de mettre en évidence l'impact de la liaison triple sur le système π-conjugué. En effet, la fonction alcyne a permis le déplacement bathochrome du maximum d'absorption et d'émission du précurseur 7b, entraînant ainsi la diminution de l'écart HO-BV ; ce qui a mis en évidence une meilleure délocalisation électronique au sein des dérivés acétyléniques A0-3. Cependant, la nature des groupements aromatiques terminaux (électrodonneurs ou électroaccepteurs) n'a que très peu d'influence sur les propriétés optiques des composés. Des calculs théoriques TD-DFT ont permis de rationnaliser ces résultats expérimentaux : la densité électronique associée aux orbitales HO et BV est principalement localisée sur le cœur « –≡– thiophène-phosphole-thiophène–≡– », au détriment des substituants terminaux.
La stabilité thermique, les propriétés optiques et le comportement de ces dérivés A1-3 à l'état solide leur a permis d'avoir les caractéristiques requises pour être utilisés en tant qu'émetteurs dans des diodes électroluminescentes. Des études sont en cours pour optimiser les performances des dispositifs.

Dans le but de déplacer les maxima d'absorption des composés A0-3 vers de plus grandes longueurs d'onde, plusieurs stratégies de synthèse ont été mises en place. Tout d'abord, la liaison triple a été remplacée par une double liaison : le dérivé A4 obtenu a ainsi été caractérisé, ses propriétés optiques, appuyées par les calculs théoriques, ont permis de conclure qu'une délocalisation électronique plus efficace avait lieu en présence d'une fonction C=C.
De plus, la réactivité des triples liaisons a été étudiée en faisant réagir le dérivé acétylénique A2 avec le 1,1',4,4'-tétracyanobutadiène (TCNE), un fort électroattracteur ; ce qui permet de synthétiser deux systèmes de type D-A (A5) et A-D-A (A6). La présence de la fonction TCNE permet un très fort déplacement bathochrome du maximum d'absorption du dérivé A2 car l'alternance de groupements donneurs et accepteurs crée un transfert de charges au sein du système et entraîne une meilleure délocalisation électronique dans ce cas. Aussi, la forte absorption des composés A5 et A6 dans la région du visible suggère qu'ils pourraient être utilisés en tant qu'absorbeurs dans des cellules solaires.

Pour conclure, les dérivés phospholes A0-6 synthétisés possèdent tous des propriétés physico-chimiques intéressantes. Des études plus approfondies permettront de les utiliser pour des applications optoélectroniques ou photovoltaïques.

Dans le chapitre suivant, le rôle de plusieurs briques phospholes acétyléniques utilisées cette fois en tant que ponts conjugués entre deux centres métalliques sera étudié.

EXPERIMENTAL PART OF CHAPTER I

IX. Experimental Part

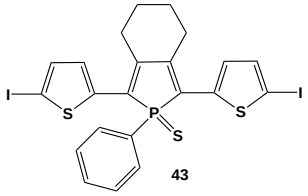
General information

All sensitive experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Dry and distilled solvents were obtained from MB-SPS-800 equipment. 2-bromothiophene, 1,7-octadiyne and phenylacetylene were obtained from *Alfa Aesar Chem. Co*. CuI was obtained from *Acros Chem. Co*. Ti(OiPr$_4$), iPrMgCl, N-iodosuccinimide, Pd(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$, 2-ethynylpyridine and 2-[(trimethylsilyl)ethynyl]thiophene were obtained from *Aldrich Chem. Co*. All compounds were used as received without further purification. The both 1-phenyl-2,5-bis(2-thiényl)oxophosphole 7a and 1-phenyl-2,5-bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b were prepared as described in the literature.[8] Preparative separations were performed by gravity column chromatography on silica gel in air (*Merck* Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5 – 20 cm columns. The ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on *Bruker* AV500, AV400 or AM300 instrument. The ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm), relative to TMS as an external standard. The ^{31}P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4. The high-resolution mass spectra were obtained on a *Varian* MAT 311, *Waters* Q-TOF 2 or *ZabSpec* TOF Micromass instruments at the CRMPO, University of Rennes 1. The elemental analyses were performed by the CRMPO. The UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a *Uvikon* 942 spectrophotometer and the luminescence spectra were recorded in freshly distilled solvents at room temperature using a PTI spectrofluorimeter (PTI-814 PDS, MD 5020, LPS 220B) with a xenon lamp. The quantum yields were calculated relative to fluorescein (Φ = 0.90 in 0.1 N NaOH). The electrochemical studies were carried out under argon using an *Eco Chemie* Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode a saturated calomel electrode (SCE) and the counter-electrode a platinum wire. For the measurements, concentrations of 10^{-3} M samples of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane (Lichrosolv, *Merck*) and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP, *Fluka*).

Single-crystal data collection was performed using an APEX II Bruker-AXS (Centre de Diffractométrie, University of Rennes 1). The reflections were indexed, Lorentz polarization corrected and integrated using the DENZO program of the KappaCCD software package. The data-merging process was performed using the SCALEPACK program. Structure determinations were performed by direct methods using the SIR97 solving program, which revealed all the non-hydrogen atoms. The SHELXL program (G. M. Sheldrick, SHELX97, Program for the Refinement

[8] (a) Hay, C. ; Hissler, M. ; Fishmeister, C. ; Rault-Berthelot, J. ; Toupet, L. ; Nuylászi, L. ; Réau, R., Chem. – Eur. J., 2001, 7, 4222. (b) Matano, Y. ; Miyajima, T. ; Nakabuchi, T. ; Matsutani, Y. ; Imahori, H., *J. Org. Chem.*, 2007, 71, 5792.

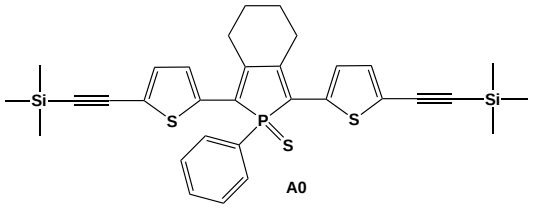
of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997) was used to refine the structures by full-matrix least-squares based on F^2. All of the non-hydrogen atoms were re ned with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were included in idealized positions and refined with isotropic displacement parameters. Atomic scattering factors for all of the atoms were taken from International Tables for X-Ray Crystallography. Details of the crystal data and structural refinements are provided in this section.



43

Synthesis of the phosphole 43: To a CH_2Cl_2 solution (15 mL) of the known 1-phenyl-2,5-bis(2-thiényl)thioxophosphole 7b (400 mg, 0.970 mmol) was added dropwise a solution of NIS (526 mg, 2.34 mmol) in a (8:2) CH_2Cl_2/CH_3CN solution at -78°C. The reaction mixture was stirred for 15 min at -78°C and overnight at room temperature. The resulting mixture was evaporated under reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel (heptane/CH_2Cl_2, 1:1, R_f=0.52) to afford 7 as an orange solid (203 mg, 32 %).

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.88 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH$_2$*), 2.85 (s, 4H, C=C*CH$_2$*CH$_2$), 7.02 (d, ^3J(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.10 (d, ^3J(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.39-7.45 (m, 2H, C*H*$_{meta}$), 7.46-7.51 (m, 1H, C*H*$_{para}$), 7.79-7.90 (m, 2H, C*H*$_{ortho}$). ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.5 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.1 (d, ^3J(P,C) = 13.2 Hz, C=C*C*H$_2$), 105.0 (s, *C2* thienyl), 127.0 (d, ^1J(P,C) = 63.1 Hz, *C$_{ipso}$* phenyl), 127.7 (d, ^3J(P,C) = 5.6 Hz, *C4* thienyl), 128.3 (d, ^1J(P,C) = 42.5 Hz, P*C*=C), 128.9 (d, ^4J(P,C) = 6.5 Hz, *C$_{para}$* phenyl), 129.1 (d, ^2J(P,C) = 26,5 Hz, *C$_{ortho}$* phenyl), 130.7 (d, ^3J(P,C) = 11.8 Hz, *C$_{meta}$* phenyl), 132.0 (d, ^4J(P,C) = 3.2 Hz, *C3* thienyl), 134.7 (d, ^2J(P,C) = 17.3 Hz, *C5* thienyl), 145.2 (d, ^2J(P,C) = 21.1 Hz, PC=*C*). ^{31}P {^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ + 51.8. HR-MS (EI): *m/z* found 662.8391 $[M+H]^+$; $C_{22}H_{18}I_2PS_3$ calcd 662.83978. Elemental analysis (%) calcd for $C_{22}H_{17}I_2PS_3$: C 39.89, H 2.59, S 14.52 ; found: C 40.73, H 2.72, S 14.80.

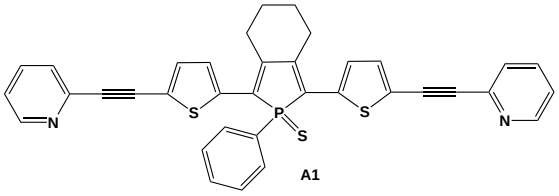


A0

Synthesis of the phosphole A0: To a THF solution (20 mL) containing the derivative 43 (200 mg, 0.302 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (12 mg, 0.017 mmol) and CuI (6 mg, 0.031 mmol), was added an excess of the diisopropylamine (3 mL). Then, ethynyltrimethylsilane (0.128 mL, 0.906 mmol) was added to the solution and, the reaction mixture was stirred overnight at 40°C. The resulting dark red suspension was evaporated under reduced pressure and washed with water. After purification by

column chromatography on silica gel (heptane / CH_2Cl_2 (1:1), R_f = 0.69), an orange solid was obtained (111 mg, 61 %).

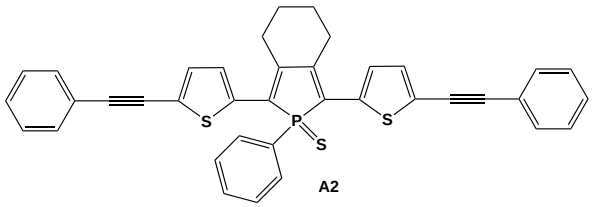
^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.22 (s, 18H, *H*-TMS), 1.89 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH$_2$*), 2.91 (s, 4H, C=C*CH$_2$*), 7.06 (d, ^{3}*J*(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.23 (d, ^{3}*J*(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.43 (dd, ^{3}*J*(H,H) = 7.9, 3.0 Hz, 2H, C*H$_{meta}$*), 7.47-7.52 (m, 1H, C*H$_{para}$*), 7.84 (dd, ^{3}*J*(H,H) = 14.2, 7.0 Hz, 2H, C*H$_{ortho}$*). ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.4 (s, *C*-TMS), 22.4 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.4 (d, ^{3}*J*(P,C) = 12.9 Hz, C=C*C*H$_2$), 97.2 (s, TMS-C≡*C*), 101.8 (s, TMS-*C*≡C), 124.5 (s, *C5* thienyl), 127.8 (d, ^{4}*J*(P,C) = 6.2 Hz, *C3* thienyl), 128.6 (d, ^{1}*J*(P,C) = 84.0 Hz, P*C*=C), 129.2 (d, ^{3}*J*(P,C) = 12.6 Hz, *C$_{meta}$* phenyl), 130.7 (d, ^{2}*J*(P,C) = 11.8 Hz, *C$_{ortho}$* phenyl), 132.5 (d, ^{4}*J*(P,C) = 3.0 Hz, *C$_{para}$* phenyl), 132.8 (s, *C4* thienyl), 136.4 (d, ^{2}*J*(P,C) = 17.4 Hz, *C2* thienyl), 147.0 (d, ^{2}*J*(P,C) = 20.4 Hz, PC=*C*). ^{31}P {^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ + 51.8 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 603.1252 [M+H]$^+$; $C_{32}H_{36}Si_2PS_3$ calcd 603.12499. Elemental analysis (%) calcd for $C_{32}H_{35}Si_2PS_3$: C 63.74, H 5.85, S 15.95 ; found: C 63.86, H 5.85, S 15.51.



A1

Synthesis of the phosphole A1: The compound A1 was prepared as previously reported for A0, with 2-ethynylpyridine as reactant. After purification by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2, R_f = 0.75), a red solid was obtained (125 mg, 68 %).

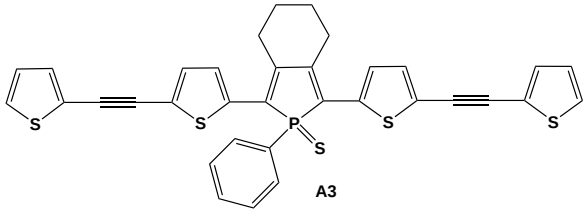
^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.93 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH$_2$*), 2.97 (s, 4H, C=C*CH$_2$*), 7.24 (d, ^{3}*J*(H,H) = 4.1 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.26 (dd, ^{3}*J*(H,H) = 4.8, 1.2 Hz, 2H, *H5* pyridyl), 7.32 (dd, 2H, ^{3}*J*(H,H) = 4.1 Hz, ^{4}*J*(H,P) = 0.9 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.43 – 7.56 (m, 3H, H$_{meta\text{-}para}$ phenyl), 7.49 (d, ^{3}*J*(H,H) = 7.8 Hz, 2H, *H3* pyridyl), 7.69 (td, ^{3}*J*(H,H) = 7.7, 1.8 Hz, 2H, *H4* pyridyl), 7.85 – 7.94 (m, 2H, H$_{ortho}$ phenyl), 8.58 (ddd, ^{3}*J*(H,H) = 4.9, 1.8, 1.0 Hz, 2H, *H6* pyridyl). ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.2 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.3 (d, ^{3}*J*(C-P) = 12.8 Hz, C=C*C*H$_2$), 82.1 (s, thiophen-*C*≡C), 94.7 (s, thiophen-C≡*C*), 123.0 (s, *C5* pyridyl), 123.3 (s, *C5* thienyl), 127.0 (s, *C3* pyridyl), 127.9 (d, ^{3}*J*(C,P) = 6.2 Hz, *C3* thienyl), 128.3 (d, ^{1}*J*(C,P) = 74.5 Hz, *C$_{ipso}$* phenyl), 128.6 (d, ^{1}*J*(C,P) = 83.8 Hz, P*C*=C), 129.1 (d, ^{3}*J*(C,P) = 12.7 Hz, *C$_{meta}$* phenyl), 130.6 (d, ^{2}*J*(C,P) = 11.8 Hz, *C$_{ortho}$* phenyl), 132.4 (d, ^{4}*J*(C,P) = 3.0 Hz, *C$_{para}$* phenyl), 133.4 (s, *C4* thienyl), 136.2 (s, *C4* pyridyl), 137.4 (d, ^{2}*J*(C,P) = 17.5 Hz, *C2* thienyl), 142.8 (s, *C2* pyridyl), 147.2 (d, ^{2}*J*(C,P) = 20.2 Hz, PC=*C*), 150.1 (s, *C6* pyridyl). ^{31}P {^{1}H} NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 51.6 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 635.0812 [M+Na]$^+$; $C_{36}H_{25}N_2NaPS_3$ calcd 635.08152. Elemental analysis (%) calcd for $C_{36}H_{25}N_2PS_3$: C 70.56, H 4.11, N 4.57, S 15.70 ; found: C 68.98, H 4.11, N 4.52, S 15.13.



A2

Synthesis of the phosphole A2: The compound A2 was prepared as previously reported for A0, with phenylacetylene as reactant. After purification by column chromatography on silica gel (heptane / CH_2Cl_2 (1:1), R_f = 0.4), a red solid was obtained (180 mg, 97 %).

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.96 (s, 4H, C=CCH$_2$C*H$_2$*), 3.00 (s, 4H, C=CC*H$_2$*), 7.18 (d, ^{3}*J*(H,H) = 4.0 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.35 (d, ^{3}*J*(H,H) = 4.0 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.36 – 7.43 (m, 6H, *H$_{ortho-para}$* phenyl terminal), 7.44 – 7.62 (m, 7H, *H$_{meta-para}$* phenyl, *H$_{meta}$* phenyl terminal), 7.94 (dd, *J*(H,P) = 14.2 Hz, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 2H, H$_{ortho}$ phenyl). ^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.3 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.3 (d, ^{3}*J*(C-P) = 12.0 Hz, C=CC*H$_2$*), 82.4 (s, thiophen-*C*≡C), 95.5 (s, thiophen-C≡*C*), 122.6 (s, *C$_{ipso}$* phenyl terminal), 124.5 (s, *C5* thienyl), 127.8 (d, ^{3}*J*(C-P) = 6.2 Hz, *C3* thienyl), 128.4 (d, ^{1}*J*(C,P) = 83.0 Hz, P*C*=C), 128.5 (s, *C$_{ortho}$* phenyl terminal), 128.6 (s, *C$_{para}$* phenyl terminal), 129.0 (d, ^{3}*J*(C,P) = 12.6 Hz, *C$_{meta}$* phenyl), 130.6 (d, ^{2}*J*(C,P) = 11.8 Hz, *C$_{ortho}$* phenyl), 131.3 (s, *C$_{meta}$* phenyl), 132.1 (s, *C4* thienyl), 132.3 (d, ^{4}*J*(C,P) = 3.0 Hz, C$_{para}$ phenyl), 136.4 (d, ^{2}*J*(C,P) = 17.4 Hz, *C2* thienyl), 146.7 (d, ^{2}*J*(C,P) = 20.4 Hz, PC=*C*). ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 51.5 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 610.1006 [$M^{+\cdot}$] ; $C_{38}H_{27}PS_3$ calcd 610.1007. Elemental analysis (%) calcd for $C_{38}H_{27}PS_3$: C 74.72, H 4.46, S 15.75 ; found: C 74.22, H 5.12, S 13.62.

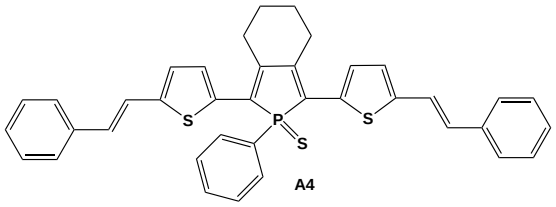


A3

Synthesis of the phosphole A3: To a THF solution (20 mL) containing 2-[(trimethylsilyl)ethynyl] thiophene (0.150 mL, 0.906 mmol), was added the tert-butylammonium fluoride (0.900 mL, 0.906 mmol). The brown solution was stirred at room temperature for 40 minutes. Then, this solution was filtered under silica pad by using a cannula and was added to a schlenk containing the derivative 43 (200 mg, 0.302 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (12 mg, 0.0170 mmol) and CuI (6 mg, 0.0310 mmol). Then, an excess of the diisopropylamine (0.500 mL) was added and the resulting mixture was stirred overnight at 25°C. The resulting dark red suspension was evaporated under reduced pressure, washed with H_2O and purified by column chromatography on silica gel (heptane/CH_2Cl_2, 50/50, R_f=0.56) to afford a dark red solid (100 mg, 53 %).

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.92 (s, 4H, C=CCH$_2$C*H$_2$*), 2.95 (s, 4H, C=CC*H$_2$*), 7.03 (dd, *J*(H,H) = 5.2, 3.6 Hz, 2H, *H4* thienyl terminal), 7.13 (d, *J*(H,H) = 4.0 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.27 (dd, *J*(H,H) = 3.7, 1.1 Hz, 2H, *H3* thienyl terminal), 7.30 (d, *J*(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.35 (dd, *J*(H,H) = 5.1, 1.2 Hz, 2H, *H5* thienyl terminal), 7.42 – 7.49 (m, 2H, *H$_{meta}$* phenyl), 7.49 – 7.55 (m,

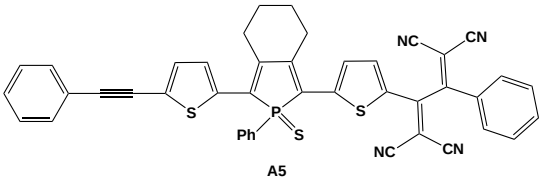
1H, H_{para} phenyl), 7.85 – 7.92 (m, 2H, H_{ortho} phenyl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.2 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.3 (d, ^3J(C-P) = 12.8 Hz, C=C*C*H$_2$), 86.0 (s, thiophen-*C*≡C), 88.6 (s, thiophen-C≡*C*), 122.5 (s, *C2* thienyl terminal), 124.0 (s, *C5* thienyl), 127.3 (s, *C4* thienyl terminal), 127.9 (s, *C3* thienyl), 128.0 (s, *C5* thienyl), 129.0 (d, ^3J(C,P) = 12.3 Hz, C_{para} phenyl), 130.6 (d, ^2J(C,P) = 12.0 Hz, C_{ortho} phenyl), 132.1 (s, *C4* thienyl), 132.3 (s, C_{para} phenyl, *C3* thienyl terminal), 136.6 (s, *C2* thienyl), 146.7 (s, PC=*C*). ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 51.5 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 645.0040 $[M+Na]^+$; $C_{34}H_{23}NaPS_5$ calcd 645.00387. Elemental analysis (%) calcd for $C_{34}H_{23}PS_5$: C 65.57, H 3.72, S 25.74 ; found : C 65.10, H 3.89, S 24.92.



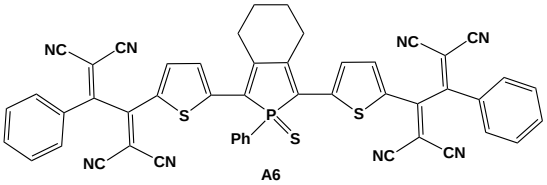
A4

Synthesis of the phosphole A4: To a mixture of $Pd(OAc)_2$ (2.5 mg, 0.011 mmol) and benzoquinone (32.8 mg, 0.304 mmol) in acetic acid / dimethylsulfoxide (3 mL, 1 : 2), was added the known 1-phenyl-2,5-bis(2-thiényl)oxophosphole 7a (42 mg, 0.107 mmol) and the styrene (0.035 mL, 0.304 mmol). The dark red solution was stirred for five days at room temperature. Then, a $NaHCO_3$ saturated solution was added to the reaction mixture and the product was extracted with dichloromethane. The organic layers were washed with H_2O and brine then, dried under $MgSO_4$ and evaporated under reduced pressure. After purification by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2/acetone, 95/5, R_f = 0.8), a dark red solid was afforded (25 mg, 39 %).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.92 (s, 4H, C=CCH$_2$C*H$_2$*), 2.96 (s, 4H, C=CC*H$_2$*), 6.95 (d, ^2J(H,H) = 16.0 Hz, 2H, phenyl-C*H*=CH), 6.99 (d, ^3J(H,H) = 3.9 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.20 (d, ^2J(H,H) = 16.0 Hz, 2H, phenyl-CH=C*H*), 7.25 (tt, ^3J(H,H) = 7.3, 1.1 Hz, 2H, H_{para} phenyl terminal), 7.30 (dd, ^3J(H,H) = 3.9, 0.9 Hz, *H3* thienyl), 7.34 (t, ^3J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, H_{meta} phenyl terminal), 7.40 – 7.52 (m, 7H, H_{ortho} phenyl terminal, $H_{meta\text{-}para}$ phenyl), 7.78 – 7.85 (m, 2H, H_{ortho} phenyl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 24.2 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 30.7 (d, ^3J(P,C) = 14.2 Hz, C=C*C*H$_2$), 123.3 (s, phenyl-CH=*C*H), 128.2 (s, C_{ortho} phenyl terminal), 130.8 (phenyl-*C*H=CH), 132.4 (d, ^2J(P,C) = 10.7 Hz, C_{ortho} phenyl), 136.9 (d, ^2J(P,C) = 16.8 Hz, *C2* thienyl), 138.7 (s, C_{ipso} phenyl terminal), 146.3 (s, *C5* thienyl). ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 40.6 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 621.1448 $[M+Na]^+$; $C_{38}H_{31}ONaPS_2$ calcd 621.1446. Elemental analysis (%) calcd for $C_{38}H_{31}OPS_2$: C 76.23, H 5.22, S 10.71 ; found : C 75.74, H 5.14, S 10.39.



A5



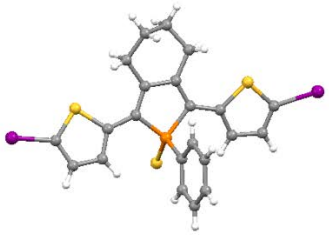
A6

Synthesis of the phospholes A5 and A6: To a 1,2-dichloroethane solution (10 mL) containing phosphole A2 (80 mg, 0.13 mmol) was added tetracyanoethylene TCNE (66 mg, 0.52 mmol). The reaction mixture was stirred for two days at 80°C. The resulting purple solution was evaporated under reduced pressure and purified by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2) to afford two purple solids A5 (79 mg, 0.107 mmol, 82 %) and A6 (12 mg, 0.014 mmol, 11 %).

Mono-derivative A5 : ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.28 – 1.79 (m, 4H, C=CCH$_2$C*H$_2$*), 3.24 – 2.61 (m, 4H, C=CC*H$_2$*), 7.16 (d, ^3J(H,H) = 4.0 Hz, 1H, *H3* thienyl), 7.36 (dd, ^1J(H,H) = 6.3, 2.8 Hz, 3H, C*H$_{ortho\text{-}para}$* C≡CPh), 7.39 (d, ^3J(H,H) = 4.3 Hz, 1H, *H4* thienyl), 7.43 – 7.54 (m, 4H, C*H$_{meta\text{-}para}$* phenyl, C*H$_{para}$* CN-Ph), 7.55 (d, ^3J(H,H) = 3.1 Hz, 2H, C*H$_{meta}$* C≡CPh), 7.57 (d, ^3J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, C*H$_{meta}$* CN-Ph), 7.64 – 7.70 (m, 2H, *H3,4* CN-thienyl), 7.71 – 7.76 (m, 2H, C*H$_{ortho}$* CN-Ph), 7.91 – 7.83 (m, 2H, C*H$_{ortho}$* phenyl). ^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.4 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 29.7 (d, ^3J(P,C) = 12.1 Hz, C=C*C*H$_2$), 30.1 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 30.6 (d, ^3J(P,C) = 11.8 Hz, C=C*C*H$_2$), 82.6 (s, C≡*C*Ph), 96.7 (s, *C*≡CPh), 111.5 (s, CN), 112.1 (s, CN), 112.6 (s, CN), 113.5 (s, CN), 128.9 (s), 129.3 (s), 129.7 (s), 129.8 (s), 130.3 (s), 131.0 (d, *J*(P,C) = 12.0 Hz), 131.8 (s), 132.8 (s), 133.2 (d, *J*(P,C) = 3.0 Hz), 135.2 (s, NC-C=*C*), 138.2 (s, NC-C=*C*). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ= + 51.0 (s). MALDI TOFF: *m/z* found 738.123 [M]$^+$, 739.159 [M+H]$^+$; $C_{44}H_{28}N_4PS_3$ calcd 738.11.

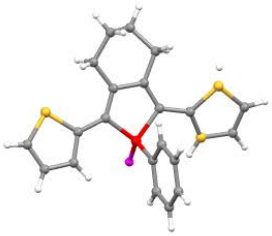
Bis-derivative A6 : ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.02 (s, 4H, C=CCH$_2$C*H$_2$*), 3.06 (s, 4H, C=CC*H$_2$*), 7.48 – 7.80 (m, 17H, *H$_{arom}$*), 7.83 – 7.92 (m, 2H, C*H$_{ortho}$* phenyl). ^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.1 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 30.4 (d, ^{3}J(P,C) = 11.8 Hz, C=C*C*H$_2$), 79.8 (s, NC-*C*-CN), 88.4 (s, NC-*C*-CN), 111.5 (s, CN), 112.0 (s, CN), 112.3 (s, CN), 113.2 (s, CN), 129.8 (s), 130.1 (d, J(P,C) = 12.9 Hz), 130.4 (s), 130.8 (d, J(P,C) = 6.0 Hz), 130.9 (d, J(P,C) = 12.1 Hz), 133.7 (d, J(P,C) = 3.2 Hz), 135.3 (s), 138.0 (s), 146.6 (d, J(P,C) = 18.1 Hz), 152.5 (d, J(P,C) = 18.1 Hz), 156.0 (s, NC-C=*C*), 166.7 (s, NC-C=*C*). ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ= + 51.2 (s).

Table 1. Crystal data and structure refinement for phosphole 43.



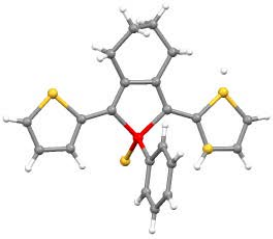
Compound	43
Molecular formula	C_{22} H_{17} I_2 P S_3
Molecular weight	662.31
a (Å)	10.2475(2)
b (Å)	15.5187(2)
c (Å)	14.4182(3)
α (°)	90
β (°)	98.3850(10)
γ (°)	90
V (Å^3)	2268.39(7)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.939
Crystal system	Monoclinic
Space group	*P*21/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.7173
Crystal size (mm)	0.30*0.10*0.08
μ (mm^{-1})	3.126
F (000)	1272
θ limit (°)	1.94 - 26.38
Index ranges *hkl*	-12 ≤ *h* ≤ 12
	-19 ≤ *k* ≤ 16
	-18 ≤ *l* ≤ 18
Reflections collected	18473
Independant reflections	4639
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	4070
Data / restraints / parameters	4639 / 0 / 254
Goodness-of-fit on F^2	1.184
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0260
	*wR*2= 0.0643
R indices (all data)	*R*1= 0.0320
	*wR*2= 0.0892
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.545 and -0.558

Table 2. Crystal data and structure refinement for phosphole 7a.



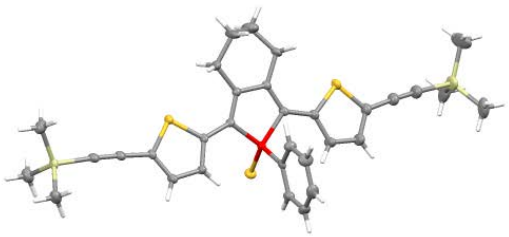
Compound	7a
Molecular formula	C_{22} H_{19} O P S_2
Molecular weight	394.46
a (Å)	8.3278(9)
b (Å)	14.4868(15)
c (Å)	15.9698(17)
α (°)	90
β (°)	103.317(4)
γ (°)	90
V (Å^3)	1874.8(3)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.397
Crystal system	Monoclinic
Space group	*P*21/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.51*0.44*0.29
μ (mm^{-1})	0.378
F (000)	824
θ limit (°)	2.81 - 27.52
Index ranges *hkl*	-10 ≤ *h* ≤ 10
	-18 ≤ *k* ≤ 18
	-20 ≤ *l* ≤ 20
Reflections collected	22390
Independant reflections	4298
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	3936
Data / restraints / parameters	4298 / 0 / 236
Goodness-of-fit on F^2	1.086
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0304
	*wR*2= 0.0766
R indices (all data)	*R*1= 0.0338
	*wR*2= 0.0794
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.276 and -0.415

Table 3. Crystal data and structure refinement for phosphole 7b.



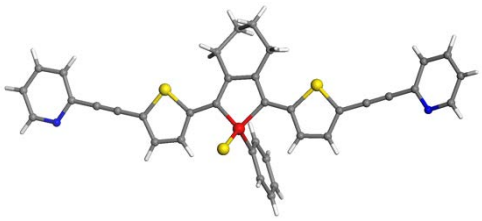
Compound	7b
Molecular formula	C_{22} H_{19} P S_3
Molecular weight	410.52
a (Å)	8.2640(9)
b (Å)	9.7885(10)
c (Å)	13.6571(15)
α (°)	74.388(4)
β (°)	78.489(4)
γ (°)	65.907(3)
V (Å^3)	966.24(18)
Z	2
*D*c (g.cm^{-3})	1.411
Crystal system	Triclinic
Space group	*P*-1
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.58*0.54*0.39
μ (mm^{-1})	0.470
F (000)	428
θ limit (°)	2.988 - 27.482
Index ranges *hkl*	-10 ≤ *h* ≤ 10
	-12 ≤ *k* ≤ 12
	-17 ≤ *l* ≤ 17
Reflections collected	19000
Independant reflections	4429
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	4097
Data / restraints / parameters	4429 / 0 / 236
Goodness-of-fit on F^2	1.056
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0774
	*wR*2= 0.0290
R indices (all data)	*R*1= 0.0318
	*wR*2= 0.0733
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.397 and -0.420

Table 4. Crystal data and structure refinement for phosphole A0.



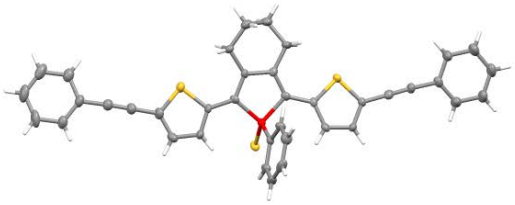
Compound	A0
Molecular formula	$C_{32}\ H_{35}\ P\ S_3\ Si_2$
Molecular weight	602.93
a (Å)	8.3654(5)
b (Å)	9.7757(7)
c (Å)	21.7979(15)
α (°)	96.195(2)
β (°)	98.126(2)
γ (°)	108.194(2)
V (Å^3)	1654.40(19)
Z	2
*D*c (g.cm^{-3})	1.210
Crystal system	Triclinic
Space group	*P*-1
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.20*0.14*0.09
μ (mm^{-1})	0.365
F (000)	636
θ limit (°)	0.96 – 27.60
Index ranges *hkl*	$-10 \le h \le 6$
	$-12 \le k \le 12$
	$-28 \le l \le 28$
Reflections collected	14065
Independant reflections	7399
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	4889
Data / restraints / parameters	7399 / 0 / 344
Goodness-of-fit on F^2	1.065
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0634
	*wR*2= 0.1512
R indices (all data)	*R*1= 0.1074
	*wR*2= 0.1910
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.579 and -0.804

Table 5. Crystal data and structure refinement for phosphole A1.



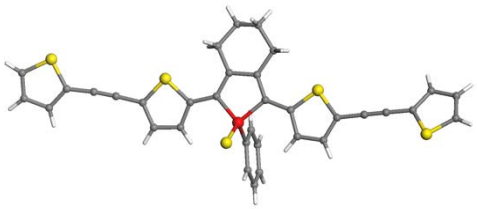
Compound	A1.CH_2Cl_2
Molecular formula	C_{73} H_{52} Cl_2 N_4 P_2 S_6
Molecular weight	1310.39
a (Å)	19.1067(8)
b (Å)	7.9793(3)
c (Å)	40.9361(13)
α (°)	90
β (°)	94.585(4)
γ (°)	90
V (Å^3)	6221.1(4)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.399
Crystal system	Monoclinic
Space group	*C*2/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	1.54184
Crystal size (mm)	0.12*0.03*0.01
μ (mm^{-1})	3.687
F (000)	2712
θ limit (°)	4.33 - 65.02
Index ranges *hkl*	-21 ≤ *h* ≤ 21
	-9 ≤ *k* ≤ 8
	-47 ≤ *l* ≤ 47
Reflections collected	16562
Independant reflections	5123
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	3860
Data / restraints / parameters	5123 / 0 / 394
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0718
	*wR*2= 0.1734
R indices (all data)	*R*1= 0.0940
	*wR*2= 0.1935
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.681 and -0.921

Table 6. Crystal data and structure refinement for phosphole A2.



Compound	A2.0.5CH_2Cl_2
Molecular formula	C_{77} H_{56} Cl_2 P_2 S_6
Molecular weight	1306.42
a (Å)	17.914(2)
b (Å)	8.223(1)
c (Å)	43.437(4)
α (°)	90
β (°)	90.726(5)
γ (°)	90
V (Å^3)	6398.1(12)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.356
Crystal system	Monoclinic
Space group	*C*2/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.15*0.12*0.04
μ (mm^{-1})	0.393
F (000)	2712
θ limit (°)	0.982 - 26.45
Index ranges *hkl*	$-22 \leq h \leq 22$
	$-9 \leq k \leq 10$
	$-54 \leq l \leq 51$
Reflections collected	14086
Independant reflections	6495
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	2919
Data / restraints / parameters	6495 / 0 / 393
Goodness-of-fit on F^2	0.981
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0694
	*wR*2= 0.1408
R indices (all data)	*R*1= 0.1872
	*wR*2= 0.2142
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.481 and -0.528

Table 7. Crystal data and structure refinement for phosphole A3.



Compound	A3.0.5CH$_2$Cl$_2$
Molecular formula	C_{69} H_{46} Cl_2 P_2 S_{10}
Molecular weight	1328.50
a (Å)	8.326(1)
b (Å)	9.650(1)
c (Å)	20.868(2)
α (°)	87.324(3)
β (°)	85.225(3)
γ (°)	68.337(3)
V (Å^3)	1552.6(4)
Z	1
*D*c (g.cm^{-3})	1.421
Crystal system	Triclinic
Space group	*P*-1
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.40*0.08*0.06
μ (mm^{-1})	0.536
F (000)	684
θ limit (°)	0.98 - 26.41
Index ranges *hkl*	$-10 \leq h \leq 10$
	$-12 \leq k \leq 12$
	$-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	14282
Independant reflections	6342
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	3854
Data / restraints / parameters	6342 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F^2	1.053
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0774
	*wR*2= 0.2079
R indices (all data)	*R*1= 0.1286
	*wR*2= 0.2552
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.163 and -0.888

Table 8. Crystal data and structure refinement for phosphole A4.

Compound	A4
Molecular formula	$C_{76}\ H_{62}\ P_2\ S_6$
Molecular weight	1229.56
a (Å)	8.1242(7)
b (Å)	9.8520(10)
c (Å)	19.9039(19)
α (°)	93.962(4)
β (°)	97.111(3)
γ (°)	104.877(3)
V (Å^3)	1519.4(2)
Z	1
*D*c (g.cm^{-3})	1.344
Crystal system	Triclinic
Space group	*P*-1
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.30*0.15*0.10
μ (mm^{-1})	0.324
F (000)	644
θ limit (°)	2.29 - 27.53
Index ranges *hkl*	$-10 \le h \le 9$
	$-12 \le k \le 12$
	$-25 \le l \le 25$
Reflections collected	31967
Independant reflections	6963
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	3811
Data / restraints / parameters	6963 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F^2	1.723
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.1699
	*wR*2= 0.4439
R indices (all data)	*R*1= 0.2510
	*wR*2= 0.4966
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.145 and -1.718

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Reviews : (a) Kraft, A. ; Grimsdale, A. C. ; Holmes, A. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 402. (b) *Electronic Materials : The Oligomer Approach* ; Müllen, K., Wegner, G. Ed ; Wiley-Vch : Weinheim, 1998. (c) Roncali, J., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 173. (d) Garnier, F., *Acc. Chem. Res.*, 1998, 32, 209.

[2] (a) Greenham, N. C. ; Moratti, S. C. ; Bradley, D. D. C. ; Friend, R. H. ; Holmes, A. B., *Nature*, 1993, 365, 628. (b) Zhang, Q. T. ; Tour, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 5355. (c) Yamamoto, T. ; Zhou, Z. ; Kanbara, T. ; Shimura, M. ; Kizu, K. ; Muruyama, T. ; Nakamura, Y. ; Fukada, T. ; Lee, B. ; Ooba, N. ; Tomaru, S. ; Kurihara, T. ; Kaino, T. ; Kubota, K. ; Sasaki, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10389. (d) Demanze, F. ; Yassar, A. ; Garnier, F., *Macromolecules*, 1996, 29, 4267. (e) Hucke, A. ; Cava, M. P., *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7413.

[3] (a) Le Vilain, D. ; Hay, C. ; Deborde, V. ; Toupet, L. ; Réau, R., Chem. Commun., 1999, 345. (b) Hay, C. ; Fishmeister, C. ; Hissler, M. ; Toupet, L. ; Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 1812. (c) Hay, C. ; Hissler, M. ; Fishmeister, C. ; Rault-Berthelot, J. ; Toupet, L. ; Nyulászi, L. ; Réau, R., *Chem.-Eur. J.*, 2001, 7, 4222.

[4] Fave, C. ; Cho, T.-Y. ; Hissler, M. ; Chen, C.-W. ; Luh, T.-Y. ; Wu, C.-C. ; Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 9254.

[5] (a) Brédas, J. L., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 3808. (b) Roncali, J., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 173. (c) Brisset, H. ; Blanchard, P. ; Illien, B. ; Riou, A. ; Roncali, J., *Chem. Commun.*, 1997, 569. (d) Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28, 1761. (e) Costa, J. C. S. ; Taveira, R. J. S. ; Lima, C. F. R. A. C. ; Mendes, A. ; Santos, L. M. N. B. F., *Opt. Mat.*, 2016, 58, 51.

[6] (a) Sonogashira, K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.*, 1975, 50, 4467. (b) Recent review : Chinchilla, R. ; Nájera, C., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 874.

[7] (a) Urabe, H. ; Suzuki, K. ; Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 10014. (b) Urabe, H. ; Takeda, T. ; Hideura, D. ; Sato, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 11295.

[8] Matano, Y. ; Miyajima, T. ; Nakabuchi, T. ; Matsutani, Y. ; Imahori, H., *J. Org. Chem.*, 2007, 71, 5792.

[9] Carreño, M. C. ; García Ruano, J. L. ; Sanz, G. ; Toledo, M. A. ; Urbano, A., *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 4081.

[10] Barbarella, G. ; Zambianchi, M. ; Antolini, L. ; Ostoja, P. ; Maccagnari, P. ; Bongini, A. ; Marseglia, E. A. ; Gigli, G. ; Cingolani, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8920, et références citées à ce propos.

[11] (a) Perpète, E. A. ; Champagne, B., *J. Mol. Str. (Theochem)*, 1999, 487, 39. (b) Salzner, U. ; Lagowski, J. B. ; Pickup, P. G. ; Poirier, R. A., *Synth. Met.*, 1998, 96, 177.

[12] Janiak, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885.

[13] Su, H.-C. ; Fadhel, O. ; Yang, C.-J. ; Cho, T.-Y. ; Fave, C. ; Hissler, M. ; Wu, C.-C. ; Réau, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 983.

[14] (a) Baldo, M. A. ; Adachi, C. ; Forrest, S. R., *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 10967. (b) Iwasaki, Y. ; Osasa, T. ; Asahi, M. ; Matsumura, M. ; Sakaguchi, Y. ; Suzuki, T., *Phys. Rev. B*, 2006, 74, 195209.

[15] Grossheny, V. ; Harriman, A. ; Ziessel, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34, 1100.

[16] Sanji, T. ; Shiraishi, K. ; Tanaka, M., *Org. Lett.*, 2007, 9, 3611.

[17] Le Bras, J. ; Muzart, J., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 1170.

[18] (a) Rodriguez, A. ; Moran, W. J., *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 1313. (b) Ferreira, E. M. ; Zhang, H. ; Stoltz, B. M., in *The Mizoroki-Heck Reaction* Oestreich, M. Ed Wiley : Chichester, 2009.

[19] (a) Mizoroki, T. ; Mori, K. ; Ozaki, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, 44, 581. (b) Heck, R. F. ; Nolley, J. P. Jr., *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2320.

[20] Vasseur, A. ; Muzart, J. ; Le Bras, J., *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 12556.

[21] Gompper, R. ; Wagner, H. U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, 27, 1437.

[22] (a) Faupel, F. ; Dimitrakopoulos, C. ; Kahn, A. ; Woll, C., *J. Mater. Res.*, 2004, 19, 1887. (b) Roncali, J. ; Leriche, P. ; Cravino, A., *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2045. (c) Barlow, S. ; Marder, S. R. dans *Functional Organic Materials* ; Müller, T. J. J. ; Bunz, U. H. F., Eds. ; Wiley-VCH : Weinheim, 2007, p. 393. (d) Forrest, S. R. ; Thompson, M. E., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 923. (e) Kivala, M. ; Diederich, F., *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 235. (f) Kato, S.-I. ; Diederich, F., *Chem. Commun.*, 2010, 1994. (g) Miller, R. D. ; Chandross, E. A., *Chem. Rev.*, 2010, 110, 1.

[23] (a) Tykwinski, R. R. ; Schreiber, M. ; Gramlich, V. ; Seiler, P. ; Diederich, F., *Adv. Mater.*, 1996, 8, 226. (b) Blanchard-Desce, M. ; Alain, V. ; Bedworth, P. V. ; Marder, S. R. ; Fort, A. ; Runser, C. ; Barzoukas, M. ; Lebus, S. ; Wortmann, R., *Chem. – Eur. J.*, 1997, 3, 1091. (c) Tykwinski, R. R. ; Gubler, U. ; Martin, R. E. ; Diederich, F. ; Bosshard, C. ; Gunter, P., *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 4451. (d) Dalton, L. R., *J. Phys. : Condens. Matter*, 2003, 15, R897. (e) May, J. C. ; Biaggio, I. ; Bures, F. ; Diederich, F., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 2511063. (f) Franck, B ; La Porta, P. ; Breiten, B. ; Kuzyk, M. C. ; Jarowski, P. D. ; Schweizer, W. B. ; Seiler, P. ; Biaggio, I. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Diederich, F., *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 4307.

[24] (a) Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 1986, 249. (b) Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 1987, 749. (c) Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 1987, 959. (d) Michinobu, T. ; May, J. C. ; Lim, J. H. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Seiler, P. ; Gross, M. ; Biaggio, I. ; Diederich, F., *Chem. Commun.*, 2005, 737. (e) Miller, J. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2508. (f) Michinobu, T. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Seiler, P. ; Frank, B. ; Moonen, N. N. P. ; Gross, M. ; Diederich, F., *Chem. Eur. J.*, 2006, 1889. (g) Kato, S.-I. ; Kivala, M. ; Schweizer, W. B. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Diederich, F., *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 8687. (h) García, R. ; Herranz, M. A. ; Torres, M. R. ; Bouit, P.-B. ; Delgado, J. L. ; Calbo, J. ; Viruela, P. M. ; Ortí, E. ; Martín, N., *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 10707. (i) Breiten, B. ; Jordan, M. ; Taura, D. ; Zalibera, M. ; Griesser, M. ; Confortin, D. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Schweizer, W. B. ; Gescheidt, G. ; Diederich, F., *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 1760.

[25] Jarowski, P. D. ; Wu, Y.-L. ; Boudon, C. ; Gisselbrecht, J.-P. ; Gross, M. ; Schweizer, W. D. ; Diederich, F., *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 1312.

[26] Leliège, A. ; Blanchard, P. ; Rousseau, T. ; Roncali, J., *Org. Lett.*, 2011, 13, 3098.

CHAPITRE II

Systèmes π-conjugués contenant un cycle phosphole
servant de pont entre deux centres métalliques

I. Introduction

Depuis le début des années 1980, l'étude de complexes acétylures basés sur des métaux de transition a fait l'objet d'intenses recherches, en passant par des systèmes simples où le métal est lié à une seule triple liaison à des polymères contenant jusqu'à 10000 liaisons de type M-C≡C-.[1]
Ces complexes acétylures possèdent des propriétés structurales et électroniques intéressantes, telles que des effets optiques non-linéaires,[2] de la luminescence et de la photoconductivité,[3] de la communication électronique (fils moléculaires),[4] ou en tant que cristaux liquides.[5] Ces propriétés sont essentiellement dues à leur structure linéaire, leur haute stabilité et à la nature du système π-conjugué pontant. La combinaison des liaisons de type σ (η^1) et/ou de type π (η^2) permet aux alcynes d'avoir différents modes de coordination possibles. De ce fait, l'impact de ces liaisons C≡C vis-à-vis des propriétés des complexes formés a été largement étudié à travers (*i*) la formation de clusters[6] dans lesquels le ligand alcyne est coordiné à plusieurs centres métalliques,[6f,7] (*ii*) les réactions où le ligand alcyne est transformé en vinylidène par exemple,[8] ou encore (*iii*) les réactions de couplage avec les métaux de transition.[9]

De ce fait, notre but est d'utiliser les unités –≡–phosphole–≡– (Figure 33a) ou –≡–thiophène-phosphole-thiophène–≡– (Figure 33b) comme pont conjugué entre deux centres métalliques. La synthèse et l'étude de nouveaux complexes de Fe(II) (pour ses propriétés redox), Pt(II) et Au(I) (pour leurs propriétés de luminescence) contenant un pont conjugué intégrant un cycle phosphole seront présentées dans ce chapitre.

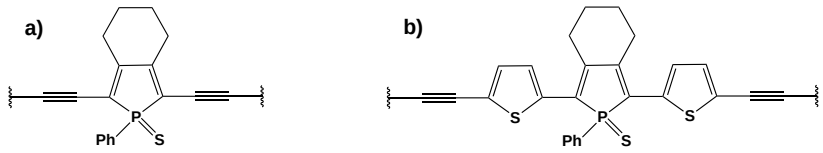


Figure 33. Unités phospholes utilisées comme ponts conjugués entre deux centres métalliques.

II. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe de Fe(II)

Les groupements nitriles sont connus pour être de bons ligands σ-donneurs et de nombreux complexes basés sur des métaux de transition comportant des fonctions nitriles (le plus souvent acétonitrile ou benzonitrile) sont connus.[10] De plus, un intérêt a été porté vers ces groupements C≡N car ils possèdent le même nombre d'électrons que les anions acétyléniques C≡C$^-$ qui sont utilisés pour développer des complexes acétylures à valence mixte.[11] De ce fait, des complexes de fer(II) mono- et polynucléaires ont été développés à partir de groupements aromatiques à fonctions nitriles terminales.[12]

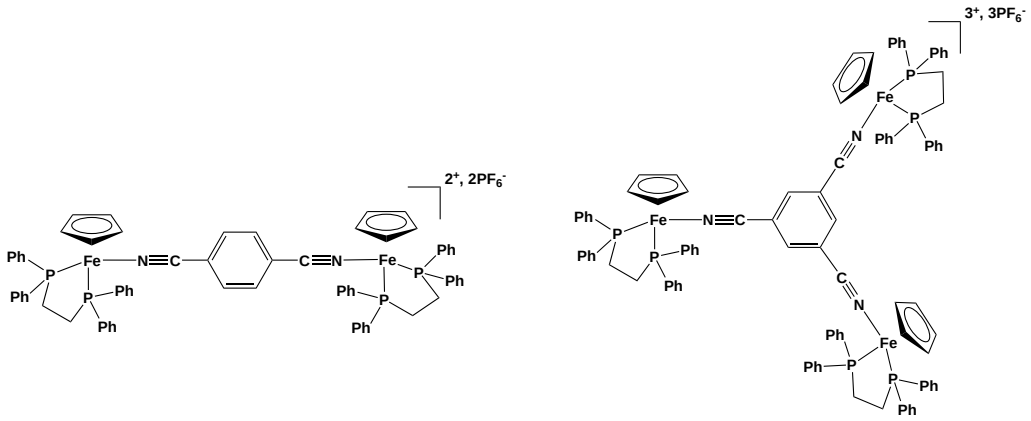


Figure 34. Exemples de complexes de Fe(II) avec des ligands à terminaisons nitriles terminales.

L'efficacité du transfert électronique à travers les ponts peut être mise en évidence par des études électrochimiques. Tous ces complexes de Fe(II) à ligands nitriles possèdent une seule vague d'oxydation en voltammétrie cyclique, excepté le dérivé [{FeCp(dppe)}$_2${1,4-$C_6H_4(CN)_2$}][$(PF_6)_2$] pour lequel deux vagues d'oxydation proches sont observées ($E_{1/2}$ = 0,925 et 1,01 V vs [FeCp*$_2$]$^{+/0}$) ; ce qui indique la présence de composés à valence mixte sous conditions électrochimiques. De plus, la légère séparation entre les deux vagues d'oxydation (0,07 V) suggère que les deux centres métalliques sont indépendants au sein de ce complexe [{FeCp(dppe)}$_2${1,4-$C_6H_4(CN)_2$}][$(PF_6)_2$] et qu'il existe une faible communication électronique entre eux.

De ce fait, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'une brique thiophène-phosphole-thiophène à terminaisons benzonitriles (Figure 35) comme ligand connecteur entre deux Fe(II), en collaboration avec le groupe du Pr. Claude Lapinte, afin d'étudier le transfert électronique entre ces centres métalliques.

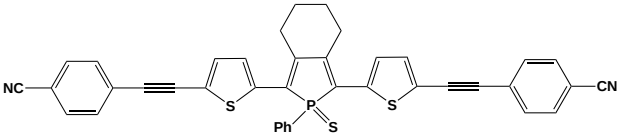


Figure 35. Dérivé phosphole à terminaisons benzonitriles.

1. Synthèse

Tout d'abord, le dérivé phosphole à terminaisons benzonitriles A7 a été synthétisé en utilisant le même protocole de synthèse que les précédents dérivés A0-3 (Schéma 37). Le 4-éthynylbenzonitrile n'étant pas commercial, il a été lui-même obtenu en deux étapes : (*i*) un couplage de Sonogashira entre le 4-bromobenzonitrile et l'éthynyltriméthylsilane, et (*ii*) une étape de déprotection de la liaison triple en milieu basique. Ensuite, un dernier couplage de Sonogashira entre le phosphole diiodé 43 et le 4-éthynylbenzonitrile a permis d'obtenir le dérivé phosphole A7 après purification sur colonne de silice (hexane / CH_2Cl_2 ; RMN ^{31}P, δ = +51,7 ppm ; 55 %).

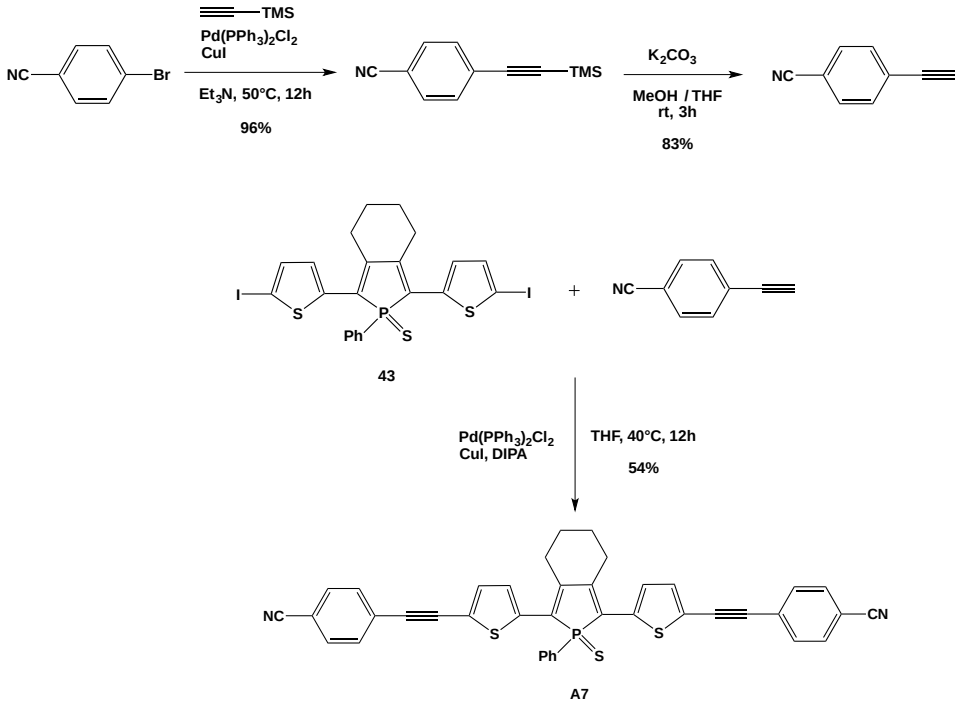


Schéma 42. Synthèse multi-étapes du composé A7.

L'étape de complexation se fait ensuite en deux étapes successives. Le complexe Cp*(dppe)Fe-Cl est mis en solution dans un mélange THF / MeOH (1:1) avec de l'hexafluorophosphate de potassium KPF_6 pendant une heure à température ambiante, afin de rompre la liaison Fe-Cl. Le dérivé phosphole A7 est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel, après une nuit d'agitation et un lavage au pentane, un solide rouge foncé correspondant au complexe de Fe(II) B1 est obtenu (RMN ^{31}P, δ = +51,6 ppm, +88,8 ppm ; 67 %) (Schéma 43).

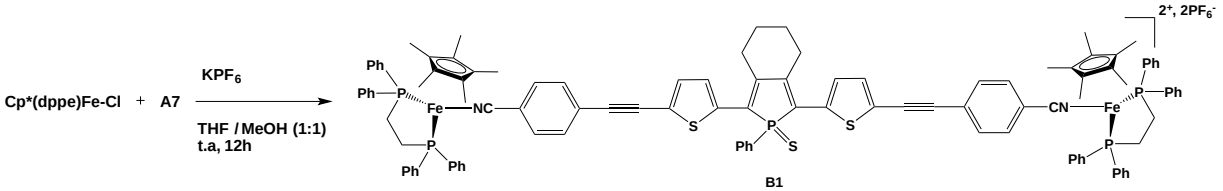


Schéma 43. Synthèse du complexe de Fe(II) à ligand phosphole benzonitrile B1.

Le composé B1 n'étant pas stable dans les conditions atmosphériques, il a été précipité dans un mélange CH_2Cl_2/pentane sous atmosphère inerte puis, caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux (^1H, ^{31}P) et spectrométrie de masse à haute résolution.

Afin de mettre en évidence la communication électronique entre les deux centres métalliques, nous avons étudié les propriétés optiques et redox du pont conjugué A7 et du complexe B1.

2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des dérivés A7 et B1 présentent des bandes d'absorption centrées dans le visible, attribuées aux transitions π-π* de ces systèmes aromatiques.
La substitution au niveau des cycles thiophènes du composé 7b par des unités benzonitriles entraîne un déplacement bathochrome de son spectre d'absorption (Figure 36), avec une longueur d'onde maximale λ_{max} = 490 nm proche de celles observées pour les dérivés A1-3 (Figure 19).
Après complexation des fonctions nitriles terminales du phosphole A7 par des unités Cp*(dppe)Fe, la valeur du maximum d'absorption ne change quasiment pas (λ_{max}(B1) = 495 nm) mais, la largeur à mi-hauteur H associée au complexe B1 est augmentée (H(A7) = 4688 cm^{-1}< H(B1) = 5204 cm^{-1} ; Figure 36), indiquant la présence de nouvelles transitions.

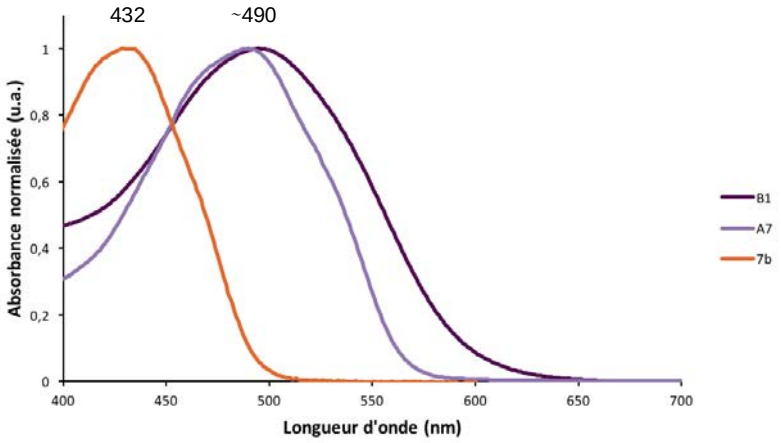


Figure 36. Spectres d'absorption des dérivés A7 et 7b (dans le CH_2Cl_2) et du complexe B1 (dans le 1,2-dichloroéthane) à température ambiante (c = 10^{-5} M).

L'allongement du système π-conjugué a pour conséquence d'abaisser l'écart HO-BV (ΔE_{opt}(A7) = 2,21 eV < ΔE_{opt}(7b) = 2,51 eV ; Tableau 18). L'élargissement de la bande d'absorption du complexe B1, comparé à celle du ligand phosphole A7, induit un seuil d'absorption λ_{seuil} plus élevé et donc un écart HO-BV plus faible (ΔE_{opt}(B1) = 2,08 eV ; Tableau 18). Il est à noter que ce nouveau dérivé B1 n'est pas émissif sous irradiation UV.

	λ_{max}[a] (nm)	λ_{seuil}[a] (nm)	log ϵ	ΔE_{opt}[b] (eV)
B1	495	597	-	2,08
A7	490	563	4,64	2,21
7b	432	493	3,98	2,51

Tableau 18. Propriétés optiques des composés A7, B1 et 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) ; [b] Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : $\Delta E_{opt} = 1242,37/\lambda_{seuil}$).

Ces observations suggérent une faible communication électronique entre les deux centres Fe(II) au sein du complexe B1 à travers le ligand connecteur phosphole. Pour comprendre ce transfert de charges intermétallique, des études électrochimiques ont été menées.

3. Propriétés électrochimiques

Les propriétés redox des composés A7 et B1 ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans le CH_2Cl_2 (c = 10^{-5}M) en présence d'un sel de fond nBu$_4$NPF$_6$ 0,2M. Une diminution globale du potentiel d'oxydation a été observée après complexation du Fe(II) au sein du composé B1 comparé au précurseur A7.

Deux vagues d'oxydation réversibles sont présentes (E_{ox} = +0,69 ; 0,99 V) pour le complexe B1 contrairement au dérivé A7 qui ne possède qu'une seule vague à E_{ox} = +1,19 V. La vague d'oxydation à deux électrons située à un potentiel de +0,69 V correspond alors à l'oxydation des deux Fe(II) en Fe(III). Le fait qu'ils s'oxydent tous deux au même potentiel d'oxydation signifie qu'il existe une très faible communication entre les deux centres métalliques à travers le système π-conjugué phosphole-thiophène. Le complexe B1 est donc plus facile à oxyder, comparé au dérivé A7.

	E_{ox}[a] (V)	E^{ox}_{seuil} (V)	E_{red}[a] (V)	E^{red}_{seuil} (V)	HO[d] (eV)	BV[d] (eV)	ΔE_{elec}[e] (eV)
B1[a]	+0,69* ; 0,99*	+0,58	-	-	4,97	-	-
A7[b]	+1,19*	+0,99	-1,27* ; -1,47*	-1,09	5,40	3,30	2,10
7b[c]	+1,15	-	-1,48	-	5,50	2,90	2,60

*Tableau 19. Propriétés électrochimiques des dérivés A7 et B1 comparés au dérivé 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5}M) nBu_4NPF_6 0,2M, avec ECS comme référence ; [b] dans le 1,2-dichloroéthane ; [c] dans le THF (10^{-5}M) ; [d] $E(HO) = E^{ox}_{seuil} + 4,39$ et $E(BV) = E^{red}_{seuil} + 4,39$; [e] $\Delta E_{elec} = E(HO)-E(BV)$; * Processus réversibles).*

4. Etudes spectroélectrochimiques

Afin de mieux comprendre le transfert électronique qui a lieu entre les deux centres métalliques du complexe B1, des études en spectroélectrochimie ont été effectuées. Cette technique combinant l'électrochimie et la spectroscopie d'absorption UV-visible permet d'identifier les espèces électroactives, ainsi que les produits de réactions redox.[13]

Tout d'abord, les spectres d'absorption du ligand A7 et du complexe B1 sont enregistrés en appliquant un potentiel d'oxydation croissant. Pour le ligand A7, à partir de +0.8 V, une augmentation de l'intensité de la bande à 350 nm, une diminution de l'intensité de la bande à 490

nm et une apparition simultanée d'une bande à environ 610 nm sont observées (Figure 37a). La même tendance est mise en évidence pour le complexe B1 mais à un potentiel d'oxydation plus faible (+0.7 V ; Figure 37b), celui-ci étant plus facile à oxyder que le ligand A7 seul.

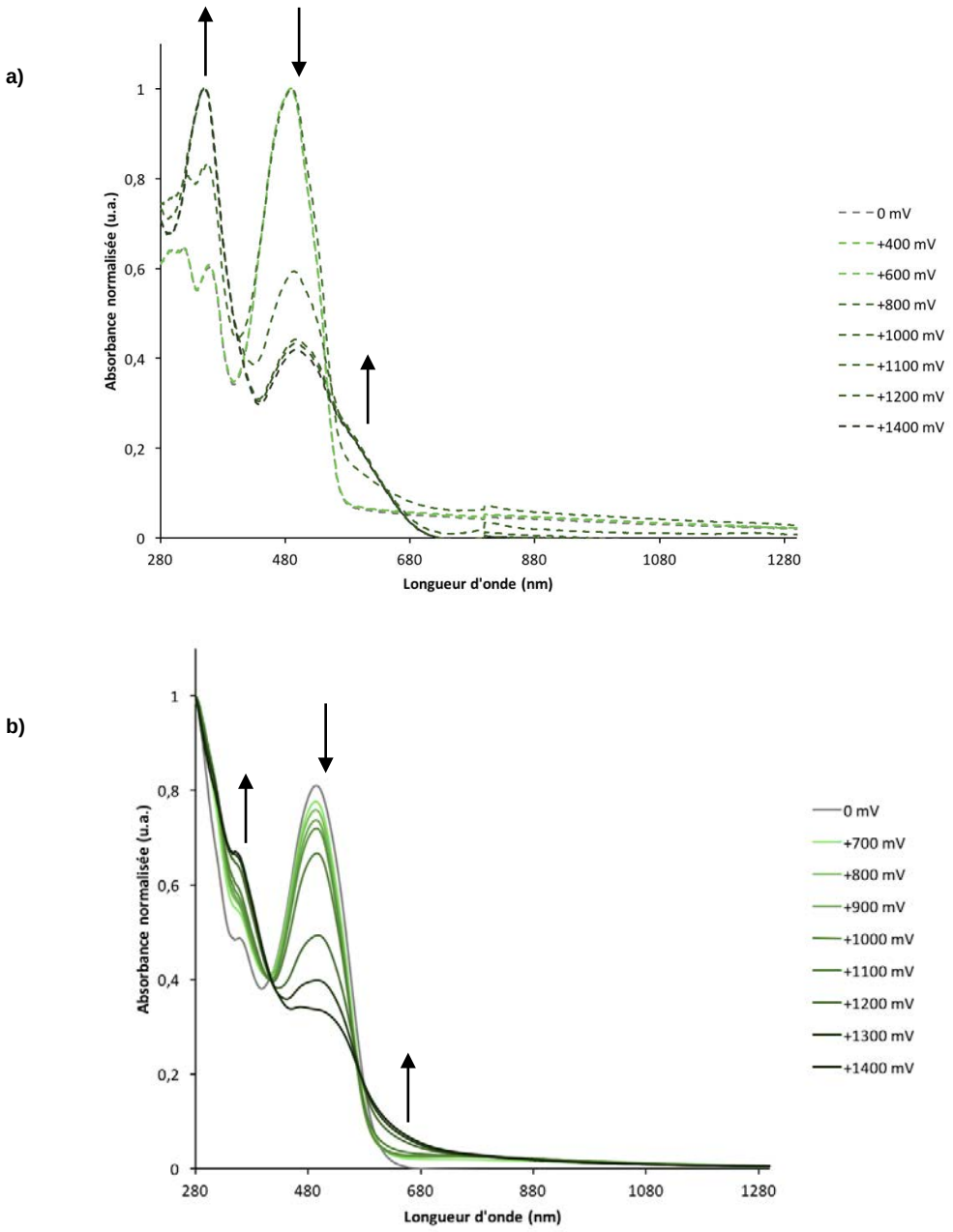


Figure 37. Réponse spectroélectrochimique UV-visible-proche IR observée pour a) le ligand A7 et b) le complexe B1 dans le 1,2-dichloroéthane (10^{-3} M) nBu_4NPF_6 0,2M en appliquant différents potentiels d'oxydation.

Ces mêmes études ont été réalisées en appliquant des potentiels négatifs dans les mêmes conditions. L'observation la plus marquante est l'apparition au sein du spectre d'absorption du dérivé A7, de deux nouvelles bandes dans le proche infrarouge (centrées à environ 900 et 1180 nm), quand le potentiel de réduction appliqué est supérieur à -1,2 V. Pour le complexe B1, trois bandes sont présentes dans la même région à 960, 1180 et 1460 nm. Celles-ci correspondent alors à la réduction du ligand.

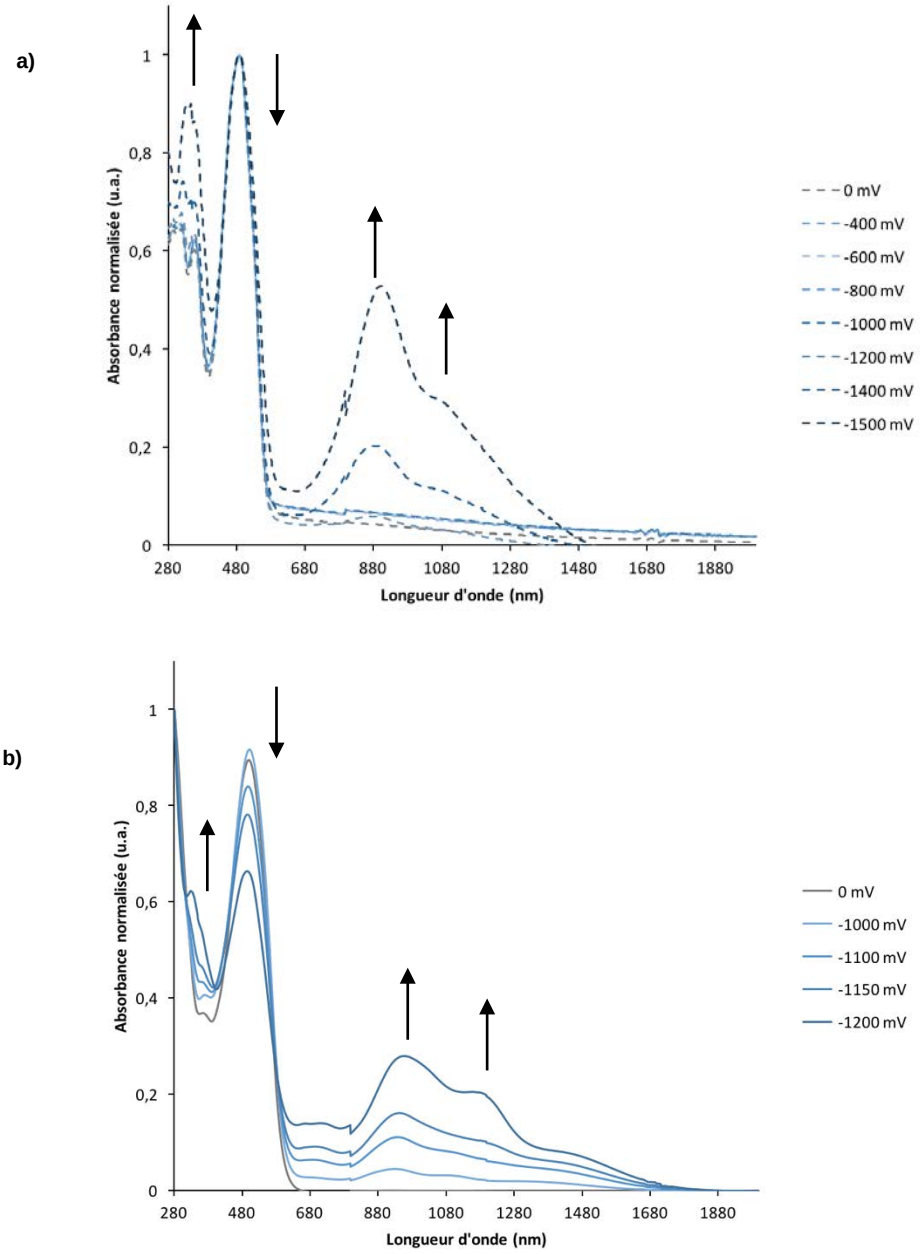


Figure 38. Réponse spectroélectrochimique UV-visible-proche IR a) le ligand A7 et b) le complexe B1 dans le 1,2-dichloroéthane (10^{-3} M) nBu_4NPF_6 0,2M en appliquant différents potentiels de réduction.

Ces observations sont en accord avec les études électrochimiques préalables. Aucune bande de valence n'est observée durant cette étude spectroélectrochimique ; ce qui confirme la faible communication qui existe entre les deux centres métalliques Fe(II).

5. Calculs théoriques

Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques du complexe B1 comparées au ligand A7 seul, des calculs quantiques TD-DFT ont été effectués par le groupe du Dr. Jean-François Halet à Rennes. Leurs géométries ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle PBE0 et une base 6-31+G*. Les spectres d'absorption des composés A7 et B1 ont ensuite été calculés avec la fonctionnelle ωB97XD, en prenant en compte les effets du solvant de façon implicite (modèle PCM).

Les calculs théoriques effectués confirment la tendance observée expérimentalement, avec des maxima d'absorption très proches pour les dérivés A7 et B1 (Tableau 20).

	A7	B1
λ_{max} expérimentale (nm)	490	495
λ_{max} calculée (nm)	497 (f=1,9)	503 (f=2,5)

Tableau 20. Longueurs d'onde d'absorption maximales λ_{max} expérimentales et calculées des composés A7 et B1 (la force d'oscillateur f est donnée entre parenthèses).

Comme observé pour les dérivés A1-3, la densité électronique associée aux orbitales frontières HO et BV du composé A7 est localisée sur l'ensemble de la molécule et très peu sur le groupement benzonitrile terminal (Figure 40). La complexation avec les unités Cp*(dppe)Fe- (composé B1) n'a quasiment pas d'influence sur les contributions des différentes sous-unités sur les orbitales HO et BV, avec une densité électronique toujours centrée sur le ligand A7. Une faible diminution de l'écart énergétique entre les orbitales frontières est observée ($\Delta E_{HO\text{-}BV}$(A7) = 2,69 eV ; $\Delta E_{HO\text{-}BV}$(B1) = 2,52 eV ; Figure 40) ; ce qui montre que les centres métalliques n'interviennent que faiblement dans la délocalisation électronique du système π-conjugué.

Dans la littérature, il a déjà été observé que la communication électronique entre deux centres métalliques Fe(II) était plus efficace au sein des dérivés acétylures comparés aux dérivés nitriles isoélectroniques.[12b] Aussi, des études sont en cours pour insérer le métal Fe(II) directement sur les triples liaisons du dérivé acétylénique A0 déprotégé et ainsi, permettre un meilleur transfert électronique entre les centres métalliques (Figure 39).

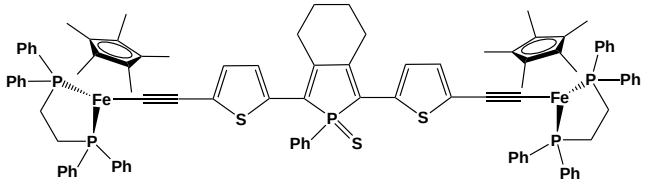


Figure 39. Exemple de complexe de Fe(II) neutre inséré directement au niveau des triples liaisons du dérivé phosphole.

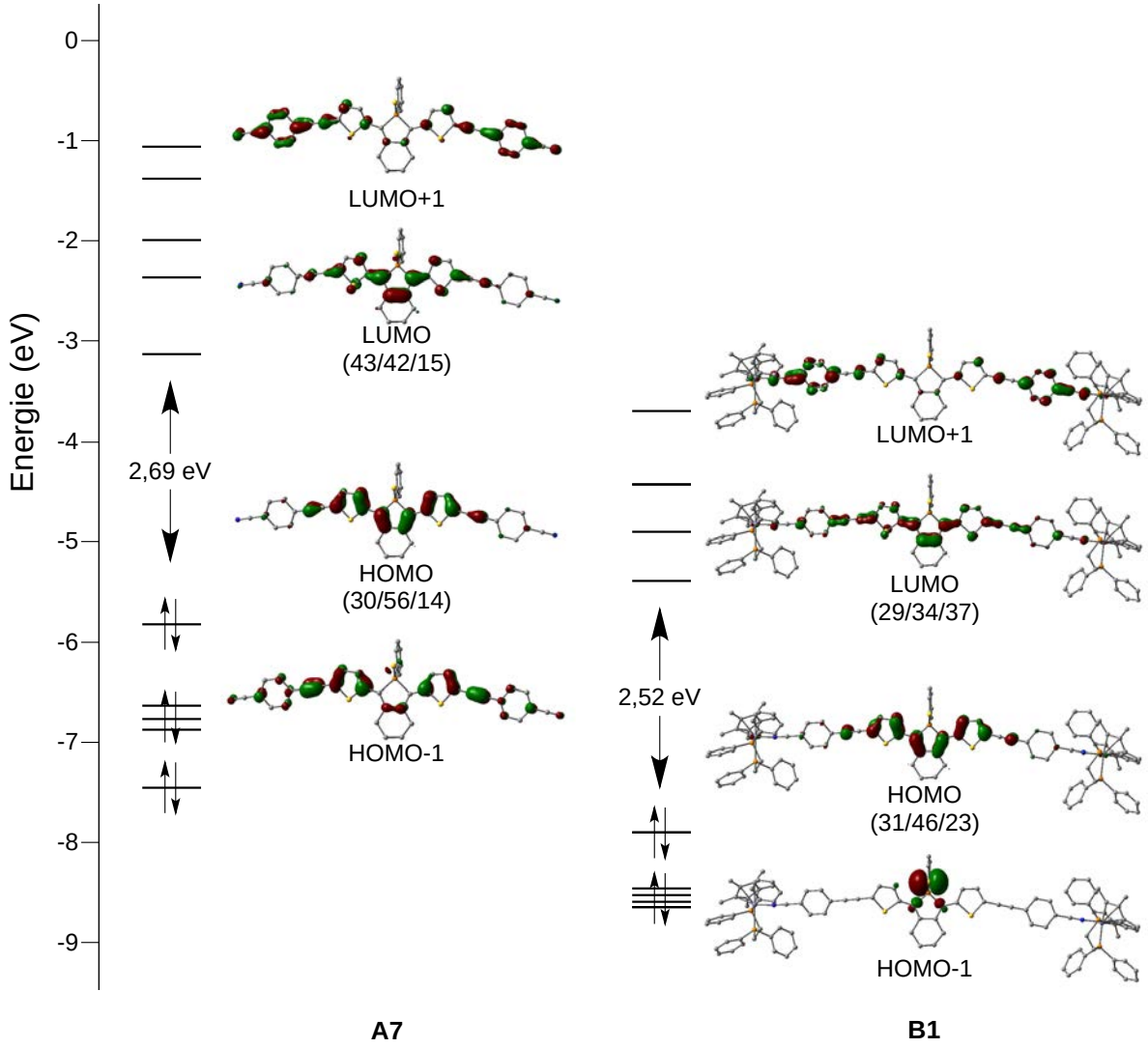


Figure 40. Représentations des orbitales moléculaires HO et BV des composés A7 et B1 (ωB97XD / 6-31+G). Les contributions phosphole / thiophène / alcyne (%) sont données entre parenthèses. L'orbitale HOMO en anglais correspond à l'orbitale la plus haute occupée HO et l'orbitale LUMO correspond à l'orbitale la plus basse vacante BV.*

III. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe de Pt(II)

Depuis plusieurs années, l'étude de dérivés amphiphiles π-conjugués à base de métaux et leur utilisation pour le développement d'architectures supramoléculaires ont suscité un intérêt grandissant.[14,15,16,17] Ceci est non seulement dû à leurs propriétés de luminescence intéressantes, mais aussi à leur capacité à présenter des interactions non covalentes multiples, telles que les liaisons hydrogène, les interactions π-π, les interactions intermétalliques, les interactions entre fonctions hydrophobes, etc. Les interactions Pt-Pt ont particulièrement émergé comme étant la force motrice qui permet un contrôle précis de l'auto-assemblage des dérivés amphiphiles π-conjugués supramoléculaires à base de métaux, afin de concevoir des architectures moléculaires possédant des morphologies bien définies.[15]

Le chromophore terpyridine coordiné à un sel de type alkynylplatinium(II), ainsi que les autres ligands cyclométalliques en forme de pince qui forment des interactions Pt-Pt et des empilements π-π se sont avérés être de bons candidats pour l'auto-assemblage de structures dans des métallogels[15a,b] ou pour la formation de cristaux liquides.[15c,d]

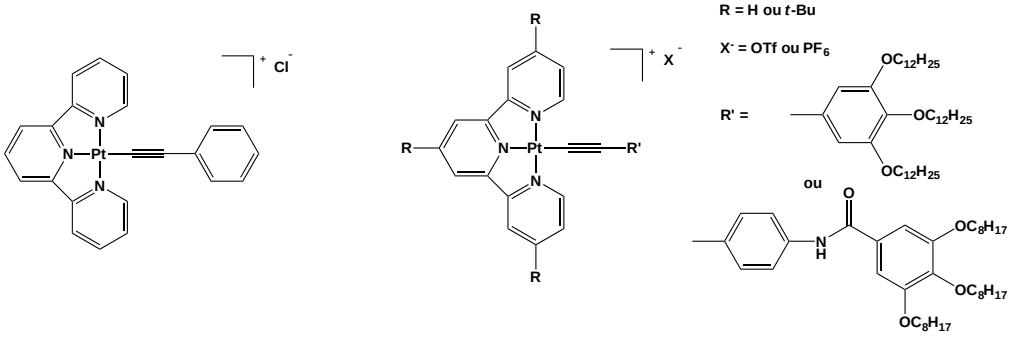


Figure 41. Exemples de complexes de Pt(II) à ligands alkynylterpyridines.[15a,d]

Ces propriétés leur permettent de former une grande variété d'architectures supramoléculaires à l'échelle nanométrique, tels que des conformations en « épingle à cheveux »,[15e] des tubes,[15f] des rubans hélicoïdaux,[15f,g] des bâtonnets,[15h] des anneaux,[15i,j] des plaques[15k,l] et autres structures.[15m,n] Ces études ont permis une meilleure compréhension de ces dérivés π-conjugués de Pt(II), qui jouent un rôle important dans l'organisation moléculaire des nanostructures en chimie supramoléculaire.

De plus, il y a eu un regain d'intérêt envers ces dérivés de Pt(II) en tant que matériaux dans des applications optoélectroniques, en raison de leurs uniques propriétés photophysiques et structurales.[18] Parmi les ligands organiques utilisés dans ce type de complexes de Pt(II), des briques phospholes sont retrouvées ; plusieurs exemples ont été décrits concernant leur insertion dans des matériaux[19] aussi bien pour le développement de dispositifs électroniques,[20,21] que dans des matériaux auto-assemblés.[21]

C'est ainsi que nous sommes intéressés à l'insertion de complexes de Pt(II) basés sur des dérivés terpyridines, au sein d'un phosphole substitué par des liaisons triples en positions 2 et 5. Ce projet a été réalisé dans le cadre du projet ANR-RGC international P-electromolmat en collaboration avec le Dr. Sammual Yu-Lut Leung au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong-Kong.

1. Synthèse

La préparation des complexes B2 et B3 commence tout d'abord par la synthèse du dérivé phosphole A8 (Schéma 44). Contrairement aux précédents dérivés A0-3 et A7, les triples liaisons sont directement introduites en positions terminales de la diyne par une réaction de type Cadiot-Chodkiewicz qui consiste au couplage entre un alcyne vrai (le triisopropylacétylène) et un halogénoalcyne (1,8-diiodoocta-1,7-diyne) catalysée par l'iodure de cuivre CuI et la base pipéridine (Schéma 44). Ensuite, la tétrayne obtenue est utilisée pour former le cycle phosphole par la méthode de Sato-Urabe, en passant par un intermédiaire titanacyclopentadiène. Après une étape de purification par chromatographie sur gel de silice (CH_2Cl_2 / heptane (4 : 6) ; R_f = 0,17) et une recristallisation dans le pentane, un solide jaune correspondant au composé A8 est obtenu avec un rendement de 22 % (RMN ^{31}P, δ = +51,0 ppm ; Schéma 44).

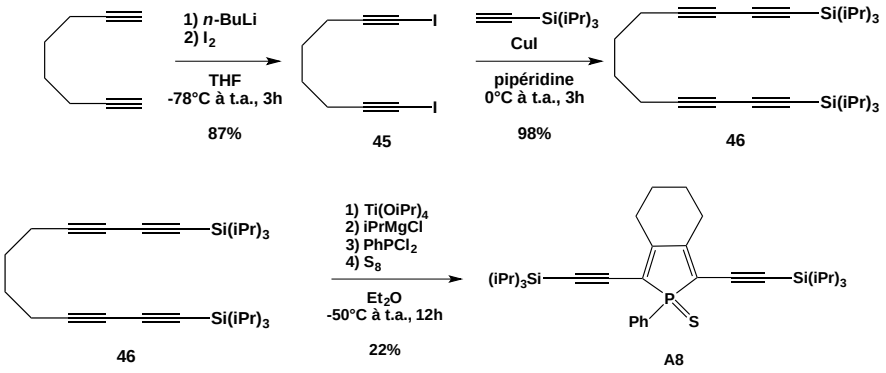


Schéma 44. Synthèse multi-étapes du composé A8 par la méthode de Sato-Urabe.

Le dérivé phosphole A8 est ensuite utilisé comme un ligand connecteur entre deux complexes de Pt(II) au niveau de ses triples liaisons en positions 2 et 5. En effet, une réaction de complexation en présence de dérivés de type [Pt]-Cl catalysée par un sel cuivreux (CuI) et d'une base aminée (triéthylamine) a lieu simultanément avec la déprotection des liaisons triples du composé A8 par le fluorure de tétrabutylammonium TBAF (Schéma 45). Cette synthèse est réalisée en one-pot car, lorsque les fonctions TIPS des alcynes terminaux sont enlevées en milieu basique, une rapide polymérisation du composé A8 déprotégé est observée. Il est donc nécessaire de mettre en présence les réactifs relatifs à la complexation au Pt(II) dans le milieu réactionnel, avant d'ajouter goutte à goutte le TBAF à 0°C ; la complexation étant plus rapide que la polymérisation dans ce cas.

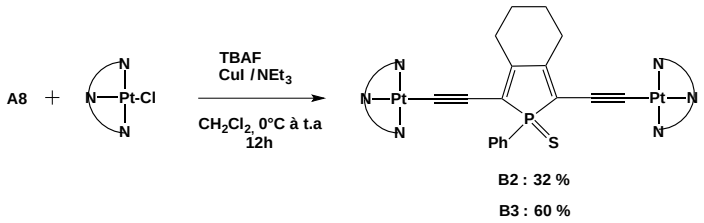


Schéma 45. Synthèse one-pot des complexes B2 et B3 à partir du composé A8 et de dérivés [Pt]-Cl à ligands terpyridines tridentates.

Après purification par chromatographie sur gel de silice (acétone / $CHCl_3$ (10:1)) et cristallisation par diffusion lente (CH_2Cl_2 / Et_2O), les complexes dicationiques de Pt(II) B2 et B3 sont obtenus (cristaux rouges, B2 : 32 % et B3 : 60 % ; Figure 42). Il est à noter qu'un mélange de composés est observé lors de la synthèse du dérivé B2 car le dérivé mononucléaire B2' est aussi obtenu. Mais, ils sont facilement séparés par chromatographie sur gel de silice ; le complexe dinucléaire B2 étant le produit majoritaire.

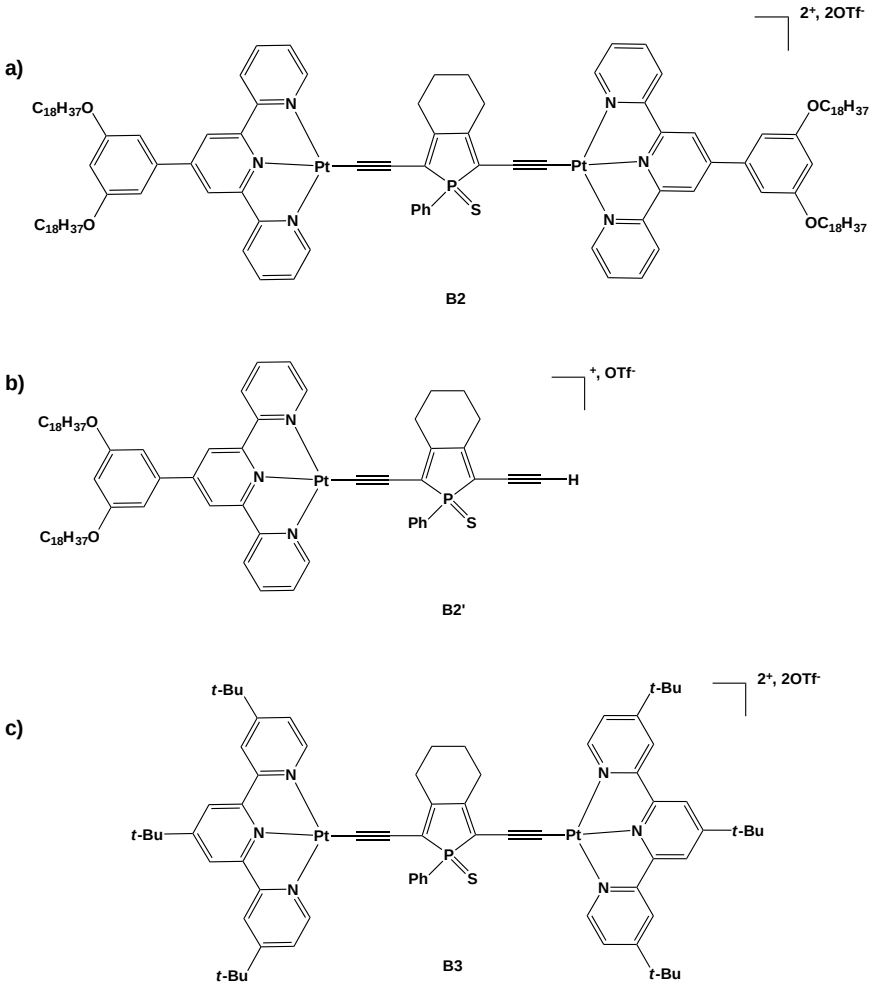


Figure 42. Structures moléculaires des complexes a) B2 et b) B2' et c) B3.

Les dérivés B2 et B3, sont stables aux conditions atmosphériques à l'abri de la lumière et sont très solubles dans les solvants organiques courants comme l'acétonitrile, l'acétone, et solubles dans le dichlorométhane et le chloroforme. Le complexe B2 est très peu soluble dans le diéthyléther à cause

de ses quatre longues chaînes hydrocarbonés (-$C_{18}H_{37}$). Les dérivés B2 et B3 ont ensuite été caractérisés par spectroscopie RMN multi-noyaux (^{1}H, $^{31}P\{^{1}H\}$), spectrométrie de masse à haute résolution et analyses élémentaires. Leurs spectres infrarouges présentent des bandes de vibration aux alentours de 2102 – 2122 cm^{-1}, caractéristiques des liaisons C≡C, en accord avec la présence de ligand à fonction alcyne terminal.

2. Etude de structure à l'état solide

La structure moléculaire du dérivé B3 a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux (Figure 43a).

La géométrie de coordination de l'ion Pt(II) du complexe B3 est plan carré distordu, avec des angles N_1-Pt_1-N_3, N_1-Pt_1-N_2 et N_2-Pt_1-N_3 de 160,7°, 80,2° et 80,8° respectivement (Tableau 21). La gêne stérique créée par le ligand tridentate terpyridine entraîne la distorsion de la géométrie plan carré des valeurs idéales de 90° et 180°. Cette coordination permet l'applanissement des unités terpyridines ; ce qui facilite la formation d'architectures supramoléculaires.

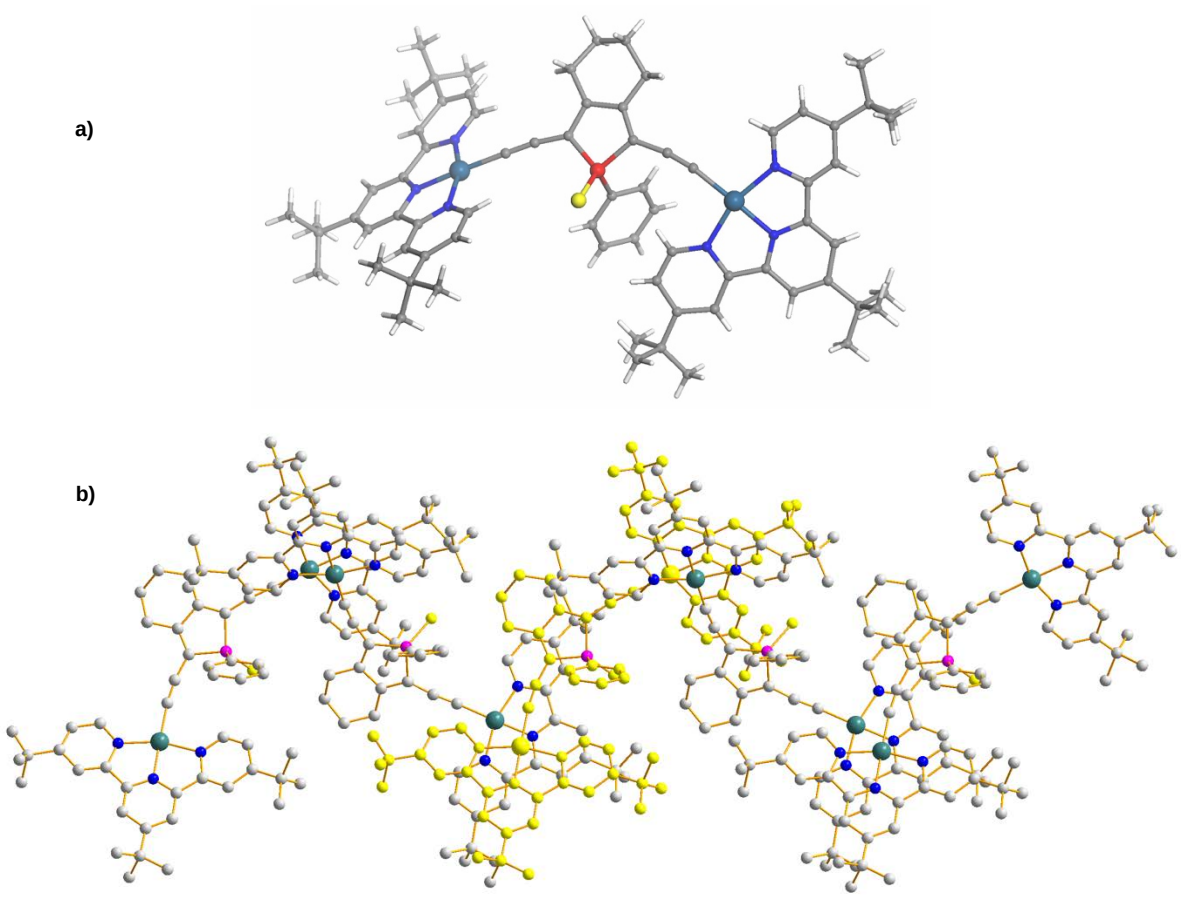


Figure 43. a) Structure déterminée par rayons X sur monocristaux du complexe cationique B3. b) Empilement des molécules à l'état solide. Les contre-ions (OTf) et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Les longueurs de liaisons de Pt_1-C_{12} et C_{11}-C_{12} sont de 1,981 Å et 1,223 Å (Tableau 21), semblables à celles déjà observées auparavant dans des systèmes de type alkynylplatine(II).[22] Par ailleurs, le

centre phosphore adopte une géométrie tétraédrique distordue avec un faible angle endocyclique C_1-P_1-C_8 dans l'ordre de 92,7°. Les liaisons P-C endocycliques P_1-C_1 et C_1-C_8 de 1,836 et 1,806 Å (Tableau 21) respectivement sont comparables aux valeurs déjà observées dans des systèmes à base de phosphole.[20a] L'empilement cristallin montre que le complexe dicationique B3 est dans une configuration « *head-to-tail* » et qu'il forme des chaînes en zigzag créant des interactions π-π entre elles (Figure 43b). La distance entre les plans des deux unités terpyridine-Pt(II) de la structure dimérique est de 3,47 Å ; ce qui suggère qu'il n'y a presque pas d'interactions Pt-Pt au sein de la chaîne polymérique en zigzag.

Bond Angles (°)			
N_1-Pt_1-N_3	160.7(4)	S_1–P_1–C_{13}	112.0(3)
N_1-Pt_1-N_2	80.2(3)	C_1–P_1–C_8	92.7(5)
N_2-Pt_1-N_3	80.8(4)	C_1–P_1–C_{13}	108.2(5)
S_1–P_1–C_1	115.8(5)	C_8–P_1–C_{13}	106.1(5)
S_1–P_1–C_8	120.1(4)		
Bond Distances (Å)			
Pt_1-C_{12}	1.981(10)	P_1–C_1	1.181(6)
C_{11}-C_{12}	1.223(14)	P_1–C_8	1.806(10)
P_1–S_1	1.951(5)	P_1–C_{13}	1.817(8)

Tableau 21. Longueurs de liaisons et angles sélectionnés du composé B3 avec les écarts standards estimés entre parenthèses.

3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des composés B2, B2' et B3 ont été étudiées (Figure 44) par le Dr. Sammual Yu-Lut Leung au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong-Kong.

Les spectres d'absorption UV-visible enregistrés dans le dichlorométhane présentent de fortes transitions π-π* intraligand (IL) associées à la terpyridine et au phosphole alkynyle aux environs de 313 – 412 nm. D'autres bandes d'absorption à plus basses énergies (entre 512 et 565 nm) sont observées : elles correspondent à des transferts de charges de type MLCT (transitions [dπ(Pt) -> π*(tpy)]) et LLCT (transitions [π(C≡CR) -> π*(tpy)]).[23] De manière générale, les complexes dinucléaires B2 et B3 présentent des bandes d'absorption MLCT / LLCT à plus basse énergie (533 – 565 nm) que le complexe mononucléaire (512 nm). De plus, le dérivé B2 possède la bande d'absorption MLCT / LLCT la plus déplacée vers le rouge grâce à son ligand terpyridine plus accepteur comparé au composé B3 doté de fonctions tert-butyles riches en électrons, qui ne favorisent pas cette transition.

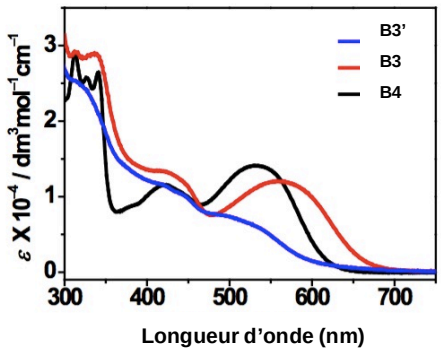


Figure 44. Spectres d'absorption UV-visible des complexes B2, B2' et B3 enregistrés dans le CH_2Cl_2 ($c = 10^{-5}$ M).

Les spectres d'émission des composés B2, B2' et B3 ont aussi été enregistrés dans le CH_2Cl_2 dégazé à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \geq 360$ nm (Figure 45). De larges bandes d'émission non structurées provenant d'états excités à caractère ^{3}MLCT [dπ(Pt) -> π*(tpy)] majoritairement et ^{3}LLCT [π(C≡CR) -> π*(tpy)] sont observées. En accord avec les observations précédentes en spectroscopie UV-visible, le complexe mononucléaire B2' présente la bande d'émission ^{3}MLCT / ^{3}LLCT à plus haute énergie (596 nm) et le complexe B2 étant le plus accepteur d'électrons présente la bande à plus basse énergie centrée à 714 nm.

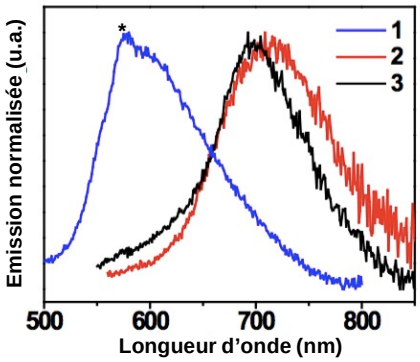


*Figure 45. Spectres d'émission des complexes B2, B2' et B3 enregistrés dans le CH_2Cl_2 ($c = 10^{-6}$ M) à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \geq 360$ nm. *Artefact lié à l'appareil de mesure.*

En conclusion, une nouvelle classe de complexes de Pt(II) à ligands terpyridines, basés sur une unité phosphole à fonctions alcynes terminales a été synthétisée. Les dérivés B2, B2' et B3 sont des émetteurs phosphorescents de type ^{3}MLCT / ^{3}LLCT dans le CH_2Cl_2 dégazé.

Des études d'auto-assemblage sont actuellement en cours pour le composé B2 car la présence des chaînes hydrocarbonées hydrophobes entraînerait la formation d'aggrégats dans des solvants polaires, conduisant ainsi à des nanostructures.[21]

IV. Insertion d'un dérivé organophosphoré au sein d'un complexe d'Au(I)

Une attention particulière a été portée sur les dérivés acétyléniques coordinés à un centre Au(I) car ils peuvent potentiellement être utilisés dans diverses applications en tant que matériaux moléculaires luminescents.[24] Par ailleurs, ces dérivés constituent une des plus importantes classes de complexes luminescents, lorsqu'ils sont stabilisés par des ligands phosphines.[24,25]

En 2016, des complexes mono- et bimétalliques d'Au(I) luminescents basés sur une unité phosphole et un hélicène acétylénique ont été développés pour la première fois au sein de notre laboratoire, afin d'étudier l'influence du centre métallique sur leurs propriétés électroniques, photophysiques et chiroptiques.[26] De forts transferts de charges entre l'hélicène et le phosphole ont été observés, et l'importance des interactions Au(I)-Au(I) dans ce type d'assemblages a été mise en évidence.

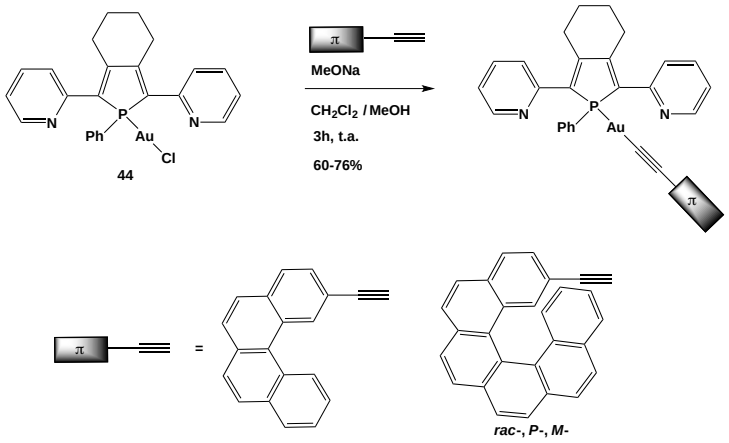


Schéma 46. Réaction entre un complexe d'Au(I) basé sur une unité phosphole et des dérivés éthynyl-hélicènes.

La même année, Yam *et al.* ont décrit la synthèse d'un complexe d'Au(III) phosphorescent basé sur un benzoxophosphole possédant une fonction acétylénique terminale, pour la fabrication du premier dispositif de mémoire résistif contenant un dérivé phosphole (Schéma 47).[27] Ce comportement ternaire peut être rationnalisé par la présence de deux sites indépendants de piégeage de charges (le ligand ^{t}BuC^N^C^{t}Bu et l'unité benzophosphole), qui possèdent différentes capacités électro-acceptrices et peuvent ainsi entraver la mobilité des transporteurs de charges de manière progressive. En comparaison avec leurs précédents travaux sur un dispositif de mémoire binaire basé sur un processus de transfert de charges d'un complexe d'Au(III) comportant un ligand donneur-accepteur qui ne présentait qu'un seul site de piégeage de charges,[28] dans ce cas l'introduction d'une unité benzophosphole électro-acceptrice au sein du complexe métallique permet d'altérer le mécanisme de commutation électrique et induit un changement drastique du comportement mémoriel, entraînant ainsi de meilleures performances au sein du dispositif.

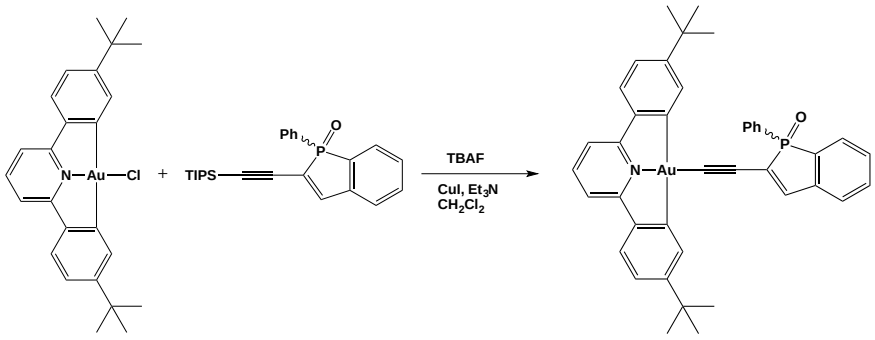


Schéma 47. Réaction basée sur un complexe d'Au(III) et un benzoxophosphole acétylénique.

Très récemment aussi, Miesel *et al.* ont développé de nouveaux complexes d'or à partir du 2,5-diferrocényl-1-phényl-1*H*-phosphole (Schéma 48).[29] La coordination de l'atome de phosphore au fragment Au(I) entraîne une baisse de l'interaction électronique entre les deux centres ferrocènes (Fc). De plus, les mesures de spectroélectrochimie montrent que les complexes synthétisés présentent des bandes d'absorption de type IVCT (*InterValence Charge Transfer*) ; c'est-à-dire que les transferts électroniques (modérés dans ce cas) entre les deux sites métalliques ne diffèrent qu'en oxydation.

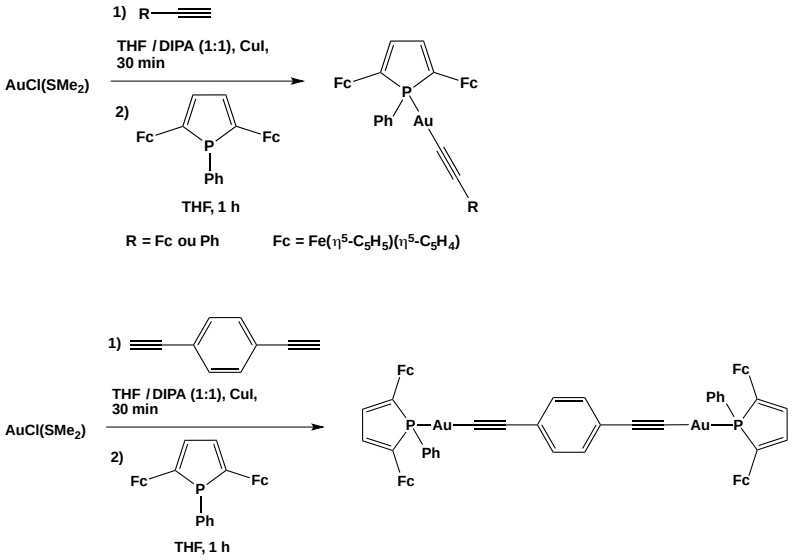


Schéma 48. Synthèse de complexes d'Au(I) à partir d'un dérivé diferrocényl-phosphole.

Basés sur ces résultats prometteurs, nous nous sommes intéressés à la formation d'un complexe d'Au(I) stabilisé par la brique phosphole acétylénique vue auparavant au Chapitre I (Figure 46) ; cette ingénierie moléculaire nous permettra de combiner l'émission du pont conjugué phosphole et celle du dérivé d'or(I).

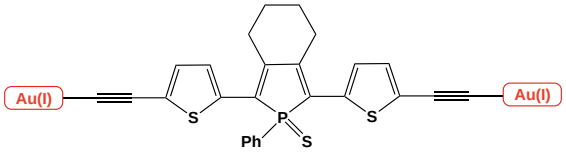


Figure 46. Molécule cible à synthétiser.

1. Synthèse

La molécule cible B4 a été préparée à partir du complexe [(1-phényl-2,5-di(2-pyridyl)phosphole)-AuCl] 44 (RMN ^{31}P, δ = +39,9 ppm).[30] C'est une procédure « one pot » qui utilise le dérivé phosphole possédant des liaisons triples protégées par des fonctions triméthylsilyles (TMS) A0 et le complexe d'Au(I) 44 (Schéma 49). Pour ce faire, une première étape de déprotection a lieu en utilisant le TBAF (fluorure de tétra-*n*-butylammonium) mais, l'intermédiaire réactionnel n'est pas isolé car il n'est pas stable. Même à basse température, cet intermédiaire a tendance à se polymériser assez rapidement au niveau de ses triples liaisons (apparition d'un précipité noir au niveau des parois du schlenk). Pour cette raison, le dérivé phosphole-AuCl 44 est déjà présent dans le milieu réactionnel et la formation de la liaison Au-≡-, plus rapide que la polymérisation, peut ainsi avoir lieu. Le complexe d'Au(I) B4 (RMN ^{31}P, δ = +51,17 ; +51,13 ; +51,10 ppm), stable dans les conditions ambiantes, est alors obtenu avec un rendement quantitatif après une étape de précipitation au pentane. Il est ensuite caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux (^{1}H, ^{31}P, ^{13}C), spectrométrie de masse à haute résolution et analyses élémentaires.

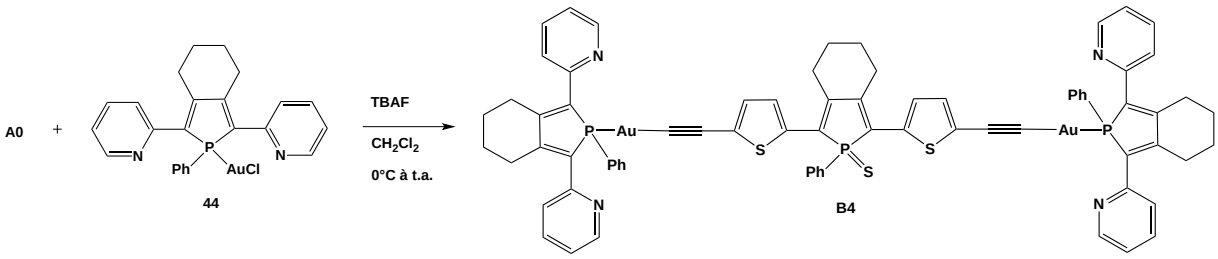


Schéma 49. Synthèse du dérivé phosphole B4 à partir des composés A0 et 44.

Ensuite, le dérivé B4 sera comparé à son précurseur A0, qui sera lui-même comparé au phosphole de départ 7b, afin de mettre en évidence l'impact de cette complexation sur les propriétés optiques et électrochimiques du phosphole acétylénique central.

2. Propriétés optiques

Tout d'abord, le spectre d'absorption du dérivé B4 présente lui aussi une bande centrée dans le visible, attribuée aux transitions π-π* des systèmes aromatiques (Figure 47).

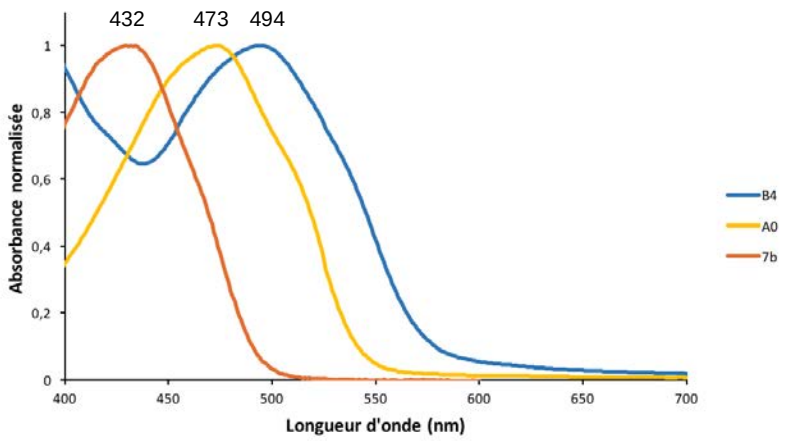


Figure 47. Spectres d'absorption UV-visible des dérivés A0, B4 et 7b enregistrés dans le CH_2Cl_2 à température ambiante (c = 10^{-5} M).

Le complexe B4 présente un maximum d'absorption λ_{max} centré à 494 nm et déplacé vers le rouge comparé aux composés A0 ($\Delta\lambda$ = 21 nm) et 7b ($\Delta\lambda$ = 62 nm) (Tableau 22), indiquant une délocalisation accrue dans le complexe, permise par la formation de la liaison Au-≡-.

	λ_{max}[a] (nm)	λ_{seuil}[a] (nm)	log ϵ	ΔE_{opt}[b] (eV)
B4	494	586	4,58	2,12
A0	473	546	4,59	2,27
7b	432	493	3,98	2,51

Tableau 22. Propriétés optiques des composés A0 et B4 comparées au modèle 7b ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} M) ; [b] Estimation de l'écart HO-BV à partir du seuil d'absorption : $\Delta E_{opt} = 1242{,}37/\lambda_{seuil}$).

3. Propriétés d'émission

Le spectre d'émission du complexe B4 présente un déplacement bathochrome de son maximum d'émission (λ_{em} = 623 nm) comparé à celui du composé A0 (λ_{em} = 593 nm) (Tableau 23 ; Figure 48). Cette émission est insensible à la présence d'oxygène et présente une bande caractéristique du pont –≡–thiophène-phosphole-thiophène–≡– (Figure 33b).

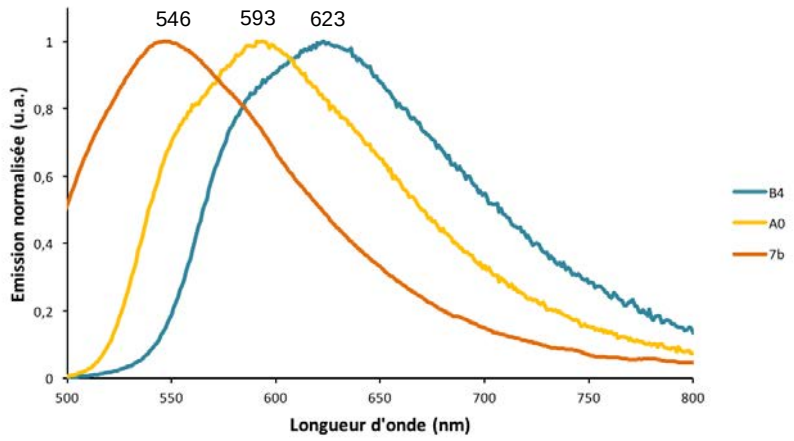


Figure 48. Spectres d'émission des composés A0, B4 et 7b enregistrés dans le CH_2Cl_2 à température ambiante (c = 10^{-5} M ; λ_{exc} = 470 nm).

La double complexation du phosphole B4 au niveau de ses triples liaisons est alors une stratégie efficace pour modifier les propriétés photophysiques du phosphole A0 vers les plus grandes longueurs d'onde.

	λ_{em}[a] (nm)	ϕ[b] (%)
B4	623	-
A0	593	25
7b	547	5
44[c]	495	-

Tableau 23. Propriétés d'émission des composés A0, B4, 7b et 44. ([a] Enregistré dans le CH_2Cl_2 avec c = 10^{-5} M ; [b] Utilisant la fluorescéine comme standard avec erreur ± 15% avec c = 10^{-6} M ; [c] Référence au rapport de DEA de Nolwen Leissen, 2002).

Des études d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation ont été mises en place pour évaluer la contribution de chaque partie de la molécule B4. Lorsque la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est comprise entre 320 et 390 nm, deux bandes d'émission centrées à environ 490 nm (correspondant à l'émission liée au fragment phosphole-Au(I)) et 620 nm (émission globale de la molécule) sont observées ; l'intensité de la bande à plus haute énergie augmentant pendant que l'autre diminue. Le dérivé 44 possédant un maximum d'émission à 495 nm (λ_{exc} = 383 nm), cette bande peut être attribuée au fragment phosphole-Au. Quand la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est supérieure à 400 nm, la bande à 490 nm tend à disparaître et seule la bande d'émission centrée à 623 nm est observée à partir de λ_{exc} = 450 nm.

Cette étude montre qu'il est possible d'intégrer deux émetteurs présentant des couleurs d'émission complémentaires, sans piégeage de l'émission d'un des deux émetteurs. L'utilisation d'un émetteur bleu plus efficace permettrait d'obtenir une émission blanche.

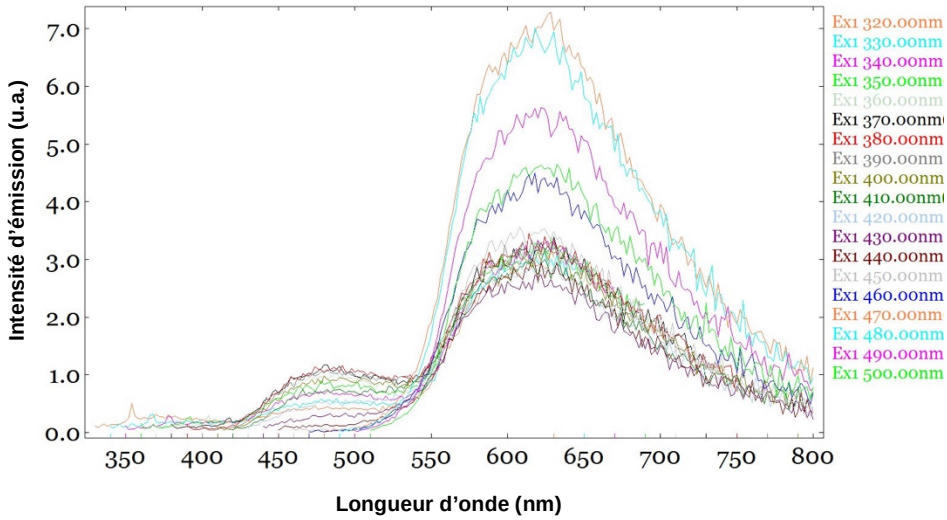


Figure 49. Spectres d'émission du composé B4 à différentes longueurs d'onde d'excitation (320 ≤ λ_{exc} ≤500 nm).

V. Conclusion

Des systèmes π-conjugués B1-4 contenant un cycle phosphole servant de pont entre deux centres métalliques ont été synthétisés. Pour ce faire, les phospholes acétyléniques A7 et A8 ont été développés et utilisés comme briques moléculaires. Des études optiques et électrochimiques ont été mises en place pour comprendre chacun des cas de complexation.

Premièrement, l'unité Cp*(dppe)Fe- a été insérée au niveau des liaisons C≡N du phosphole A7, modifiant surtout les propriétés redox de ce dernier qui est désormais plus facile à oxyder. Cependant, la communication électronique entre les centres Fe(II) est limitée et la stratégie consistant à les intégrer directement au niveau des liaisons C≡C du phosphole A0 est en cours d'études.

Ensuite, le dérivé précurseur A8 a été utilisé pour former les complexes de Pt(II) B3 et B4 phosphorescents, basés sur des ligands terpyridines et un très fort déplacement bathochrome de ses propriétés optiques a été observé. De plus, la présence de longues chaînes hydrophobes au sein du complexe B3 entraînerait la formation d'agrégats en milieu polaire. Les propriétés d'auto-assemblage de ce dérivé B3 sont en cours d'études en présence de solvants de polarités différentes.

Afin de pouvoir coupler leurs propriétés d'émission, un dérivé phosphole-Au(I) 44 a été mis en réaction avec le phosphole précurseur A0 et le complexe B4 basé sur trois unités phospholes a été obtenu. Ce dérivé B4 fluorescent présente des maxima d'absorption et d'émission déplacés vers le rouge. Des études d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation ont permis de mettre en évidence la contribution de chacun des fragments phospholes de ce complexe. Le précurseur A0 étant un émetteur orange, l'utilisation d'émetteurs bleus au niveau de ses liaisons triples terminales pourrait permettre de développer un composé qui émet de la lumière blanche.

Pour finir cette partie sur les complexes de Fe(II), Pt(II) et d'Au(I) basés sur des unités phospholes utilisées comme connecteurs entre les centres métalliques, il a été constaté que le choix du métal était primordial car des propriétés totalement différentes ont été mises en évidence entre les dérivés B1-4. Des études sont en cours pour mieux comprendre les phénomènes régissant la communication électronique entre les métaux. Les briques moléculaires A7 et A8 pourront aussi être utilisées pour former des complexes basés sur d'autres types métaux comme le rhénium ou encore le ruthénium (connus pour leurs propriétés de luminescence).

EXPERIMENTAL PART OF CHAPTER II

General information

All sensitive experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. Dry and distilled solvents were obtained from MB-SPS-800 equipment. 1,7-octadiyne and 4-bromobenzonitrile were obtained from *Alfa Aesar Chem. Co*. CuI was obtained from *Acros Chem. Co*. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, ethynyltrimethylsilane, I_2 and (triisopropylsilyl)acetylene were obtained from *Aldrich Chem. Co*. All compounds were used as received without further purification. The both 1-phenyl-2,5-bis(2-pyridyl)phosphole-AuCl[1] 44, 4-ethynylbenzonitrile[2], Cp*(dppe)Fe-Cl, 1,7-diiodooctadiyne[3] 45 and tetrayne[3] 46 were prepared as described in the literature. Preparative separations were performed by gravity column chromatography on silica gel in air (*Merck* Geduran 60, 0.063-0.200 mm) in 3.5 – 20 cm columns. The ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on *Bruker* AV500, AV400 or AM300 instrument. The ^{1}H and ^{13}C NMR chemical shifts were reported in parts per million (ppm), relative to TMS as an external standard. ^{31}P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4. The high-resolution mass spectra were obtained on a *Varian* MAT 311, *Waters* Q-TOF 2 or *ZabSpec* TOF Micromass instruments at the CRMPO, University of Rennes 1. The elemental analyses were performed by the CRMPO. The UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a *Uvikon* 942 or a *Varian* Cary 500 spectrophotometer and the luminescence spectra were recorded in freshly distilled solvents at room temperature using a PTI spectrofluorimeter (PTI-814 PDS, MD 5020, LPS 220B) with a xenon lamp. The electrochemical studies were carried out under argon using an *Eco Chemie* Autolab PGSTAT 30 potentiostat for cyclic voltammetry with the three electrode configuration: the working electrode was a platinum disk, the reference electrode a saturated calomel electrode (SCE) and the counter-electrode a platinum wire. For the measurements, concentrations of 10^{-3} M samples of the electroactive species were used in freshly distilled and degassed dichloromethane (Lichrosolv, *Merck*) and 0.2 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP, *Fluka*).

Single-crystal data collection was performed using an APEX II Bruker-AXS (Centre de Diffractométrie, University of Rennes 1). The reflections were indexed, Lorentz polarization corrected and integrated using the DENZO program of the KappaCCD software package. The data-merging process was performed using the SCALEPACK program. Structure determinations were performed by direct methods using the SIR97 solving program, which revealed all the non-hydrogen atoms. The SHELXL program (G. M. Sheldrick, SHELX97, Program for the Refinement

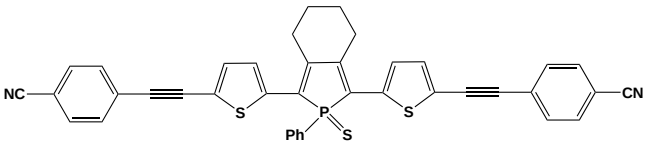
---

[1] Deponte, M. ; Urig, S. ; Arscott, L. D. ; Fritz-Wolf, K. ; Réau, R. ; Herold-Mende, C. ; Koncarevic, S. ; Meyer, M. ; Davioud-Charvet, E. ; Ballou, D. P. ; Williams, Jr. C. H. ; Becker, K., *J. Biol. Chem.*, 2005, 280, 20628.

[2] Gong, X. ; Xie, X. ; Chen, N. ; Zheng, C. ; Zhu, J. ; Chen, R. ; Huang, W. ; Gao, D., *Chin. J. Chem.*, 2015, 33, 967.

[3] Matano, Y. ; Nakashima, M. ; Imahori, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4002.

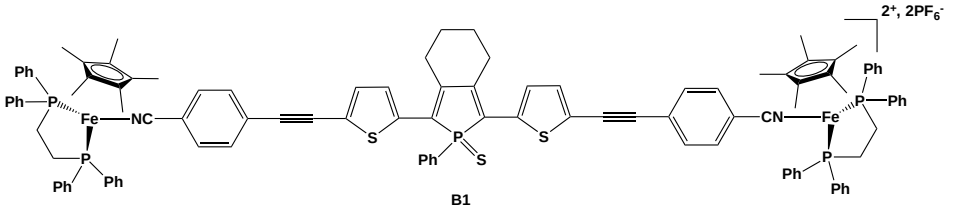
of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997) was used to refine the structures by full-matrix least-squares based on F^2. All of the non-hydrogen atoms were re ned with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were included in idealized positions and re ned with isotropic displacement parameters. Atomic scattering factors for all of the atoms were taken from International Tables for X-Ray Crystallography. Details of the crystal data and structural refinements are provided in this section.



A7

Synthesis of the phosphole A7: The compound A7 was prepared as previously reported for A0-3, with 4-ethynylbenzonitrile as reactant. After purification by column chromatography on silica gel (CH_2Cl_2, R_f = 0.69), a red solid was obtained (112 mg, 54 %).

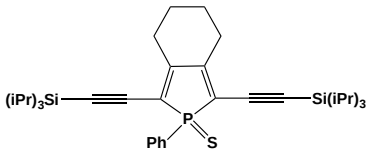
^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.95 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH$_2$*), 2.97 (s, 4H, C=C*CH$_2$*), 7.20 (d, ^3J(H,H) = 4.0 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.36 (d, ^3J(H,H) = 4.0 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.43 – 7.52 (m, 3H, C*H$_{meta\text{-}para}$* phenyl), 7.56 (d, ^3J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, *H$_{ortho}$* benzonitrile), 7.64 (d, ^3J(H,H) = 8.4 Hz, 4H, *H$_{meta}$* benzonitrile), 7.84 (dd, ^3J(H,H) = 14.2, 7.0 Hz, 2H, C*H$_{ortho}$*). ^{13}C{^{1}H} NMR was difficult to record because of the poor solubility of the phosphole A7. ^{31}P {^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 51.7 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 661 $[M+H]^+$; $C_{40}H_{26}N_2PS_3$ calcd 660.09. Elemental analysis (%) calcd for $C_{40}H_{25}N_2PS_3$: C 72.70, H 3.81, N 4.24, S 14.56 ; found: C 69.13, H 4.53, N 3.70, S 12,16.



B1

Synthesis of the Fe(II) complex B1: To a THF/MeOH (1:1) solution (20 mL) containing the Cp*(dppe)Fe-Cl derivative (105 mg, 0.168 mmol), was added potassium hexafluorophosphate salt (36 mg, 0.196 mmol). The brown solution was stirred for 1 hour at room temperature, then the compound A7 (40 mg, 0.061 mmol) was added in a THF solution (4 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting red solution was evaporated under reduced pressure and washed three times with pentane to afford the complex B1 as a dark red solid (75 mg, 67 %).

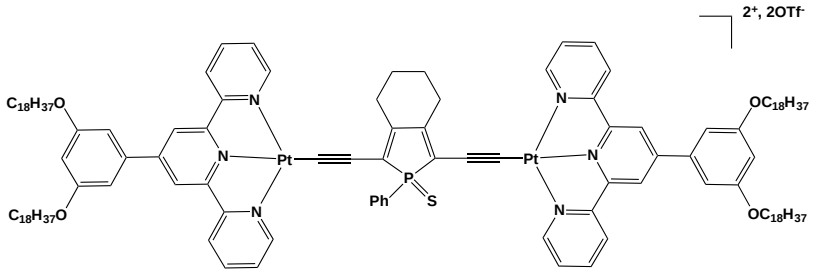
^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.38 (s, 30H, C*H$_3$*-Cp*), 1.94 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH$_2$*), 2.15 – 2.32 (m, 8H, C*H$_2$*-dppe), 2.97 (s, 4H, C=C*CH$_2$*), 6.62 (d, ^3J(H,H) = 5.4 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.22 (d, ^3J(H,H) = 4.2 Hz, 2H, *H3* thienyl), 7.26 – 7.74 (m, 51H, C*H* phenyl), 7.84 – 7.94 (m, 2H, C*H$_{ortho}$*). ^{31}P {^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = - 144.4 (septuplet, PF_6^-), +51.6 (s, *P* phosphole), +88.8 (s, *P* dppe). HR-MS (EI): *m/z* (z =2) found 919.2329 $[M]^{++}$; $C_{112}H_{103}N_2P_5S_3{}^{56}Fe_2$ calcd 919.23297.



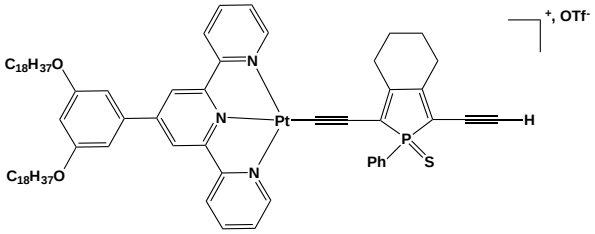
A8

Synthesis of the phosphole A8: To an Et_2O solution (30 mL) containing the tetrayne 46 (1.1 g, 2.42 mmol) and $Ti(OiPr)_4$ (0.790 mL, 2.66 mmol) was added dropwise, at -78°C, *i*-PrMgCl (1.85 M in Et_2O, 2.6 mL, 4.84 mmol). The reaction mixture was stirred for 2 h at -50°C. Then, distilled $PhPCl_2$ (0.400 mL, 2.90 mmol) was added to the solution, the resulting mixture was stirred for 1 h 30 at 0°C and for 18 h at room temperature. The formation of the σ^3-phosphole was confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy (81 MHz ; crude solution, δ : + 27.8 ppm). Elemental sulfur (79 mg, 2.46 mmol) was then added and the pale brown mixture was stirred for 20 h at room temperature. A saturated aqueous NH_4Cl solution was then added, and the mixture was filtered through Celite. The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted three times with EtOAc. The combined organic extracts were evaporated then, the yellow solid was purified by column chromatogaphy on silica gel (heptane/CH_2Cl_2, 60/40, R_f = 0.17) and recrystallized from hot pentane to afford a pale yellow solid A8 (331 mg, 22%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.05 - 1.07 (m, 42H, Si*iPr*$_3$), 1.72 (s, 4H, C=CCH$_2$*CH*$_2$), 2.73 (s, 4H, C=C*CH*$_2$CH$_2$), 7.41 (td, ^3J(H,H) = 7.6, 7.4, 3.2 Hz, 2H, C*H*$_{meta}$ phenyl), 7.52 (td, ^3J(H,H) = 7.2, 7.2, 1.6 Hz, 1H, C*H*$_{para}$ phenyl), 7.81 - 7.86 (m, 2H, C*H*$_{ortho}$ phenyl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.6 (s, *C*-TIPS), 18.8 (s, *C*-TIPS), 22.5 (s, C=CCH$_2$*C*H$_2$), 28.4 (d, ^3J(C,P) = 10.8 Hz, C=C*C*H$_2$), 99.6 (d, *J*(C,P) = 13.2 Hz, TIPS-C≡*C*), 107.2 (d, *J*(C,P) = 6.5 Hz, TIPS-*C*≡C), 120.0 (d, ^1J(C,P) = 89.1 Hz, P*C*=C), 129.0 (d, ^3J(C,P) = 12.8 Hz, *C*$_{ortho}$ phenyl), 129.7 (d, ^1J(C,P) = 80.0 Hz, C$_{ipso}$ phenyl), 131.1 (d, ^2J(C,P) = 11.2 Hz, *C*$_{meta}$ phenyl), 132.6 (s, ^4J(C,P) = 3.1 Hz, *C*$_{para}$ phenyl), 157.0 (d, ^2J(C,P) = 20.5 Hz, PC=*C*). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = + 51.0 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 607.3377 $[M+H]^+$; $C_{36}H_{56}Si_2PS$ calcd 607.33789. Elemental analysis (%) calcd for $C_{36}H_{55}Si_2PS$: C 71.23, H 9.13, S 5.28 ; found: C 70.45, H 9.01, S 5.24.



B2

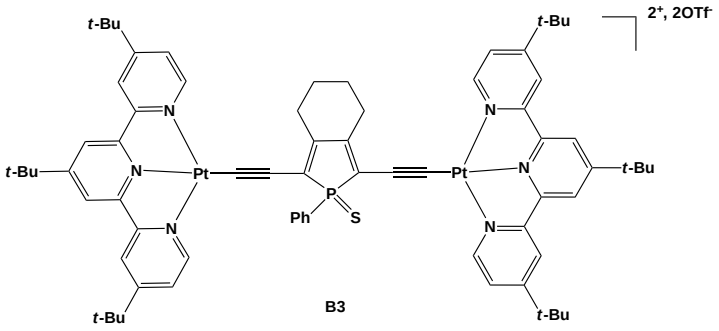


B2'

Synthesis of the Pt(II) complex B2 (and B2'): To a solution of phosphole-based alkynyl ligand (50 mg, 0.08 mmol) and [Pt(R–tpy)Cl](OTf) where R–tpy = 4'-(3,5-bis(octadecyloxy)phenyl)-2,2':6',2"-terpyridine (172 mg, 0.16 mmol) in degassed dichloromethane (30 ml) containing triethylamine (5 ml) and a catalytic amount of CuI was added dropwise tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) (0.1 M, 0.40 mmol) at 0 °C. The solution was stirred overnight at room temperature. After removing the solvent, the reaction mixture was purified by column chromatography on silica gel using chloroform–acetone mixture (10:1 v/v) as eluent, and the compound B2 was obtained as a dark red solid (20 mg, 32 %). The mononuclear platinum(II) complex B2' with the bridging phosphole alkynyl ligand was isolated as a side-product.

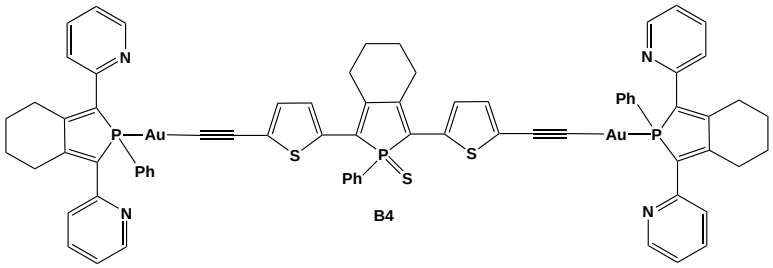
B2 derivative ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-D_6, 350 K): δ = 9.01 (d, ^{3}J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, terpy), 8.87 (s, 4H, terpy), 8.81 (d, ^{3}J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, terpy), 8.60 (d, ^{3}J(H,H) = 10.8 Hz, 4H, terpy), 8.43 (t, ^{3}J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, terpy), 7.89 (m, 1H, phenyl), 7.75 (t, ^{3}J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, terpy), 7.62 (m, 2H, phenyl), 7.54 (m, 2H, phenyl), 7.19 (s, 2H, terpy), 4.01 (t, 8H, –OCH_2–), 2.92 (m, 4H, C=CCH$_2$CH_2), 2.20 (m, 4H, C=CCH_2), 2.83 (m, 4H, –$C_{18}H_{37}$), 1.23 (s, 66H, –$C_{18}H_{37}$). Positive FAB-MS: ion clusters at m/z 1633.5 $[M–OTf]^+$, 742.4 $[M–2OTf]^{2+}$. Elemental analysis (%) calcd for $C_{134}H_{187}F_6N_6O_{10}PPt_2S_3$•$CH_2Cl_2$: C 58.79, H 6.91, N 3.05 ; found: C 58.88, H 7.07, N 2.89.

B2' derivative ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 9.05 (d, ^{3}J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, terpy), 8.76 (s, 2H, terpy), 8.68 (s, 2H, terpy), 7.99 (t, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, terpy), 7.88 (dd, ^{3}J(H,H) = 13.7 Hz, ^{4}J = 7.6 Hz, 2H, –Ph), 7.42 (m, 5H, terpy and –Ph), 7.08 (s, 2H, terpy), 6.45 (s, 1H, terpy), 4.08 (m, 4H, –OCH_2–), 2.73 (m, 4H, C=CCH$_2$CH_2), 2.65 (m, 4H, C=CCH_2), 2.83 (m, 4H, –$C_{18}H_{37}$), 1.23 (s, 66H, –$C_{18}H_{37}$). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = + 51.6 (s). HR-MS (EI): ion clusters at m/z 1334.7 $[M–OTf]^+$.



Synthesis of the Pt(II) complex B3: The compound B3 was prepared as previously reported for B2, with R–tpy = 4'-(*tert*-butyl)-2,2':6',2"-terpyridine and the diffusion of diethyl ether vapor into a CH_2Cl_2 solution of the complex to give B3 as red crystals (152 mg, 60 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.17 (d, ^3J(H,H) = 7.6 Hz, 4H, terpy), 8.45 (s, 4H, terpy), 8.37 (d, ^4J(H,H) = 2.0 Hz, 4H, terpy), 8.12 (dd, 2H, phenyl), 7.54 (m, 7H, terpy and phenyl), 2.92 (m, 4H, C=CCH_2*C*H_2), 2.20 (m, 4H, C=C*C*H_2), 1.57 (s, 18H, *C*H–^{t}Bu), 1.52 (s, 36H, *C*H_3–^{t}Bu). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = +51.4. Positive FAB-MS: ion clusters at m/z 1633.5 $[M–OTf]^+$, 742.4 $[M–2OTf]^{2+}$. Elemental analysis (%) calcd for $C_{74}H_{83}F_6N_6O_6PPt_2S_3$•2.5($CH_2Cl_2$): C 46.03, H 4.44, N 4.21; found: C 45.87, H 4.47, N 4.17.

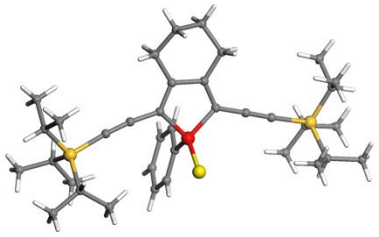


Synthesis of the Au(I) complex B4: To a CH_2Cl_2 solution (20 mL) containing the phosphole A0 (40 mg, 0.067 mmol) and the phosphole-AuCl 44 (90 mg, 0.150 mmol), was slowly added a tetra-butylammonium fluoride solution (1.0 M in THF, 0.160 mL) at 0°C. The reaction mixture was stirred for one hour at 40°C, then for 30 minutes at room temperature. The resulting dark red suspension was washed with water, dried under $MgSO_4$ and evaporated under reduced pressure. After precipitation with pentane, the coumpond B4 was isolated as a dark red solid (26 mg, 25 %).

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.89 (m, 12H, C=CCH_2*C*H_2 for the three phospholes), 2.92 (s, 4H, C=C*C*H_2 phosphole central), 3.12 (d, *J*(H,H) = 19.2 Hz, 4H, C=C*C*H_2 phosphole-Au), 3.32 (d, *J*(H,H) = 19.0 Hz, 4H, C=C*C*H_2 phosphole-Au), 6.89 (d, ^3J(H,H) = 4.1 Hz, 2H, *H4* thienyl), 7.12 – 7.17 (m, 4H, *H5* pyridyl), 7.19 (d, ^3J(H,H) = 4.1 Hz, *H3* thienyl), 7.26 – 7.38 (td, *J*(H,H) = 6.4 Hz, 6H, $H_{meta\text{-}para}$ phenyl phosphole-Au), 7.42 – 7.56 (m, 3H, $H_{meta\text{-}para}$ phenyl phosphole central), 7.65 – 7.81 (m, 12H, *H4* pyridyl, *H3* pyridyl, H_{ortho} phenyl phosphole-Au), 7.83 – 7.94 (m, 2H, H_{ortho} phenyl phosphole central), 8.57 (d, J(H,H) = 4.8 Hz, 4H, *H6* pyridyl). ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 22.4 (d, ^{4}J(P,C) = 3.9 Hz, C=CCH_2*C*H_2 for the three phospholes), 29.2 (d, ^3J(P,C) = 13.1 Hz, C=C*C*H_2 phosphole central), 29.9 (d, ^3J(P,C) = 8.6 Hz, C=C*C*H_2 phosphole-Au), 122.0 (s,

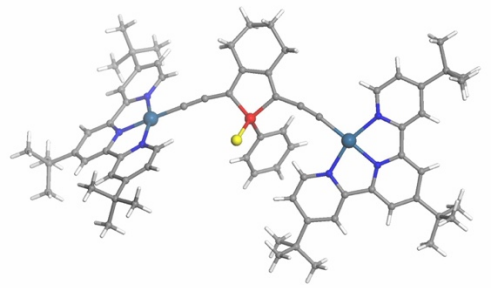
C5 pyridyl), 123.7 (d, ^{3}J(P,C) = 6.2 Hz, *C3* pyridyl), 127.4 (d, ^{4}J(P,C) = 6.2 Hz, *C3* thienyl), 128.7 (d, ^{3}J(P,C) = 12.2 Hz, C_{meta} phenyl), 128.9 (s), 130.5 (s), 130.6 (s), 131.2 (s), 132.0 (s), 134.0 (d, *J*(P,C) = 13.8 Hz), 136.2 (s), 149.3 (s, *C6* pyridyl), 152.5 (d, ^{2}J(P,C) = 14.4 Hz, PC=*C* phosphole central), 153.1 (d, ^{2}J(P,C) = 13.8 Hz, PC=*C* phosphole-Au). $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ + 51.8 (s). HR-MS (EI): *m/z* found 603.1252 $[M+H]^+$; $C_{32}H_{36}Si_2PS_3$ calcd 603.12499. Elemental analysis (%) calcd for $C_{32}H_{35}Si_2PS_3$: C 63.74, H 5.85, S 15.95 ; found: C 63.86, H 5.85, S 15.51.

Table 9. Crystal data and structure refinement for phosphole A8.



	A8
Molecular formula	$C_{36}H_{55}Si_2PS$
Molecular weight	607.01
a (Å)	9.0261(6)
b (Å)	12.1773(11)
c (Å)	34.717(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å^3)	3815.9(5)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.057
Crystal system	Orthorhombique
Space group	*P*2$_1$2$_1$2$_1$
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.2*0.15*0.10
μ (mm^{-1})	0.211
F (000)	1320
θ limit (°)	1.77 - 26.38
Index ranges *hkl*	$-9 \le h \le 11$
	$-15 \le k \le 10$
	$-43 \le l \le 29$
Reflections collected	16209
Independant reflections	7764
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	5458
Data / restraints / parameters	7764 / 0 / 362
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	*R*1= 0.0611
	*wR*2= 0.1171
R indices (all data)	*R*1= 0.0980
	*wR*2= 0.1379
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.323 and -0.285

Table 10. Crystal data and structure refinement for complex B3.



	B3
Molecular formula	$C_{72}H_{83}N_6PPt_2S$
Molecular weight	1485.65
a (Å)	13.7722(6)
b (Å)	39.9563(16)
c (Å)	17.7098(7)
α (°)	90
β (°)	97.536(3)
γ (°)	90
V (Å^3)	9661.3(7)
Z	2
*D*c (g.cm^{-3})	1.021
Crystal system	Monoclinique
Space group	*P*21/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073
Crystal size (mm)	0.18*0.05*0.04
μ (mm^{-1})	2.962
F (000)	2976
θ limit (°)	1.02 – 27.50
Index ranges *hkl*	-16 ≤ *h* ≤ 17
	-45 ≤ *k* ≤ 51
	-22 ≤ *l* ≤ 14
Reflections collected	44633
Independant reflections	21914
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	9727
Data / restraints / parameters	21914 / 0 / 717
Goodness-of-fit on F^2	0.893
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0780
	*wR*2= 0.2031
R indices (all data)	*R*1= 0.1478
	*wR*2= 0.2237
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.616 and -2.872

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Reviews : (a) Nast, R., *Coord. Chem. Rev.*, 1982, 47, 89. (b) Long, N. J. ; Williams, C. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 2586-2617.

[2] (a) Long, N. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34, 21. (b) Marder, S. R., dans *Inorganic Materials* Eds. : Bruce, D. W., O'Hare, D. ; Wiley, Chichester, 1996, p. 121. (c) Barlow, S. ; O'Hare, D., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 637. (d) Witthal, I. R. ; McDonagh, A. M. ; Humphrey, M. G., *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, 42, 291.

[3] (a) Younus, M. ; Kohler, A. ; Cron, S. ; Chawdhury, N. ; Al-Madani, M. R. A. ; Khan, M. S. ; Long, N. J. ; Friend, R. H. ; Raithby, P. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 3036. (b) Lewis, J. ; Khan, M. S. ; Kakkar, A. K. ; Johnson, B. F. G. ; Marder, T. B. ; Fyfe, H. B. ; Wittmann, F. ; Friend, R. H. ; Day, A. E., *J. Organomet. Chem.*, 1992, 425, 165. (c) Chawdhury, N. ; Kholer, A. ; Friend, R. H. ; Younus, M. ; Long, N. J. ; Raithby, P. R. ; Lewis, J., *Macromolecules*, 1998, 31, 722. (d) Yam, V. W.-W. ; Lo, K. K. W. ; Wong, K. M. C., *J. Organomet. Chem.*, 1999, 578, 3. (e) Yam, V. W.-W., *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 555. (f) Irwin, M. J. ; Vittal, J. J. ; Puddephatt, R. J., *Organometallics*, 1997, 16, 3541.

[4] Paul, F. ; Lapinte, C., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180, 431.

[5] Bruce, D. W., dans *Inorganic Materials* Eds. : Bruce, D. W. ; O'Hare, D. ; Wiley, Chichester, 1996, 429.

[6] (a) Jaouen, G. ; Marinetti, A. ; Mentzen, B. ; Muin, R. ; Saillard, S.-Y. ; Sayer, B. G. ; McGlinchey, M. J., *Organometallics*, 1982, 1, 753. (b) Chiang, S. J. ; Chi, Y. ; Su, P. C. ; Peng, S. M. ; Lee, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 11181. (c) Wiedmann, T. ; Weinrich, V. ; Wagner, B. ; Robl, C. ; Beck, W., *Chem. Ber.*, 1991, 124, 1363. (d) Bruce, M. I. ; Koutsantonis, G. A. ; Tiekink, E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, 1991, 407, 391. (e) Low, P. J. ; Udachin, K. A. ; Enright, G. D. ; Carty, A. J., *J. Organomet. Chem.*, 1999, 578, 103. (f) Low, P.J. ; Bruce, M. I., *Adv. Organomet. Chem.*, 2002, 48, 71.

[7] Lotz, S. ; Van Rooyen, P. H. ; Meyer, R., *Adv. Organomet. Chem.*, 1995, 37, 219.

[8] (a) Bruce, M. I., *Chem. Rev.*, 1991, 91, 197. (b) Werner, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, 29, 1077. (c) Touchard, D. ; Dixneuf, P. H., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180, 409. (d) Bruce, M. I., *Chem. Rev.*, 1998, 99, 2797.

[9] (a) Lang, H. ; Weinmann, M., *Synlett*, 1996, 1. (b) Choukroun, R. ; Cassoux, P., *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 494. (c) Rosenthal, U. ; Pellny, P.-M. ; Kircbauer, F. G. ; Burlakov, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 119.

[10] (a) Storhoff, B. N. ; Lewis, H. C., *Coord. Chem. Rev.*, 1977, 23, 1. (b) Endres, H. I. P. dans *Comprehensive Coordination Chemistry* ; Wilkinson, G. ; Gillard, J. A., Eds. ; Pergamon : Oxford, U.K., 1987 ; Vol. 2, p. 261. (c) Michelin, R. A. ; Mozzon, M. ; Bertani, R., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 147, 299. (d) Cotton, F. A. ; Wilkinson, G. ; Murillo, C. A. ; Bochmann, M. ; Storhoff, B. N. ; Lewis, H. C., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed. ; Wiley : New-York, 1999.

[11] (a) Ashby, G. S. ; Bruce, M. I. ; Tomkins, B. I. ; Wallis, R. C., *Aust. J. Chem.*, 1979, 32, 1003. (b) Le Narvor, N. ; Lapinte, C., *Organometallics*, 1995, 14, 634. (c) Weyland, T. ; Lapinte, C. ; Frapper, G. ; Calhorda, M. J. ; Halet, J.-F. ; Toupet, L., *Organometallics*, 1997, 16, 2024. (d) Paul, F. ; Lapinte, C., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 178-180, 431. (e) Whittall, I. R. ; McDonagh, A. M. ; Humphrey, M. G., *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, 42, 291. (f) Weyland, T. ; Costuas, K. ; Mari, A. ; Halet, J.-F. ; Lapinte, C., *Organometallics*, 1998, 17, 5569. (g) Wittall, I. R. ; Mc Donagh, A. M. ; Humphrey, M. G., *Adv. Organomet. Chem.*, 1999, 43, 349. (h) Weyland, T. ; Costuas, K. ; Halet, J.-F. ; Lapinte, C., *Organometallics*, 2000, 19, 4228. (i) Bruce, M. I. ; Buntine, M. A. ; Costuas, K. ; Ellis, B. G. ; Halet, J.-F. ; Low, P. J. ; Skelton, B. W. ; White, A. H., *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 3308. (j) Paul, F. ; Da Costa, G. ; Bondon, A. ; Gauthier, N. ; Sinbandhit, S. ; Toupet, L. ; Costuas, K. ; Halet, J.-F. ; Lapinte, C., *Organometallics*, 2007, 26, 874. (k) Paul, F. ; Bondon, A. ; Da Costa, G. ; Malvoti, F. ; Sinbandhit, S. ; Cador, O. ; Costuas, K. ; Toupet, L. ; Boillot, M.-A., *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 10608.

[12] (a) Ornelas, C. ; Ruiz, J. ; Rodrigues, J. ; Astruc, D., *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 4421. (b) Bonniard, L. ; Kahlal, S. ; Diallo, A. K. ; Ornelas, C. ; Roisnel, T. ; Manca, G. ; Rodrigues, J. ; Ruiz, J. ; Astruc, D. ; Saillard, J.-Y., *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 114.

[13] Kaim, W. ; Fiedler, J., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 3373.

[14] (a) Kishimura, A. ; Yamashita, T. ; Yamaguchi, K. ; Aida, T., *Nat. Mater.*, 2005, 4, 546. (b) Kishimura, A. ; Yamashita, T. ; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 179. (c) Zhang, W. ; Jin, W. ; Fukushima, T. ; Ishii, N. ; Aida, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4747. (d) Golubkov, G. ; Weissman, H. ; Shirman, E. ; Wolf, S. G. ; Pinkas, I. ; Rybtchinski, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 926. (e) Charvet, R. ; Yamamoto, Y. ; Sasaki, T. ; Kim, J. ; Kato, K. ; Takata, M. ; Saeki, A. ; Seki, S. ; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2524. (f) Yamagishi, H. ; Fukino, T. ; Hashizume, D. ; Mori, T. ; Inoue, Y. ; Hikima, T. ; Takata, M. ; Aida T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 7628.

[15] (a) Tam, A. Y.-Y. ; Wong, K. M.-C. ; Wang, G. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Commun.*, 2007, 20, 2028. (b) Camerel, F. ; Ziessel, R. ; Donnio, B. ; Bourgogne, C. ; Guillon, D. ; Schmutz, M. ; Iacovita, C. ; Bucher, J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 2659. (c) Kozhevnikov, V. N. ; Donnio, B. ; Bruce, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 6286. (d) Lu, W. ; Chen, Y. ; Roy, V. A. L. ; Chui, S. S.-Y. ; Che, C.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7621. (e) Yam, V. W.-W. ; Chan, K. H.-Y. ; Wong, K. M.-C. ; Chu, B. W.-K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6169. (f) Leung, S. Y.-L. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *PNAS*, 2016, 113, 2845. (g) Tam, A. Y.-Y. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 4775. (h) Po, C. ; Tam, A. Y.-Y. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 12136. (i) Lu, W. ; Chui, S. S.-Y. ; Ng, K.-M. ; Che, C.-M., *Angew. Chem Int. Ed.*, 2008, 47, 4568. (j) Au-Yeung, H.-L. ; Leung, S. Y.-L. ; Tam, A. Y.-Y. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 17910. (k) Che, C.-M. ; Chow, C. F. ; Yuen, M. Y. ; Roy, V. A. L. ; Lu, W. ; Chen, Y. ; Chui, S. S. Y. ; Zhu, N., *Chem. Sci.*, 2011, 2, 216. (l) Po, C. ; Tam, A. Y.-Y. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Sci.*, 2014, 5, 2688. (m) Strassert, C. A. ; Chien, C. H. ; Lopez, M. D. G. ; Kourkoulos, D. ; Hertel, D. ; Meerholz, K. ; De Cola, L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 946. (n) Leung, F. C.-M. ; Leung, S. Y.-L. ; Chung, C. Y.-S. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2989.

[16] (a) Au, V. K.-M. ; Zhu, N. ; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 558. (b) Xiao, W.-L. ; Kwong, X.-S. ; Guan, X. ; Yang, C. ; Lu, W. ; Che, C.-M., *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 9457. (c) Yim, K.-C. ; Lam, E. S.-H. ; Wong, K. M.-C. ; Au, V. K.-M. ; Ko, C.-C. ; Lam, W. H. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 9930. (d) Hong, E. Y.-H. ; Wong, H.-L. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13272. (e) Chan, A. K.-W. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 6920. (f) Chan, A. K.-W. ; Wu, D. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 3685.

[17] Yam, V. W.-W. ; Au, V. K.-M. ; Leung, S. Y.-L., *Chem. Rev.*, 2015, 115, 7589–7728.

[18] (a) Baumgartner, T. ; Reáu, R., *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4681. (b) Baumgartner, T., *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, 1613. (c) Jäkle, F., *Chem. Rev.*, 2010, 110, 3985–4022.

[19] (a) Hissler, M. ; Dyer, P. W. ; Reáu, R., *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 244, 1. (b) Fadhel, O. ; Gras, M. ; Lemaite, N. ; Deborde, V. ; Hissler, M. ; Geffroy, B. ; Réau, R., *Adv. Mater.*, 2009, 21, 1261. (c) Joly, D. ; Tondelier, D. ; Deborde, V. ; Geffroy, B. ; Hissler M.; Réau, R., *New J. Chem.*, 2010, 34, 1603. (d) Joly, D. ; Bouit, P.-A. ; Hissler, M., *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 3686. (e) Duffy, M. P. ; Delaunay, W. ; Bouit, P.-A. ; Hissler, M., *Chem. Soc. Rev.*, 2016, in press DOI: 10.1039/C6CS00257A.

[20] (a) Chan, J. C.-H. ; Lam, W. H. ; Wong, H.-L. ; Wong, W.-T. ; Yam V. W.-W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 11504. (b) Gong, P. ; Ye, K. ; Sun, J. ; Chen, P. ; Xue, P. ; Yang, H. ; Lu, R., *RSC Adv.*, 2015, 5, 94990.

[21] (a) Ren, Y. ; Kan, W. H. ; Henderson, M. A. ; Bomben, P. G. ; Berlinguette, C. P. ; Thangadurai, V. ; Baumgartner, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 17014. (b) Ren, Y. ; Kan, W. H. ; Thangadurai, V. ; Baumgartner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3964. (c) Bouit, P.-A. ; Escande, A. ; Szűcs, R. ; Szieberth, D. ; Lescop, C. ; Nyulászi, L. ; Hissler, M. ; Réau R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 6524. (d) He, X. ; Lin, J.-B. ; Kan, W. H. ; Dong, P. ; Trudel, S. ; Baumgartner, T., *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 897.

[22] Yam, V. W.-W. ; Wong, K. M.-C. ; Zhu, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6506.

[23] (a) Yam, V. W.-W. ; Wong, K. M.-C. ; Zhu, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6506. (b) Yu, C. ; Wong, K. M.-C. ; Chan, K. H.-Y. ; Yam, V. W.-W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 791. (c) Leung, S. Y.-L. ; Tam, A. Y.-Y. ; Tao, C.-H. ; Chow, H. S. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 1047. (d) Leung, S. Y.-L. ; Lam, W. H. ; Yam, V. W.-W., *PNAS*, 2013, 110, 7986. (e) Leung, S. Y.-L. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Sci.*, 2013, 4, 4228. (f) Tanaka, Y. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Sci.*, 2012, 3, 1185. (g) Tanaka, Y. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 390. (h) Tanaka, Y. ; Wong, K. M.-C. ; Yam, V. W.-W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 14117.

[24] (a) Yam, V. W. W. ; Cheng, E. C. C., *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11579. (b) Johnson, A. ; Laguna, A. ; Concepcion Gimeno, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12812. (c) Lopez de Luzuriaga, J. M. dans *Modern Supramolecular Gold Chemistry : Gold-Metal Interactions and Applications* (Ed. : Laguna, A.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008, p. 347-401. (d) Lima, J. C. ; Rodríguez, L., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5442.

[25] (a) Irwin, M. J. ; Vittal, J. J ; Puddephatt, R. J., *Organometallics*, 1997, 16, 3541. (b) Cheung, K.-L. ; Yip, S.-K. ; Yam, V. W. W., *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 4451. (c) Yam, V. W. W., Wong, K. M.-C., *Top Curr. Chem.*, 2005, 257, 1.

[26] El Sayed Moussa, M. ; Chen, H. ; Wang, Z. ; Srebro-Hooper, M. ; Vanthuyne, N. ; Chevance, S. ; Roussel, C. ; Gareth Williams, J. A. ; Autschbach, J. ; Réau, R. ; Duan, Z. ; Lescop, C. ; Crassous, J., *Chem. – Eur. J.*, 2016, 22, 6075.

[27] Hong, E. Y.-H. ; Poon, C.-T. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 6368.

[28] (a) Au, V. K.-M. ; Wu, D. ; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 4654. (b) Poon, C.-T. ; Wu, D. ; Yam, V. W.-W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 3647.

[29] Miesel, D. ; Hildebrandt, A. ; Korb, M. ; Lang, H., *J. Organomet. Chem.*, 2016, 803, 104.

[30] (a) Hay, C. ; Hissler, M. ; Fishmeister, C. ; Rault-Berthelot, J. ; Toupet, L. ; Nyulászi, L. ; Réau, R., *Chem. – Eur. J.*, 2001, 7, 4222. (b) Deponte, M. ; Urig, S. ; Arscott, L. D. ; Fritz-Wolf, K. ; Réau, R. ; Herold-Mende, C. ; Koncarevic, S. ; Meyer, M. ; Davioud-Charvet, E. ; Ballou, D. P. ; Williams, Jr. C. H. ; Becker, K., *J. Biol. Chem.*, 2005, 280, 20628.

PARTIE II

Les Complexes de cuivre(I) émissifs

I. Introduction

L'auto-organisation spontanée de la matière a toujours été un concept très fascinant.[1] L'attribution du prix Nobel à Lehn,[2] Cram[3] et Pedersen[4] en 1987 pour leurs travaux en chimie supramoléculaire a stimulé le développement des études dans ce domaine. La plupart des processus d'auto-assemblage observés sont guidés par diverses interactions non covalentes comme les liaisons hydrogène, l'empilement π-π, les interactions électrostatiques, de type donneur-accepteur ou encore hydrophile-hydrophobe.[5] Les travaux de Fujita,[6] Raymond,[7] Stang,[8] Nitschke,[9] Lehn,[2,10] Saalfrank,[11] Ward,[12] Lindoy,[13] Stoddart[14] et beaucoup d'autres[15] ont démontré avec succès la façon dont les complexes métalliques peuvent s'assembler pour former différentes structures et architectures supramoléculaires.

Au fil des années, un intérêt marqué a alors été porté afin d'élaborer de nouveaux assemblages supramoléculaires basés en particulier sur des métaux de transition d^8 ou d^{10}, en raison des propriétés de luminescence généralement observées pour de tels édifices.[16] La diversité des modes de coordination autorisant des géométries plans carrés des complexes métalliques d^8 aux géométries linéaires ou trigonales plan des systèmes basés sur des métaux d^{10}, permet d'obtenir des architectures riches et variées. Dans la plupart des cas, l'auto-assemblage de molécules implique des interactions inter- et/ou intramoléculaires et intermétalliques, en plus des interactions non covalentes citées ci-dessus. En manipulant judicieusement l'équilibre délicat entre la nature des centres métalliques, des ligands et des modes de coordination, il est possible de contrôler, concevoir et synthétiser des complexes possédant des propriétés de luminescence.

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser aux complexes de cuivre(I) car, des exemples récemment décrits suggèrent leur fort potentiel en tant que matériaux émissifs.
Ce chapitre introductif décrit l'historique des principales classes de dérivés basés sur l'ion Cu(I) et la découverte de leurs différentes propriétés durant ces quarante dernières années.

II. Historique des complexes de cuivre (I) émissifs de type $[Cu_4I_4L_4]$

Le complexe $[Cu_4I_4(py)_4]$: pionnier d'une famille de complexes $[Cu_4I_4]$ de type cubane

Dans la littérature, la principale classe de complexes de cuivre (I) luminescents sont principalement des dérivés de type cluster tétranucléaire $[Cu_4X_4L_4]$, ayant une structure cubane (X = halogénure ; L = ligand ; Figure 50).[1] Les plus connus utilisent l'ion iodure (I^-) comme halogénure et seule cette classe de clusters $[Cu_4I_4L_4]$ sera commentée dans ce chapitre.

Le premier complexe décrit de ce type à présenter des propriétés d'émission, sous excitation UV à l'état solide, est le complexe $[Cu_4I_4(py)_4]$ (py = pyridine), décrit par Hardt *et al.* en 1972.[17] Ainsi, ce complexe de Cu(I) émet une lumière perçue par l'œil comme jaune (λ_{em} = 580 nm) sous irradiation UV, à température ambiante et bleu-violet quand il est refroidi dans de l'azote liquide (λ_{em} = 438 nm et 619 nm) ; révélant une propriété originale de thermochromisme en luminescence (Figure 51b).

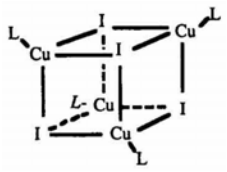


Figure 50. Structure générale des complexes $[Cu_4I_4L_4]$ de type cubane.

Ce phénomène de thermochromisme en luminescence est le changement de la couleur d'émission d'un composé en fonction de la température.[18] Ici, il provient de deux bandes d'émission d'énergies différentes généralement notées HE (pour *high energy* : haute énergie) et LE (pour *low energy* : basse énergie), dont les intensités relatives varient en fonction de la température. Il a aussi été observé un changement de l'intensité de ces deux bandes à 77 K en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Figure 51b).

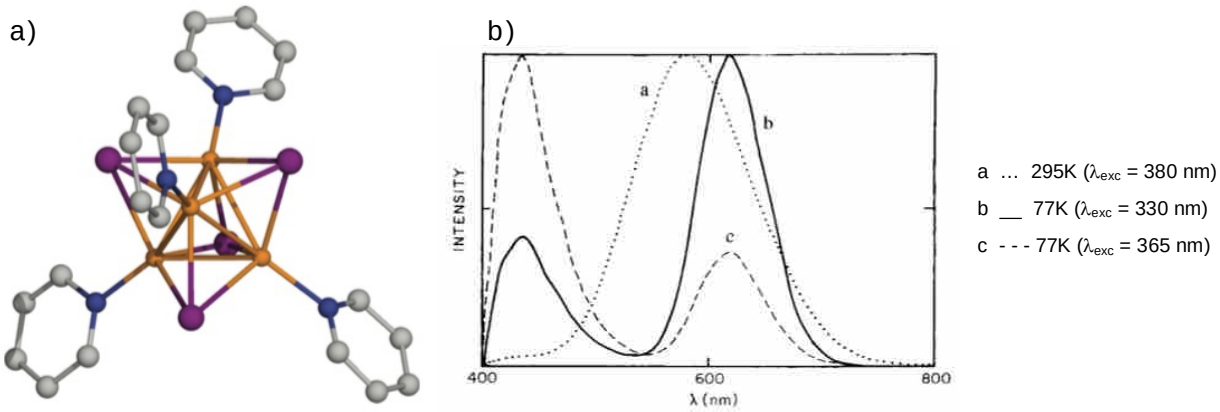


Figure 51. Dérivé $[Cu_4I_4(py)_4]$: a) Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux[18] ; b) Spectres d'émission à l'état solide à 295 K et 77 K.

En 1978, Oelkrug *et al.* ont conclu que les propriétés d'émission de ces complexes de Cu(I) de type cubane impliquaient bien deux états excités : une bande d'émission HE prédominante à basse

température et une bande LE majoritaire à plus haute température.[19] Holt *et al.* ont ensuite démontré que les interactions intermétalliques semblaient jouer un rôle important vis à vis de l'émission des composés car la bande d'émission LE n'était présente que lorsque la distance intermétallique observée au sein de la structure cubane était inférieure à 2,8 Å[20] (par exemple, pour $[Cu_4I_4(py)_4]$: d(Cu-Cu) = 2,69 Å inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals[21] du Cu(I)).[22] Cependant, ce n'est qu'au début des années 1990 que Ford *et al.* vont réaliser des études d'émission plus approfondies de ce composé pour essayer de mieux comprendre son comportement en terme de luminescence.[23] A 293 K, le complexe $[Cu_4I_4(py)_4]$ se révèle être émissif en solution dans le toluène avec une intense bande d'émission LE (λ_{em} = 690 nm, avec un temps de vie τ_{LE} = 11,1 µs) et une très faible bande d'émission HE (λ_{em} = 480 nm, τ_{HE} = 0,45 µs). Puis, en comparant différents spectres d'émission de clusters de $[Cu_4I_4L_4]$ (L = pyridine, 4-*tert*-butylpyridine, 4-benzylpyridine, pyridine-d_5, 4-phénylpyridine, 3-chloropyridine, pipéridine), il a été montré que la bande d'émission HE n'était observée que pour les complexes dont les ligands amines sont aromatiques.[24] De plus, la sensibilité de cette bande d'émission HE par rapport aux solvants et à la nature des ligands pyridines, suggère le fait qu'elle soit associée à un état excité de transfert de charges provenant des orbitales centrées sur le métal vers celles associées au ligand (soit MLCT pour *metal to ligand charge transfert*) [Cu → π*(L)] ou de transferts de charges entre les orbitales centrées sur l'halogène vers celles associées au ligand (soit XLCT pour *halogen to ligand charge transfert*) [I^- → π*(L)].[24] En 2006, des calculs théoriques ont par la suite démontré que cette bande HE provenait bien d'un état excité XLCT.[25] Concernant la bande à basse énergie LE, elle est assimilée à une émission issue de la combinaison d'un transfert de charges de l'halogène vers le métal XMCT (*halogen to metal charge transfert*) et d'un état excité centré sur le cluster CC (*cluster centered*) [impliquant des transitions d → s, p], totalement indépendant de la nature du ligand.

Les propriétés d'émission de ces clusters de $[Cu_4I_4]$ les rendent très attractifs pour des applications en optoélectronique ; de ce fait, de nombreux dérivés analogues possédant différents types de ligands ont été développés.

Vers de nouveaux dérivés $[Cu_4I_4L_4]$ à ligands phosphines

Depuis les années 1970 - 1980, des complexes de $[Cu_4I_4L_4]$ ayant comme ligands L des dérivés phosphines ont été synthétisés et caractérisés notamment par diffraction des rayons X sur monocristaux. On peut citer des exemples de ligands tels que L = PEt_3,[26] $P(NMe_2)_3$,[27] PPh_2Me,[28] PPh_2Fc (Fc = ferrocényl),[29] $P(chept)_3$ (chept = cyclohepta-2,4,6-triényl),[30] $P(pTol)_3$ (Tol = p-tolyl),[31] $PPh_2(CyHexyl)$[32] et $P(ddppd)_3$[33] (ddppd = µ$_2$-3,8-dioxo-1,10-bis(diphénylphosphino)-4,7-diazadécane-P,P'). Cependant, très peu d'études photophysiques ont été menées lors de ces travaux. La structure cristalline du complexe $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ (Figure 52a), proche de celle des complexes correspondants avec L = dérivés amines (système monoclinique - forme cubane - géométrie quasi-tétraédrique), suggère qu'il pourrait présenter des propriétés d'émission similaires, avec notamment du thermochromisme (Figure 52b).[34] En 2008, ce phénomène a été observé pour la première fois chez des complexes $[Cu_4I_4L_4]$ basés sur des ligands phosphines, lors

d'une étude sur des films sol-gel à base de silice.[35] La luminescence observée pour les clusters thermochromes en émission de type $[Cu_4I_4L_4]$ (L = P^nBu_3, PPh_3 et $PPh_2(CH_2CH{=}CH_2)$) a alors été attribuée, par analogie avec le dérivé $[Cu_4I_4(py)_4]$, aux deux bandes LE (XMCT / d → s, p) et HE (XLCT) ; tandis que la luminescence du complexe $[Cu_4I_4(dmpp)_4]$ (dmpp = 1-phényl-3,4-diméthylphosphole) a été attribuée à une transition MLCT.

Cependant, aucune étude théorique basée sur des calculs n'avait été réalisée pour cette série de clusters, afin d'établir clairement l'origine de ces phénomènes de luminescence.

En 2011, les premiers calculs théoriques sur ce type de clusters thermochromes (Figure 52c) arborant des ligands phosphines (L = PPh_3, $Pcpent_3$ = tricyclopentylphosphine et PPh_2Pr = diphénylpropylphosphine) ont été décrits dans la littérature.[34]

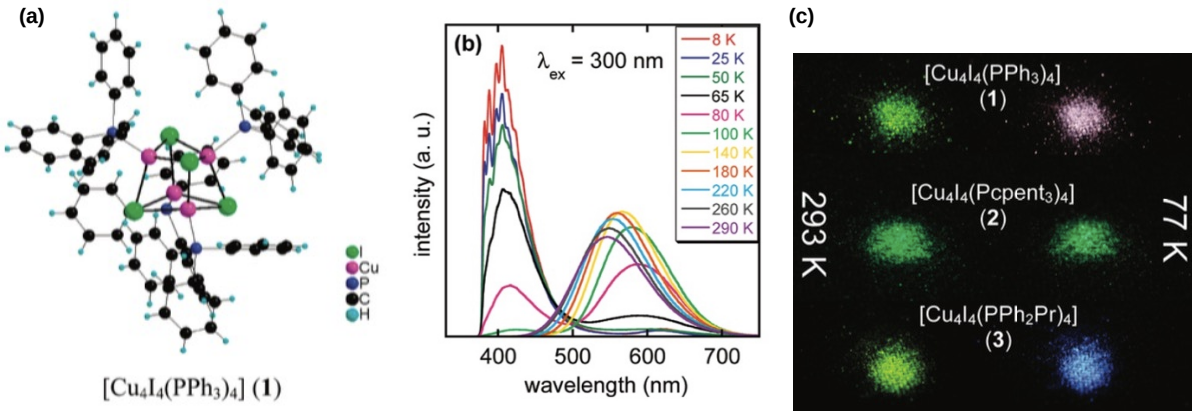


Figure 52. Cluster $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$: a) Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux ; b) Spectre d'émission à l'état solide de 290 K à 8 K (λ_{exc} = 300 nm) ; c) Photographie illustrant le thermochromisme des dérivés $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$, $[Cu_4I_4(Pcpent_3)_4]$, $[Cu_4I_4(PPh_2Pr)_4]$.[34]

Perruchas *et al.* ont alors démontré que pour les ligands portant des groupements aromatiques, la bande d'émission LE est essentiellement associée à des transitions centrées sur le cluster (des orbitales 3d → 4s, 4p) et correspond à la transition de l'état excité triplet de plus basse énergie T_1 vers son état fondamental S_0 (notée transition $T_1 \rightarrow S_0$). La bande d'émission HE qui apparaît à basse température est, elle, associée à une combinaison de transferts de charges entre une orbitale moléculaire centrée sur l'ion I^- et le Cu(I) vers celle associée au ligand, provenant d'une transition $T_2 \rightarrow S_0$ (T_2 correspondant au second état excité triplet de plus basse énergie). De plus, le spectre d'excitation de ces complexes ne change pas d'allure en fonction de la température, et une faible barrière énergétique existe entre les niveaux T_1 et T_2 ; ce qui entraîne un fort couplage de ces deux états excités. Le phénomène de thermochromisme de ces complexes $[Cu_4I_4L_4]$ (L = dérivés phosphines) provient alors d'un équilibre thermique entre les deux états excités émissifs T_1 (CC) et T_2 (XLCT / MLCT), en compétition à basse température. Cependant, le rôle des distances intermétalliques Cu-Cu sur les propriétés d'émission reste encore énigmatique. Les études précédentes sur les clusters de $[Cu_4I_4]$ basés sur des ligands de type pyridine avaient conclu qu'une courte distance intermétallique Cu-Cu était nécessaire pour observer un phénomène de

thermochromisme chez ces composés. En revanche, cette théorie est discutable en prenant l'exemple du complexe thermochrome $[Cu_4I_4(PPh_2Pr)_4]$ dont la distance Cu-Cu a une valeur moyenne de 3,14(8) Å (> 2,8 Å).[34]

Les ligands phosphines apportent donc de nouvelles perspectives en terme d'élaboration de nouveaux dérivés émissifs basés sur le cœur $[Cu_4I_4]$ et, des complexes basés sur cette classe de ligands se sont avérés être aussi des émetteurs mécanochromes et vapochromes en luminescence.

Développement de nouveaux complexes $[Cu_4I_4]$ à ligands phosphines mécanochromes et vapochromes en émission

Les composés luminescents mécanochromes exhibent un changement de leur couleur d'émission quand une action mécanique (pression, trituration) leur est appliquée[36] ; ce sont alors des candidats potentiels pour des dispositifs basés sur la mémoire d'utilisation, sur des détecteurs de mouvements ou de détérioration.[37] Dans la littérature, il y a très peu d'exemples[38] de matériaux mécanochromes en luminescence basés sur des complexes de métaux de transition de type d^8 et d^{10} et ce sont généralement des complexes d'Au(I).[39]

Le premier cluster de Cu(I) décrit possédant ces propriétés de mécanochromisme est le dérivé $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2CH{=}CH_2))_4]$, reporté en 2010 par Perruchas *et al.* (Figure 53a).[40] Cet émetteur vert (λ_{em} = 530 nm) à température ambiante sous irradiation UV, devient émissif dans le jaune (λ_{em} = 580 nm) après avoir été broyé dans un mortier (Figure 53b). Celui-ci retrouve son émission dans le vert après chauffage ou recristallisation. De plus, le composé broyé (sous forme amorphe) garde ses propriétés de thermochromisme en luminescence, où son émission passe du jaune au violet à 77 K ($\lambda_{em(77K)}$ = 470 et 580 nm, représentant les bandes HE et LE respectivement).

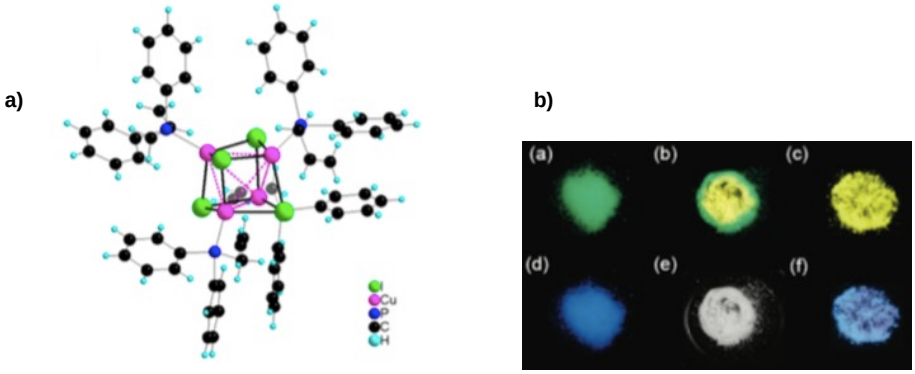


Figure 53. a) Structure moléculaire du dérivé $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2CH{=}CH_2))_4]$ obtenue à partir de l'étude par diffraction des rayons X sur monocristaux ; b) Cluster (a) avant broyage, (b-c) pendant le broyage sous irradiation UV à 298 K. Cluster (d) avant et (f) après broyage sous UV à 77 K. (e) correspond à (b) à la lumière ambiante à 298 K.[40]

L'analyse de la structure cristalline du composé a montré qu'il n'y a pas d'interactions intermoléculaires entre les clusters et qu'aucune interaction π - π n'est observée. Ces phénomènes

réversibles de luminescence sont alors attribués à des distorsions de la géométrie du noyau $[Cu_4I_4]$, après broyage.

Pour expliquer le mécanochromisme du dérivé $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2CH{=}CH_2))_4]$, des études combinant la diffraction par rayons X et la luminescence sous pression hydrostatique ont été effectuées[41] ; la trituration et la variation de pression ayant le même effet bathochrome sur ses propriétés d'émission. La pression appliquée sur ce composé induit une contraction du volume de la structure cubane et de ce fait, une diminution de la distance moyenne entre les cuivres, ainsi la distance Cu-Cu moyenne passe de 3,278(2) Å à pression ambiante, à 2,837(2) Å sous une pression de 3,3 GPa (Figure 54).

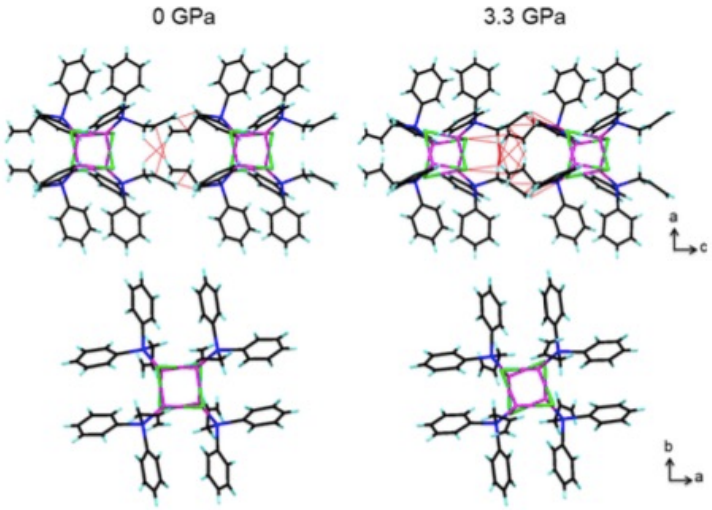


Figure 54. Contacts entre clusters (inférieurs aux rayons de Van Der Waals) en rouge pointillé et les structures moléculaires à 0 et 3,3 GPa.[41]

La structure du complexe broyé présente donc des interactions intermétalliques Cu-Cu qui ne sont pas présentes dans la forme initiale cristalline. De plus, la position de la bande d'émission LE à caractère CC, présente chez le dérivé broyé à toutes les températures, est directement liée aux distances Cu-Cu. En effet, les calculs de DFT ont montré le caractère liant des interactions Cu-Cu vis à vis de l'état excité de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante appelée BV (LUMO en anglais pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ; la diminution de la distance Cu-Cu stabilise alors cet état émissif, entraînant une baisse de l'écart HO-BV (l'orbitale moléculaire la plus haute occupée est appelée HO ou HOMO en anglais pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) et ainsi un déplacement bathochrome de la bande LE observée pour l'échantillon trituré. Le mécanochromisme chez ce type de cluster $[Cu_4I_4]$ à ligands phosphines est donc expliquée par la diminution des distances Cu-Cu après broyage.

Plus tard, ce même groupe a comparé les propriétés de deux polymorphes thermochromes 1G et 1Y du composé $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2)_2(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2PPh_2)_2]$, obtenus lors d'une même cristallisation (Figure 55).[42] Seul le polymorphe 1G est mécanochrome et, l'analyse structurale et optique de ces dérivés a permis d'établir une corrélation entre les distances intermétalliques et les

propriétés de luminescence. L'étude de la structure cristalline de ces polymorphes a révélé des interactions intermoléculaires relativement faibles entre les clusters dont aucune n'implique directement le noyau $[Cu_4I_4]$.

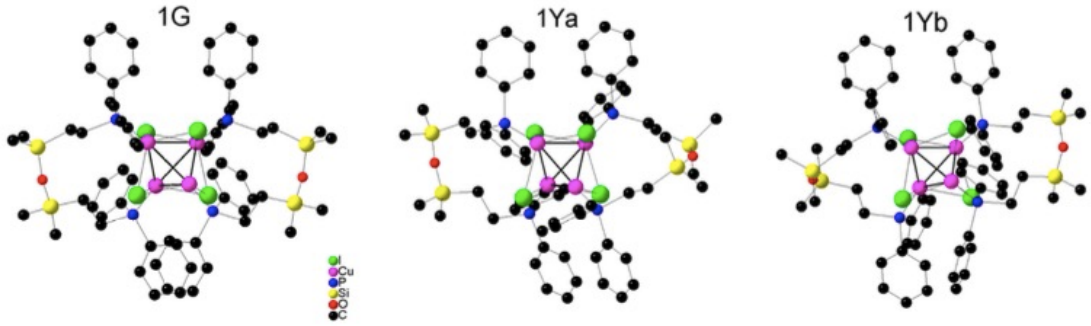


Figure 55. Structure moléculaire des clusters 1G et 1Y d'après une étude par diffraction des rayons X sur monocristaux (1Y présente deux clusters 1Ya et 1Yb indépendants dans l'unité asymétrique). Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté.[42]

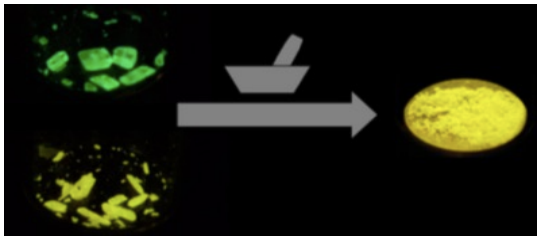


Figure 56. Mécanochromisme des polymorphes 1G (émetteur vert) et 1Y (jaune).[42]

Après broyage, le polymorphe 1G émettant dans le vert (λ_{em} = 520 nm) sous irradiation UV voit son émission devenir proche de celle de l'autre polymorphe 1Y (émetteur jaune, λ_{em} = 580 nm) ; ce qui implique que la structure moléculaire du composé broyé est similaire à celle de ce dernier (Figure 56). La distance moyenne Cu-Cu du polymorphe 1G (3,104(1) Å) étant nettement supérieure à celle du polymorphe 1Y (2,885(1) Å), le processus de broyage induit donc un réarrangement des atomes du cluster et une diminution de la distance intermétallique. Ces résultats confirment bien le rôle des interactions métallophiles impliquées lors du processus de mécanochromisme en luminescence, ainsi que le déplacement bathochrome du spectre d'émission qui en découle lorsque le composé est broyé.

En 2015, Perruchas *et al.* ont synthétisé deux polymorphes 1A et 1B du dérivé $[Cu_4I_4(PPh_2(OCH_2CH_3))_4]$ (Figure 57a), dans des conditions de cristallisation différentes.[43] Ces derniers sont tous deux thermochromes mais, seul le polymorphe 1A est aussi mécanochrome (Figure 57b). Les résultats ont permis de suggérer que les grandes distances Cu-Cu observées pour 1A (3,056(1) Å en moyenne) lui conféraient une structure moléculaire assez contrainte, capable donc de relaxer vers une structure plus stable similaire à celle du polymorphe 1B, après stimulation mécanique (distances Cu-Cu (1B) ~ 2,871(1) Å). En effet, les propriétés de luminescence du complexe en solution sont très proches de celles du polymorphe 1B. Ici encore, les propriétés de mécanochromisme du complexe 1A proviennent du fait qu'il tend vers une configuration plus stable, avec des centres métalliques plus proches après action mécanique.

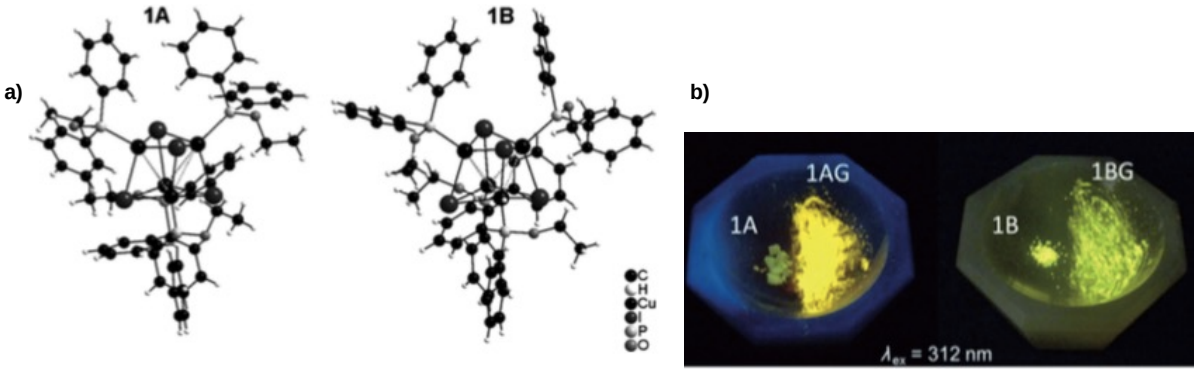


Figure 57. a) Structure moléculaire des polymorphes 1A et 1B ; b) Leurs poudres cristallines broyées (1AG et 1BG) ou non (1A et 1B) sous irradiation UV à température ambiante.[43]

Un autre cluster $[Cu_4I_4(4\text{-dpda})_4]$ (4-dpda = 4-(diphénylphosphino)-N,N-diméthylaniline) caractérisé par Hong *et al.* s'est avéré être thermochrome, mécanochrome, mais aussi vapochrome en luminescence.[44] Chacune de ces propriétés ont été observées de manière tout à fait indépendante. Le vapochromisme est le changement réversible de la couleur d'émission d'un composé lorsqu'il est en présence de vapeurs de solvants. On retrouve ce phénomène en particulier chez les complexes de coordination basés sur l'Au(I), avec quelques exemples complexes polymétalliques d'Au(I)-Ag(I) et d'Au(I)-Cu(II).[45]

Ce processus de vapochromisme chez les complexes peut soit impliquer la coordination d'ions sur le métal avec des liaisons métal-solvant, soit la perturbation du motif d'empilement avec cassure ou création de liaisons hydrogène et/ou d'interactions $\pi - \pi$, ou tout simplement l'expansion ou la contraction de la maille du cristal. Quelque ce soit la conséquence de cette intrusion de vapeurs de solvants, elle induit un changement des distances intermétalliques au sein du complexe. Dans le cas du cluster $[Cu_4I_4(4\text{-dpda})_4]$, les études structurales et photophysiques ont démontré qu'en présence de vapeurs de dichlorométhane, son empilement cristallin était modifié à cause de la présence d'une molécule de solvant dans la maille.[44] Il est à noter qu'aucune interaction intermoléculaire entre le complexe et le solvant n'est observée ; la présence de ce dernier va seulement déterminer la maille et l'empilement moléculaire au sein du cristal. Ainsi, les ligands 4-dpda vont adopter différentes orientations, créant des interactions intramoléculaires qui vont altérer les distances Cu-Cu (augmentation de 3,035 à 3,108 en moyenne) : la couleur émise par le composé passe du jaune-vert (λ_{em} = 540 nm) au jaune en présence de CH_2Cl_2 (λ_{em} = 570 nm). Cette propriété de vapochromisme a aussi été mise en évidence avec le chloroforme (émetteur devient orange pâle) mais, la présence des autres solvants testés comme l'éthanol, le méthanol, l'eau, le cyclohexane, le THF et l'acétone n'a entraîné aucun changement détectable de la couleur d'émission. Ce complexe $[Cu_4I_4(4\text{-dpda})_4]$ est donc un candidat potentiel pour la détection spécifique des vapeurs de dichlorométhane et de chloroforme, avec des changements de couleurs d'émission percevables à l'œil nu.

Les complexes de type $[Cu_4I_4]$ peuvent donc jouer le rôle de chromophores pouvant être stimulés par un simple changement environnemental. La température et la pression extérieures, la nature

du milieu dans lequel ils se trouvent, vont pouvoir conditionner leurs propriétés de luminescence. Même si cette famille de clusters de $[Cu_4I_4]$ à structure cubane est la plus représentée, il existe d'autres types de complexes de l'ion Cu(I) dont les propriétés sont toutes aussi originales.

III. Les autres types de complexes de cuivre(I) émissifs

Les complexes mononucléaires de cuivre(I)

Du fait des nombres de coordination (2, 3, 4) et des géométries variables rencontrés pour les ions cuivre(I) dans les complexes de coordination décrits, il existe une large diversité structurale vis-à-vis des complexes émissifs décrits basés sur ce centre métallique. En effet, en dehors des complexes de type $[Cu_4X_4]$ (X = halogène), on retrouve aussi des complexes mono- et polynucléaires, liés / pontés par des halogènes ou non, dont le centre métallique de Cu(I) est linéaire, trigonal ou tétraédrique.

La plupart de ces complexes de Cu(I) sont basés sur des ligands imines (N), phosphines (P) ou imine-phosphine (N^P) se trouvant coordinés sur un centre métallique de Cu(I). Au début des années 1980, McMillin *et al.* ont découvert une série de complexes de cuivre(I)-bis(phénanthroline) $[Cu(phen)_2]^+$ qui ont des propriétés différentes comparées aux clusters de type $[Cu_4I_4]$: l'intensité de leur spectre d'émission diminue avec la température et, aucune autre bande à plus haute énergie n'est observée.[46] Des études d'émission en solution dans le dichlorométhane du complexe $Cu(dmp)_2.BF_4$ (dmp = 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline ; λ_{em} = 670 nm, ϕ = 0,021%, τ = 54 ns à 25°C, Figure 58a) ont permis de conclure que deux états excités émissifs de nature MLCT semblaient être en équilibre thermique.[46e] En effet, si un seul état était impliqué, la constante de désexcitation radiative ($k_r = \phi/\tau$) aurait alors la même valeur à 290 K et 80 K. Or, dans ce cas, à basse température k_{2e} (associée à l'état excité de plus basse énergie) est de 1.10^3 s^{-1} et sa valeur est fortement augmentée à température ambiante, où la constante k_{1e} (plus haute énergie) est désormais de 2.10^7 s^{-1}.

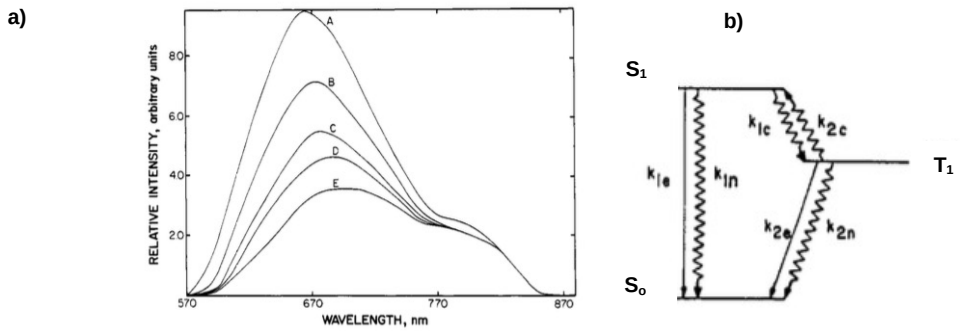


Figure 58. Cluster $Cu(dmp)_2^+$: a) Spectres d'émission non corrigés dans le CH_2Cl_2 à différentes températures A) 24,1°C, B) 11,5°C, C) 0,7°C, D) -15,4°C, E) -28,4°C ; b) Diagramme des niveaux énergétiques impliqués.[46e]

En accord avec la littérature, ces constantes de désexcitation radiative k_{1e} et k_{2e} ont été attribuées respectivement à un état singulet de nature ^{1}MLCT et un état triplet ^{3}MLCT (Figure 58b). Cette constante de désexcitation radiative du niveau ^{3}MLCT étant beaucoup plus petite que celle du niveau ^{1}MLCT, cela implique que les processus non radiatifs y sont plus importants ; la désactivation de l'état ^{3}MLCT est associée à une luminescence de plus faible intensité à basse température, comparée à l'état ^{1}MLCT. L'écart énergétique entre ces deux états étant faibles (ΔE = 1800 cm^{-1}), un croisement inter-système entre eux peut avoir lieu à température ambiante : le second état excité singulet est alors thermiquement peuplé et un déplacement hypsochrome de la bande d'émission est observé lorsque la température augmente (λ_{em} = 703 nm à -35°C passe à 670 nm à 25°C).

McMillin *et al.* ont ensuite mis en évidence ce schéma énergétique à deux niveaux (« *two-state model* »), pour expliquer la nature de l'émission de d'autres complexes de type $[Cu(phen)_2]^+$ tels que les clusters $Cu(PPh_3)_2(phen)^+$, $Cu(PPh_3)_2(dmp)^+$ et $Cu(PPh_2CH_3)_2(dmp)^+$.[46f-h]

Plus tard, en 2001, une revue de N. Armaroli résume les différences de propriétés photophysiques trouvées chez ces complexes de Cu(I)-phénanthrolines ($[Cu(phen)_2]^+$), en fonction de leurs structures.[47] Il s'est avéré que leurs spectres d'absorption et d'émission à température ambiante dans du CH_2Cl_2 désaéré variaient selon la nature, la taille et la position des substituants de la phénanthroline. Il a été observé que les dérivés possédant les groupements aromatiques les plus encombrants, possédaient les meilleures performances en terme de luminescence car ils induisent une limitation de la distorsion de la géométrie de l'ion Cu(I) vers une géométrie plus plane, plus ouverte à l'état excité (Figure 59). Cette dernière géométrie aplanie de la coordination du Cu(I), lorsqu'elle est possible, va permettre aux molécules de solvant, au contre-ion ou autres nucléophiles de pouvoir se coordiner au centre métallique, menant à un complexe excité désormais pentacoordiné (exciplexe) et qui va désactiver l'état excité par voie non radiative.

La même année, Armaroli *et al.* montrent que ce schéma énergétique à deux niveaux n'est pas valable pour tous les complexes de type $[Cu(phen)_2]^+$.[48] En effet, certains gardent leur intensité de luminescence constante en solution même à basse température.

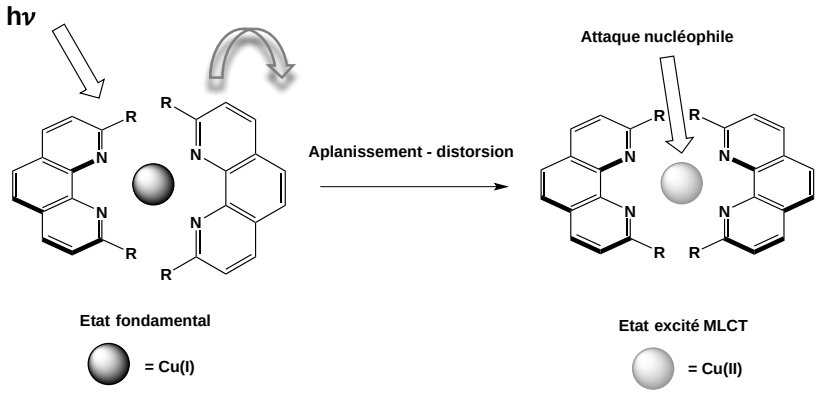


Figure 59. Aplanissement de la géométrie de coordination du Cu(I) entraînant des distorsions et l'attaque nucléophile subséquente par un solvant, un contre-anion ou autres, après excitation lumineuse chez les complexes de type Cu(I)-phénanthrolines ($[Cu(phen)_2]^+$).[47]

Quand le solvant devient rigide à basse température (en dessous de 120 K), il agit comme une matrice et peut empêcher la molécule de changer de géométrie à l'état excité. C'est le cas des complexes possédant de longues chaînes alkyles sur le ligand phénanthroline, qui vont aussi permettre le blocage du complexe à sa géométrie initiale. Il a donc été suggéré que les deux états émissifs (singulet et triplet) MLCT sont en compétition dès lors que les distorsions de géométrie à l'état excité sont possibles ; autrement, seul un état est impliqué dans la luminescence (ici celui à plus haute énergie). Les performances d'émission de ces complexes $[Cu(phen)_2]^+$ en solution fluide ou rigide, peuvent donc être optimisées par ingénierie moléculaire, en jouant sur l'encombrement stérique et la nature des groupements alkyles se trouvant sur la phénanthroline (ϕ = 0,12 % et τ = 224 ns en solution dans le CH_2Cl_2 à 298 K pour le plus émissif d'entre eux).[48]
L'association de ligands phénanthrolines volumineux et ligands phosphines chélatants au sein des complexes $[Cu(dmp)(POP)]^+$ et $[Cu(dbp)(POP)]^+$ (POP = bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther ; dpb = 2,9-di-*n*-butyl-1,10-phénanthroline) crée un environnement encore plus rigide autour du centre métallique, et permet enfin une nette amélioration des propriétés de luminescence des complexes mononucléaires de Cu(I), avec des temps de vie τ beaucoup plus longs (~ 15 µs) et des rendements quantiques d'émission approchant les 20 % dans le méthanol à température ambiante.[49]

Ces luminophores $[Cu(N^N)(POP)]^+$ (N^N = ligands à deux azotes coordinants comme la phénanthroline) deviennent alors de plus en plus compétitifs vis-à-vis des autres complexes plus connus basés sur des métaux tels que le ruthénium ou l'iridium, déjà utilisés dans des dispositifs optoélectroniques. C'est ainsi que des dérivés de type $[Cu(NN)(PP)]^+$ vont être intégrés pour la première fois dans des OLEDs (pour *Organic Light-Emitting Diodes*) en tant qu'émetteurs électrophosphorescents vert-jaune, avec des efficacités lumineuses allant jusqu'à 11,0 $cd.A^{-1}$, comparables à des dispositifs basés sur des complexes d'Ir(III).[50] Ensuite, ces dérivés $[Cu(NN)(POP)]^+$ vont être intégrés par *spin-coating* dans des cellules électroluminescentes LEECs (pour *Light-Emitting Electrochemical Cells*) émettant une lumière de couleur verte, avec des performances rivalisant avec celles du $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) dans le même dispositif.[51] Mais, leur efficacité lumineuse (entre 0,5 et 1 $cd.A^{-1}$) ne dépasse cependant pas celle rencontrée dans les OLEDs, à cause de la formation d'agrégats qui vont piéger une partie de l'émission.

Il est important de noter que la combinaison des ligands phénanthroline et POP (bis[2-(diphénylphosphino)phényl]éther) dans ces complexes semble induire un phénomène d'émission basé sur de la phosphorescence et non sur ce modèle à deux niveaux, vu précédemment avec les clusters $[Cu(phen)_2]^+$ (Figure 58). Au fil des années, de nombreux complexes de type $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ (P^P = ligands à deux phosphores coordinants) seront ainsi intégrés dans des OLEDs, avec des rendements quantiques externes EQE (pour *External Quantum Efficiencies*) ne dépassant pas 5%.[50,52]

Développement des dimères de cuivre(I) émissifs

En 2005, Harkins et Peters décrivent un nouveau système bimétallique de cuivre(I) doté de ligands bis(phosphine)amide ([PNP]$^-$ = bis(2-(diisobutylphosphino)phényl)amide ; Figure 60).[53] En effet, ce complexe de structure dinucléaire et non doté de ligands polypyridines, est un très bon émetteur vert en solution avec un temps de vie τ de 10 µs similaire aux complexes monométalliques [Cu(N^N)(POP)]$^+$ et un rendement quantique de plus de 65%. L'encombrement stérique des groupements [PNP]$^-$ et l'absence de charge cationique de ce complexe [Cu(PNP)]$_2$ vont protéger les centres métalliques d'éventuelles attaques nucléophiles du contre-anion ou du solvant ; sa structure globale restant quasiment identique à l'état excité. Il est à noter la présence d'interactions intermétalliques avec une courte distance Cu-Cu de 2,6245(8) Å, comme chez les complexes luminescents de type [$Cu_4I_4(py)_4$].

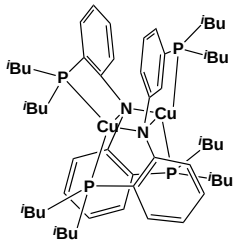


Figure 60. Représentation moléculaire du dimère de cuivre [Cu(PNP)]$_2$.[53]

Avec ces propriétés photophysiques, cette nouvelle classe de complexes de Cu(I) semble encore plus prometteuse en terme d'efficacité au sein de dispositifs optoélectroniques. En 2010, Harkins/Peters *et al.* s'associent à Eastman Kodak Company et intègrent par sublimation le cluster [Cu(PNP-^{t}Bu)]$_2$ (ϕ = 57% en solution à température ambiante), comme émetteur dans une diode électroluminescente organique dotée d'un EQE maximum de 16,1%.[54] Les longs temps de vie des états excités de ces nouveaux dimères de cuivre suggèrent une émission de nature phosphorescente, c'est-à-dire provenant d'un état triplet. Cependant, les faibles déplacements de Stockes observés sont en contradiction avec cette suggestion ; la forte luminescence de ces composés à température ambiante est due à de la fluorescence retardée par activation thermique (appelée aussi fluorescence retardée de type E car, elle a été observée pour la première fois avec l'éosine). En accord avec les résultats de McMillin, des études photophysiques du complexe [Cu(PNP-^{t}Bu)]$_2$ ont montré qu'elle provenait de deux états excités MLCT singulet S_1 et triplet T_1 proches en énergie (ΔE (S_1-T_1) = 786 cm^{-1}). L'émission à partir de l'état singulet domine à température ambiante (τ = 11,5 µs ; k_r = 7,24.10^6 s^{-1}) et seule de la phosphorescence est observée à basse température (τ = 336 µs ; k_r = 1,66.10^3 s^{-1}).[54] Les calculs théoriques ont montré un fort transfert de charges de type MLCT à l'état excité entre l'orbitale HO associée au cœur Cu_2N_2 et l'orbitale BV principalement localisée sur les ligands aryles liés aux atomes de phosphore et d'azote. De plus, la prédiction des structures moléculaires par TD-DFT montre qu'il y a très peu de changement structural entre l'état fondamental et l'état excité ; toutes ces caractéristiques démontrent l'efficacité de luminescence de ce dérivé [Cu(PNP-^{t}Bu)]$_2$. Ce mécanisme de fluorescence retardée par activation thermique permet

en effet, de pouvoir exploiter les excitons de type singulet et triplet pour la génération de lumière dans ces dispositifs électroluminescents. Ces nouveaux émetteurs basés sur du cuivre(I) sont alors de très bons candidats pour ce type d'applications car ils sont très émissifs et possèdent des temps de vie plus longs à température ambiante que les dérivés fluorescents « classiques » (de l'ordre de quelques microsecondes), mais qui restent plus courts que pour les composés phosphorescents. Cette dernière propriété est importante car elle permet de prévenir les possibles effets de saturation qui peuvent entraîner une chute de l'efficacité du dispositif, quand la densité du courant augmente (effet *roll-off*).
Il est donc nécessaire de comprendre ce mécanisme de manière plus approfondie, pour pouvoir développer de nouveaux matériaux encore plus performants.

La fluorescence retardée par activation thermique (TADF pour *Thermally Activated Delayed Fluorescence*)

Au cours de ces cinq dernières années, Yersin *et al.* ont publié une dizaine d'articles ayant pour objectif la compréhension de ce phénomène qualifié de « *singlet harvesting* » (de nature singulet) chez les complexes de cuivre(I). Pour ce faire, des monomères et des dimères de Cu(I), dotés ou non d'halogénures (X) et coordinés par des ligands de type (P^N) ou (N^N) sont analysés (Figure 63).[55] Leurs différences structurales ont permis d'établir des corrélations structures-propriétés photophysiques confirmées par des calculs théoriques approfondis (DFT et TD-DFT) et les conclusions suivantes ont pu être avancées pour ce type de complexes. Le dérivé [Cu(μ-I)($PNMe_2$)]$_2$ sera pris comme exemple dans cette partie (Figure 61a).[55d]

- Dans le cas des clusters de cuivre(I) fluorescents par activation thermique à température ambiante, deux états émissifs sont impliqués dans le processus d'émission : un état excité triplet T_1 et un état singulet S_1 légèrement plus haut en énergie. Les propriétés globales d'émission dépendent donc de la nature de ces deux états, de leur séparation en énergie $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$, du temps relatif nécessaire au croisement inter-système (ISC) et de leurs taux de peuplement individuels (distribution de Boltzmann).
- Le fort caractère de transferts de charges MLCT de ces états excités S_1 et T_1 observé induit généralement une séparation spatiale distincte des orbitales impliquées dans le mécanisme de luminescence, en particulier les orbitales HO et BV. En général, l'orbitale la plus haute occupée HO est associée au centre métallique Cu(I) avec une contribution des atomes de phosphore coordinés et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie BV est localisée sur les ligands (Figure 61b).[55d]
- La séparation spatiale distincte des orbitales HO et BV prédit une différence énergétique faible entre les énergies associées aux états excités S_1 et T_1. Il faut effectivement que cette différence énergétique $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ soit faible (< 3000 cm^{-1}) pour que le croisement inter-système $T_1 \rightarrow S_1$ soit possible.
- A basse température, la luminescence de ces complexes de Cu(I) provient de la transition de l'état excité T_1 vers l'état fondamental S_0 (soit de la phosphorescence). Celle-ci est associée à de très bons rendements quantiques ϕ, des temps de vie τ longs et des taux de désexcitations radiatives k_r

modérés. A température ambiante, un rapide croisement inter-système vers S_1 est observé et permet un processus radiatif additionnel plus rapide : la fluorescence retardée par activation thermique (transitions $T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$). Ce phénomène induit une forte augmentation du taux de désexcitation radiative et un déplacement hypsochrome du spectre d'émission lorsque la température augmente car, l'état excité S_1 se situe à un niveau énergétique supérieur à celui de l'état excité T_1.

- Les temps de vie liés au TADF sont beaucoup plus courts (≤ 20 µs) que pour ceux correspondant à la phosphorescence (jusqu'à 300 µs) à cause d'un croisement inter-système $T_1 \rightarrow S_1$ à température ambiante. Il est à noter qu'aucune fluorescence directe ($S_1 \rightarrow S_0$) dont les temps de vie seraient encore plus faibles, n'a pu être observée lors de ces études.

A noter que toutes les données expérimentales sont calculées par rapport à l'équation suivante :

$$\tau(\mathrm{obs}) = \frac{\mathrm{n} + \frac{1}{\mathrm{n}} \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})}{\frac{\mathrm{n}}{\tau(T_1)} + \frac{1}{\mathrm{n}\tau(S_1)} \exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})}$$

avec τ(obs), n, $\tau(S_1)$, $\tau(T_1)$, k_B, T et ΔE_{ST} représentant le temps de vie observé, le nombre de sous-états (n = 3 pour l'état triplet T et n = 1 pour l'état singulet S), le temps de vie associé à l'état singulet S_1, le temps de vie associé à l'état triplet T_1, la constante de Boltzmann, la température et la différence d'énergie entre les états excités S_1 et T_1, respectivement.

Un schéma résumant tous ces processus liés à la fluorescence retardée par activation thermique a alors pu être proposé dans le cas où il n'y a quasiment que ce phénomène qui régit la luminescence à 300 K (Figure 61c).[55d]

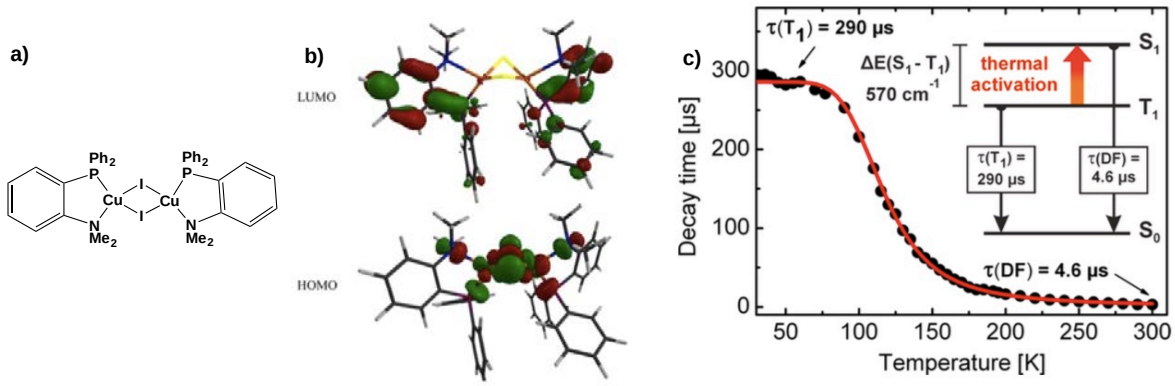


Figure 61. Complexe $[Cu(\mu\text{-}I)(PNMe_2)]_2$: a) Structure moléculaire ; b) Orbitales HO et BV à l'état fondamental S_0 optimisé en phase gazeuse (TD-DFT ; base 6-31G ; fonction B3LYP) ; c) Variation du temps de vie τ en fonction de la température, mesuré à la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité de chacun des spectres d'émission (en rouge les données calculées).*[55d]

Très récemment, cette même équipe de recherche a développé une nouvelle classe de clusters de cuivre(I) de type $[Cu_2X_2(N\text{^}P)_2]$ très émissifs ($\phi \geq 90$ % à température ambiante) pour laquelle la luminescence provient à la fois de l'état excité triplet T_1 et de l'état singulet S_1 (Figure 62).[55h] En effet, à 300 K, 80% de l'intensité d'émission est due à un phénomène de TADF et les 20% restants

proviennent d'un état triplet T_1 associé à la phosphorescence. Ceci est dû à un taux de désexcitation $T_1 \rightarrow S_0$ élevé (pour X = Cl, $k(T_1) = 2{,}2.10^4\ s^{-1}$), induit par de forts couplages spin-orbites (SOC) entre les états énergétiques. Ce mécanisme de luminescence combinant la fluorescence retardée par activation thermique et la phosphorescence permet aussi de réduire le temps de vie global lié à l'émission (τ désormais à seulement 3,3 µs à 300 K).

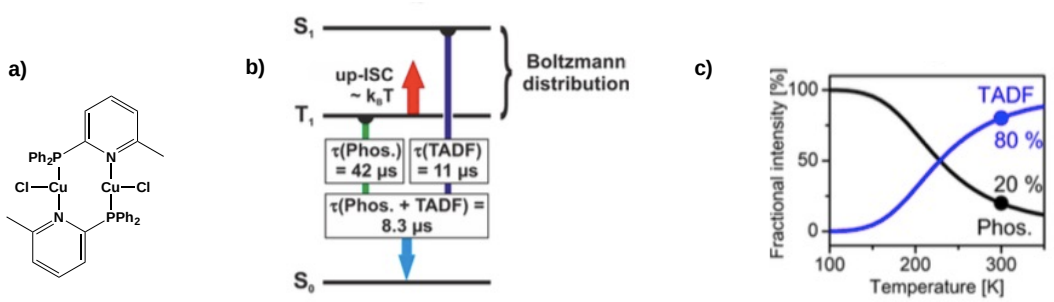
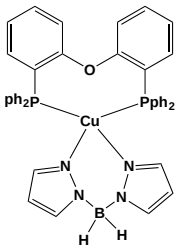


Figure 62. Complexe $Cu_2Cl_2(N^P)_2$: a) Structure moléculaire ; b) Schéma des niveaux énergétiques ; c) Simulation des intensités d'émission provenant du TADF et de la phosphorescence directe, calculées par rapport aux données expérimentales.[55h]

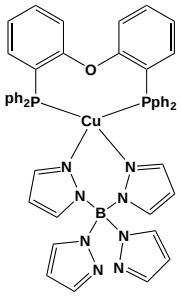
L'utilisation combinée de ces deux voies d'émission d'origine différentes permet donc de mettre en place une nouvelle stratégie pour le développement de nouveaux émetteurs basés sur le cuivre(I), encore plus performants au sein des dispositifs.

Durant ces dernières années, un vrai travail d'ingénierie moléculaire a été mené pour synthétiser de nouveaux dérivés de l'ion Cu(I), en raison de toutes ces propriétés de luminescence intéressantes qui leur sont propres. En modifiant la sphère de coordination de ce centre métallique par différents ligands phosphines et imines, de très bons émetteurs bleus, verts, jaunes et rouges ayant des propriétés différentes ont pu être caractérisés (Tableau 24 et Figure 63). Plusieurs d'entre eux ont pu être intégrés de manière efficace dans des diodes électroluminescentes.[54,56]

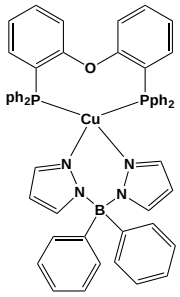
Ainsi, les clusters de Cu(I) sont de plus en plus considérés comme une alternative attractive vis-à-vis des complexes basés sur les centres métalliques Ru(II), Ir(III) ou Pt(II) qui sont beaucoup plus chers, moins abondants et plus toxiques. Les complexes de cuivre(I) fluorescents par activation thermique présentent des caractéristiques qui leur permettent désormais de rivaliser avec les meilleurs émetteurs phosphorescents connus dans la littérature.



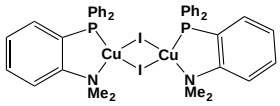
Cu(pop)(pz$_2$BH$_2$)[55a]



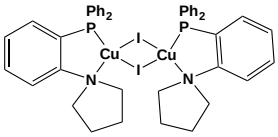
Cu(pop)(pz$_4$B)[55a]



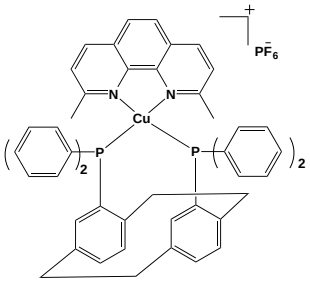
Cu(pop)(pzBph$_2$)[55a]



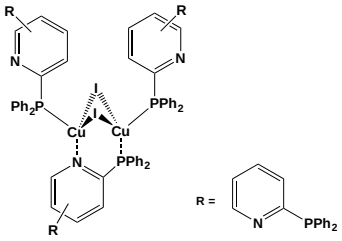
[Cu(μ-I)(PNMe$_2$)]$_2$[55d]



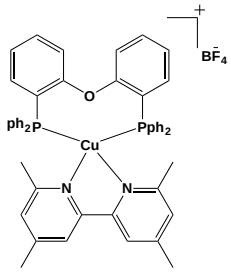
[Cu(μ-I)(PNPy)]$_2$[55d]



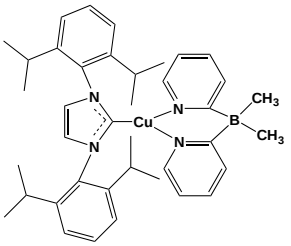
[Cu(dpmp)(phanephos)]$^+$[55b]



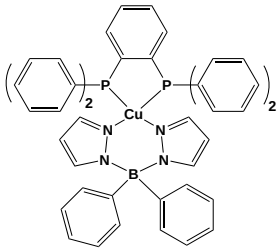
[(dppp)Cu$_2$I$_2$][55c]



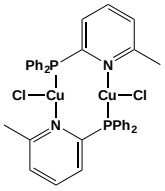
[Cu(pop)(tmtbpy)]$^+$[55e]



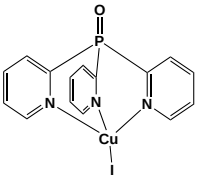
(IPr)Cu(py$_2$-BMe$_2$)][55f]



[Cu(dppb)(pz$_2$Bph$_2$)][55g]



Cu$_2$Cl$_2$(N^P)$_2$[55h]



[Cultpypo][55i]

Figure 63. Exemples récents de complexes de Cu(I) mono- et dinucléaires présentant du TADF étudiés par Yersin et al.

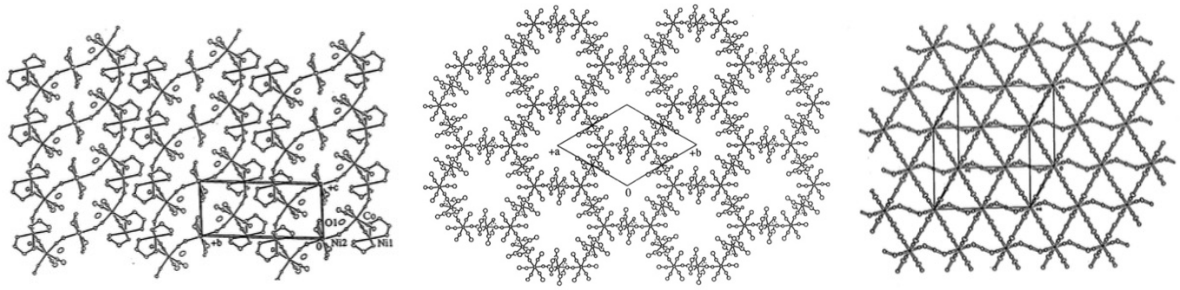
Complexes	T (K)	λ_{em} (nm)	ϕ (%)	τ (µs)	k_r (s^{-1})	τ (S_1) (ns)	τ (T_1) (µs)	ΔE (S_1-T_1) (cm^{-1})
Cu(pop)(pz_2BH_2)[55a]	300	436	45	20	-	30	610	1300
	77	454	-	-				
Cu(pop)(pz_4B)[55a]	300	447	90	22	-	200	450	1000
	77	453	-	-				
Cu(pop)(pz_2Bph_2)[55a]	300	464	90	13	-	120	480	800
	77	474	-	-				
[Cu(dpmp)(phanephos)]+[55b]	300	530	80	14	$6,0.10^4$	40	240	1000
	77	562	70	240	$3,0.10^3$			
[(dppp)Cu_2I_2][55c]	300	539	81	6,5	$1,2.10^5$	-	-	400
	77	552	90	32	$2,8.10^4$			
[Cu(µ-I)($PNMe_2$)]$_2$[55d]	300	464	65	4,6	$1,4.10^5$	90	290	570
	77	471	~100	270	$3,7.10^3$			
[Cu(µ-I)(PNpy)]$_2$[55d]	300	465	65	5,6	$1,2.10^5$	100	250	630
	77	465	~100	250	$4,0.10^3$			
[Cu(pop)(tmbpy)]+ [55e]	300	555	55	11	$5,0.10^4$	160	84	630
	77	575	47	87	$5,3.10^3$			
(IPr)Cu(py_2-BMe_2)[55f]	300	475	76	11	$6,9.10^4$	-	-	740
	77	490	91	34	$2,7.10^4$			
Cu(dppb)(pz_2Bph_2)[55g]	300	535	70	3,3	21.10^4	180	1200	370
	77	535	~100	300	$3,3.10^3$			
$CuCl_2$(N^P)$_2$ [55h]	300	485	92	8,3	11.10^4	40	42	1000
	77	510	97	44	$2,2.10^4$			
[CuItpypo][55i]	300	600	20	4	$5,0.10^4$	-	-	1076
	77	610	63	24	$3,0.10^4$			

Tableau 24. Propriétés photophysiques des complexes de cuivre(I) étudiés par Yersin et al. durant ces dix dernières années ; T représentant la température, λ_{em} la longueur d'onde maximale d'émission, ϕ le rendement quantique à l'état solide, τ le temps de vie, k_r la constante de désexcitation radiative, $\tau(S_1)$ ou (T_1) les temps de vie associés à aux états excités S_1 et T_1 respectivement en présence uniquement de TADF, $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ la différence d'énergie entre les deux premiers états excités S_1 et T_1. Les valeurs $\tau(S_1)$, $\tau(T_1)$ et $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ sont calculées à partir de l'équation (1) cf. page 145.

IV. Synthèse de nouveaux complexes de cuivre(I) à partir d'une approche supramoléculaire utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4]^{2+}$ et des ligands cyanures

Le choix des ligands

Durant ces dernières années, les assemblages supramoléculaires basés sur des métaux liés à des ligands cyanures ont été l'objet de nombreux travaux.[57,58] La variété de ces différentes structures associées à d'intéressantes propriétés et/ou applications, comme tamis moléculaires,[59] complexes hôtes pour petites molécules et ions,[57,60] ou encore comme catalyseurs pour la synthèse d'éthers polyols or de polycarbonates,[61] fait d'eux des candidats potentiels pour le développement de nouveaux matériaux. La stratégie la plus connue pour contrôler la synthèse de tels systèmes, est l'auto-assemblage entre des précurseurs supramoléculaires spécifiques (souvent des complexes cyanométallates ou des ligands cyanures)[62] qui agissent comme des ligands et, un complexe basé sur des métaux de transition possédant des sites de coordination disponibles pour les atomes d'azote des groupements cyanures.[63] En utilisant cette méthode, un large nombre d'assemblages supramoléculaires à une, deux et trois dimensions a été développé (Figure 64).[64]



$[Ni(en)_2][Co(CN)_6]_2.2H_2O$ « Rope-ladder » 1-D

$[Ni(N\text{-}men)_2]_3[Fe(CN)_6]_2.15H_2O$ « Honeycomb sheet » 2-D

$[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2.(PF_6)_2$ « Rope-ladder » 3-D

Figure 64. Exemples d'assemblages supramoléculaires à une, deux et trois dimensions, basés sur des métaux de transition et des précurseurs cyanométallates.[64]

Dans ce contexte, l'utilisation de ligands ancillaires adaptés permet d'obtenir des assemblages supramoléculaires variés,[65] en fonction de la stœchiométrie des réactifs,[66] de l'encombrement stérique des ligands,[67] des solvants et des anions utilisés.[67b-d,68] Durant le processus de cristallisation, d'autres facteurs comme les distances intermétalliques[69,70] ou les interactions π – π,[71] peuvent aussi jouer un rôle en favorisant la formation et la sélection d'une architecture supramoléculaire par rapport à une autre.

Les ligands cyanures sont connus pour connecter deux métaux avec un mode de coordination quasi-linéaire (Figure 65a), et la connexion des deux centres métalliques sur l'atome de carbone est extrêmement rare[72] (Figure 65b). Deux autres rares cas de coordination de type μ_3-CN sont retrouvés dans les assemblages supramoléculaires à deux et trois dimensions, quand deux métaux

sont connectés à un des atomes de carbone ou d'azote et qu'un autre métal est lié à l'autre atome (carbone ou azote selon le cas, Figure 65c-d).[73] Dans les polymères de coordination, un autre mode de coordination des ligands cyanures (μ_4-CN)[74] est parfois rencontré lorsque l'atome de carbone et l'atome d'azote sont tous deux connectés à deux ions métalliques (Figure 65e). Pour tous ces modes de coordination, la nature des métaux impliqués est très large, avec notamment de nombreux exemples basés sur des métaux de transition de type d^8 ou d^{10}.

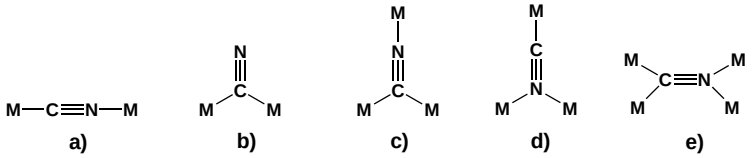


Figure 65. Différents modes de coordination des ligands cyano.

Les groupements cyanures CN^- ont aussi un caractère polaire et peuvent donc former des liaisons hydrogènes ; ce qui a permis de synthétiser divers réseaux moléculaires liés par ce type de liaisons.[75] D'un autre côté, il a été vu précédemment que de nombreux complexes polymétalliques stabilisés par des ligands phosphines ont été développés en raison de leurs riches propriétés.[34,76]

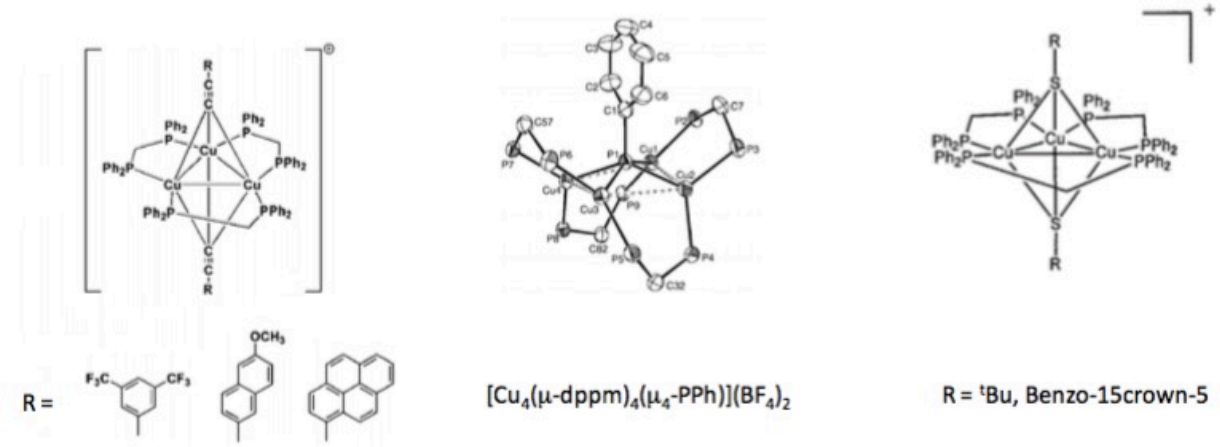


Figure 66. Exemples de complexes polynucléaires de Cu(I) basés sur des ligands dppm.[77]

Parmi les ligands diphosphines utilisés dans ce cadre, le 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (appelé dppm) s'est révélé être un très bon ligand bidentate,[78] et sa capacité de chélation s'avère très utile pour imposer une courte distance entre deux centres métalliques. Dans ce contexte, plusieurs complexes polymétalliques possédant des unités dppm et comportant des interactions métallophiles (basés sur des centres Cu(I), Ag(I) et Au(I)) ont été développés,[77,79] en particulier dans les groupes de Yam et Puddephat (Figure 66). Ces différents clusters ont montré des propriétés optiques et photophysiques très intéressantes pour des applications diverses en optoélectronique.

L'utilisation de clips moléculaires pré-organisés pour la conception d'assemblages supramoléculaires

Une approche importante dans le domaine des assemblages supramoléculaires guidés par des liens de coordination (« *coordination driven supramolecular assembly* ») consiste au développement de clips moléculaires polymétalliques préassemblés, ayant des géométries qui permettent ensuite d'accéder à des architectures supramoléculaires bien précises. En général, les clips moléculaires sont une classe spécifique de complexes dinucléaires comportant deux centres métalliques pontés par des ligands organiques et connectés à au moins deux ligands labiles.

C'est ainsi que dans les années 2000, Stang *et al.* ont mis en réaction le clip pré-organisé 1,8-bis(trans-Pt(PEt)$_3$)$_2$(NO$_3$)anthracène basé sur le Pt(II), avec des dérivés bipyridyles et dicarboxylates comme ligands connecteurs pour la synthèse d'assemblages supramoléculaires ayant une organisation en rectangles (Schéma 50).[80]

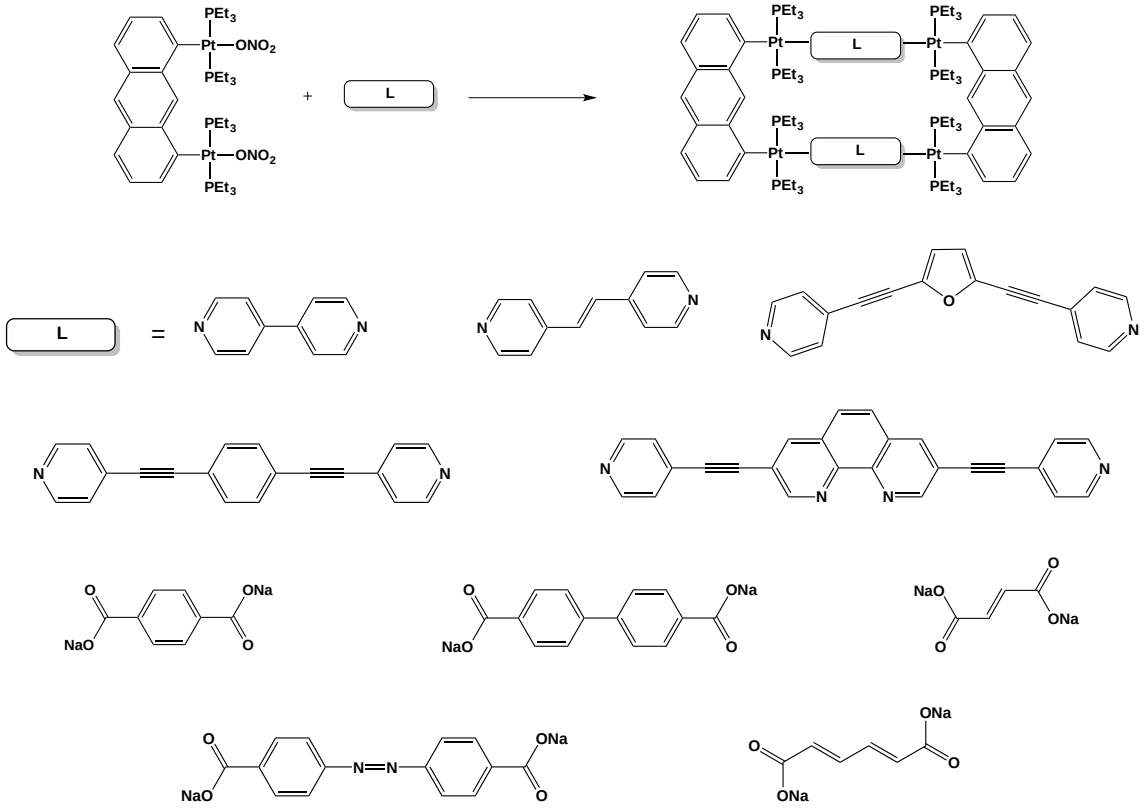


Schéma 50. Dérivés synthétisés à partir du clip 1,8-bis(trans-Pt(PEt)$_3$)$_2$(NO$_3$)anthracène) et de ligands rigides.[80]

A la même période, Bosnich *et al.* mettent en place une stratégie pour développer de nouveaux rectangles[81] et prismes trigonaux[82] à partir d'un clip moléculaire basé sur deux ions Pd(II) et deux unités terpyridines, mis en présence de différents ligands connecteurs rigides (Schéma 51).

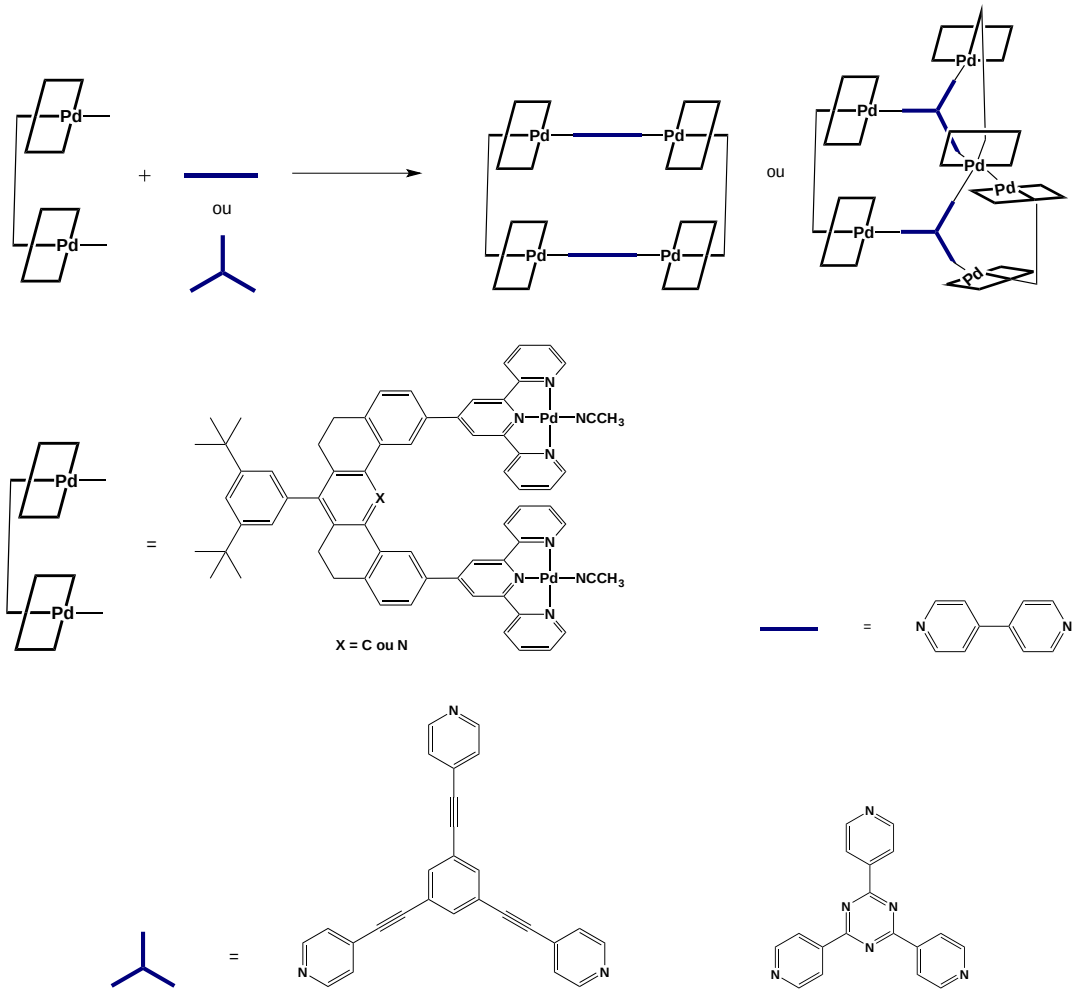


Schéma 51. Dérivés obtenus à partir d'un clip Pd(II)-terpyridines et de ligands rigides.[81,82]

Aussi, d'autres séries de rectangles moléculaires luminescents ont été reportées en mettant en réaction des clips de type fac-$Re(CO)_4Br$ avec différents dérivés pyridines (Schéma 52).[83,84]

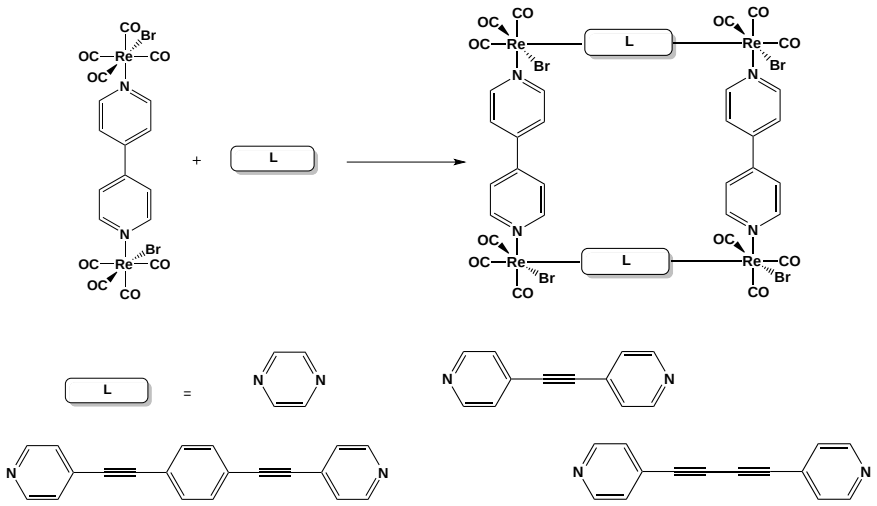


Schéma 52. Dérivés obtenus à partir du clip fac-$Re(CO)_3Br$ et de dérivés bipyridines.[83]

Un grand nombre de dérivés supramoléculaires ont aussi été développés à partir de clips moléculaires basés sur des ions métalliques tels que le ruthénium,[85] l'or[86,87,88,89,90,91] ou encore le cuivre[92] avec des ligands rigides.

Une approche supramoléculaire adaptée au sein de notre laboratoire

En se basant sur cette approche, notre groupe a pu démontrer que le dimère de Cu(I) chélaté par deux ligands 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm) pouvait être utilisé comme clip moléculaire. En effet, ce précurseur luminescent bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].X_2$ (X = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-) présente un arrangement à l'état solide dans lequel la distance intermétallique de 3,76 Å exclut toute interaction entre les deux ions Cu(I) (Figure 67).[93] Dans ce complexe, les centres métalliques sont tétraédriques en étant chacun connecté à deux atomes de phosphores des ligands dppm et deux molécules d'acétonitriles. Deux de ces ligands acétonitriles pointent plus ou moins vers la même direction, alors que les deux autres pointent dans des directions opposées.

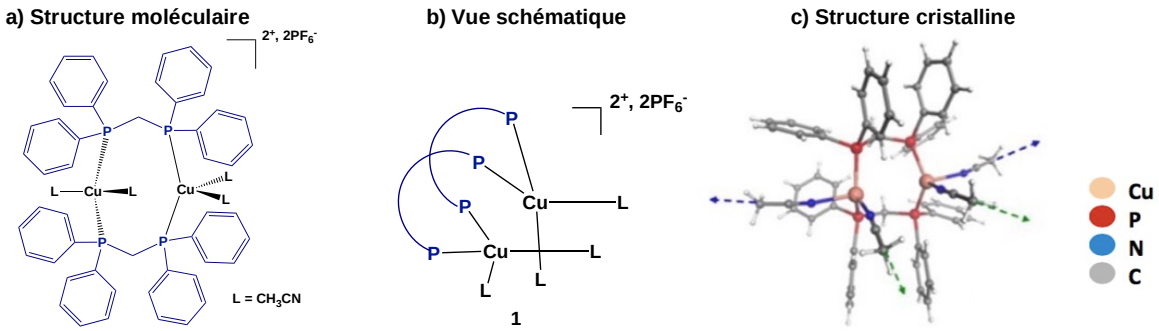


Figure 67. Précurseur bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ 1 : a) Structure moléculaire ; b) Vue schématique ; c) Structure RX (les pointillés verts indiquent les ligands acétonitriles qui sont dans la même direction et les pointillés bleus, ceux qui pointent dans des directions opposées).

Premièrement, la réaction entre différents ligands connecteurs rigides avec ce clip bimétallique de type $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4]^{2+}$ a permis d'obtenir des polymères de coordination unidimensionnels (Schéma 53).[94] Après substitution des ligands acétonitriles par ces ligands homoditopiques π-conjugués, la conformation des unités $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2]^{2+}$ est modifiée. Ainsi, les deux ions Cu(I) sont plus proches (distance Cu-Cu ca. 3,2 Å) et leurs sphères de coordination au sein de l'architecture polymérique sont différentes, avec un ion Cu(I) qui reste tétraédrique et un autre qui devient trigonal plan (induisant un motif en forme de F au niveau du fragment bimétallique). Dans chaque unité de répétition, deux systèmes π à fonctions nitriles terminales coordinés à deux ions Cu(I), forment un métallacycle et participent à des interactions π – π.

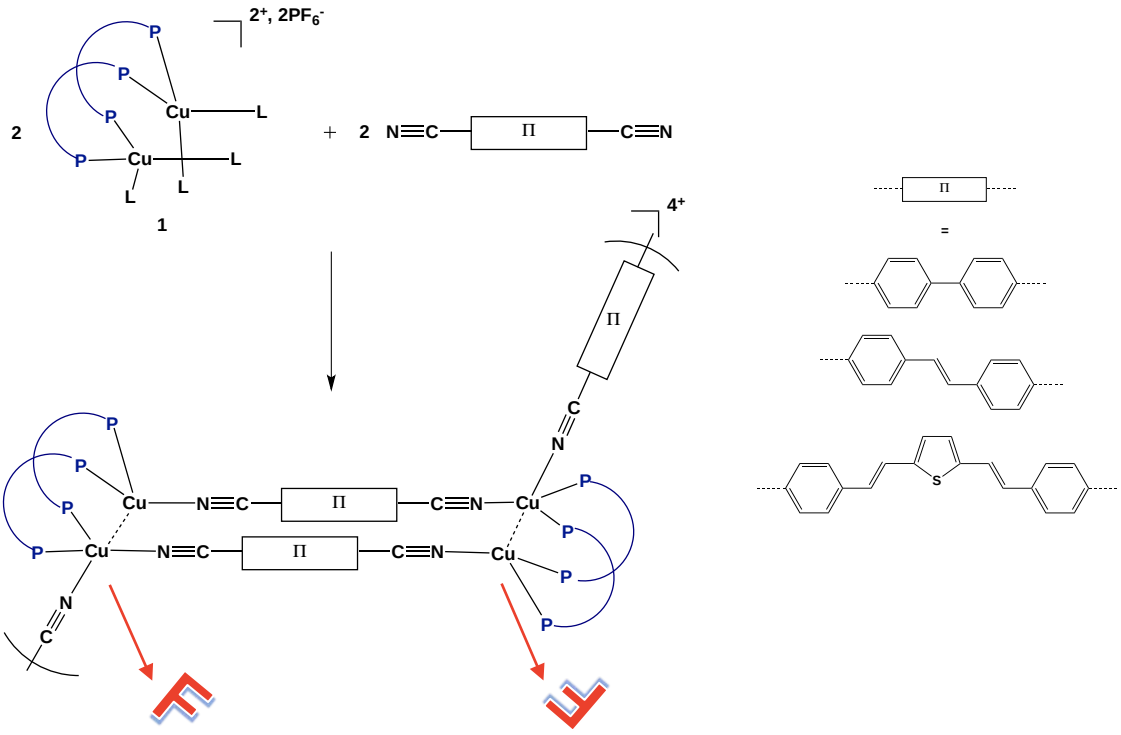


Schéma 53. Polymères de coordination à partir du clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2]^{2+}$ et de systèmes π-conjugués à fonctions nitriles terminales.

Avec une telle flexibilité de la géométrie des fragments $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2]^{2+}$, probablement due au fait que le chélate μ_2-P-P créé par le ligand dppm peut adopter différentes géométries interchangeables, notre groupe de recherche a commencé à étudier la réaction du précurseur $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ 1 avec diverses sources de ligands connecteurs à fonctions nitriles.

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'utilisation de connecteurs inorganiques tels que le ligand cyano CN^- dans ces réactions. Cette idée constitue la base du travail présenté dans le chapitre suivant ; le but étant ici de développer de nouveaux assemblages supramoléculaires avec des structures originales et des propriétés potentielles de luminescence.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Yam, V. W.-W. ; Au, V. K.-M. ; Leung, S. Y.-L., *Chem. Rev.*, 2015, 115, 7589.

[2] Lehn, J.-M., Supramolecular chemistry - scope and perspective molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 89.

[3] Cram, D. J., Preorganization - From solvents to spherands, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 1039.

[4] Pedersen, C. J., The discovery of crown ethers (Noble Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1021.

[5] Wong, K. M.-C. ; Au, V. K.-M. ; Yam, V. W.-W., 8.03 – Noncovalent metal–metal interactions. dans *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2nd ed. ; Reedijk, J., Poeppelmeier, K., Eds.; Elsevier : Oxford, UK, 2013 ; pp 59–130.

[6] (a) Fujita, M., *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 417. (b) Fujita, M. ; Ogura, K., *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 148, 249.

[7] (a) Pluth, M. D. ; Raymond, K. N., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 161. (b) Caulder, D. L. ; Raymond, K. N., *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, 975.

[8] (a) Leininger, S. ; Olenyuk, B.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, 2000, 100, 853. (b) Chakrabarty, R. ; Mukherjee, P. S. ; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, 2011, 111, 6810.

[9] (a) Nitschke, J. R., *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 103. (b) Smulders, M. M. J. ; Riddell, I. A. ; Browne, C. ; Nitschke, J. R., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1728.

[10] Ruben, M. ; Lehn, J.-M. ; Müller, P., *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1056.

[11] Saalfrank, R. W. ; Maid, H. ; Scheurer, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8794.

[12] Ward, M. D. ; McCleverty, J. A. ; Jeffery, J. C., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 251.

[13] (a) Glasson, C. R. K. ; Lindoy, L. F. ; Meehan, G. V., *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 940. (b) Lindoy, L. F. ; Park, K.-M. ; Lee, S. S., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1713.

[14] Badjić, J. D. ; Nelson, A. ; Cantrill, S. J. ; Turnbull, W. B. ; Stoddart, J. F., *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, 723.

[15] (a) Hofmeier, H. ; Schubert, U. S., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 373. (b) Kitagawa, S. ; Uemura, K., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 109. (c) Uemura, T. ; Yanai, N. ; Kitagawa, S., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1228. (d) Sun, S.-S. ; Lees, A. J., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 230, 171.

[16] (a) Yam, V. W.-W. ; Lo, K. K.-W., *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, 323. (b) Yam, V. W.- W. ; Lo, K. K.-W. ; Wong, K. M.-C., *J. Organomet. Chem.*, 1999, 578, 3. (c) Würthner, F. ; You, C.-C. ; Saha-Möller, C. R., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 133. (d) Cooke, M. W. ; Hanan, G. S., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1466. (e) Cooke, M. W. ; Chartrand, D. ; Hanan, G. S., *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 903. (f) Kumar, A. ; Sun, S.-S. ; Lees, A. J., *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 922.

[17] (a) De Ahna, H. D. ; Hardt, H. D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1972, 387, 61. (b) Hardt, H. D., Gechnizdjani, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, 397, 23. (c) Hardt, H. D. ; Pierre, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, 402, 107. (d) Hardt, H. D. ; Pierre, A., *Inorg. Chim. Acta*, 1977, 25, L59. (e) Hardt,

H. D. ; Stoll, H.-J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1981, 480, 193. (f) Hardt, H. D. ; Stoll, H.-J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1981, 480, 199.

[18] Parmeggiani, F. ; Sacchetti, A., *J. Chem. Educ.*, 2012, 89, 946.

[19] Radjaipour, M. ; Oelkrug, D., *Ber. Bunsen-Ges.*, 1978, 82, 159.

[20] Raston, C. L. ; White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 2153.

[21] Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441.

[22] Rath, N. P. ; Holt, E. M. ; Tanimura, K., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 3934.

[23] (a) Kyle, K. R. ; DiBenedetto, J. A. ; Ford, P. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 714. (b) Kyle, K. R. ; Ryu, C. K. ; DiBenedetto, J. A. ; Ford, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2954.

[24] Kyle, K. R. ; Palke, W. E. ; Ford, P. C., *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 97, 35.

[25] De Angelis, F. ; Fantacci, S. ; Sgamellotti, A. ; Cariati, E. ; Ugo, R. ; Ford, P. C., *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 10576.

[26] Churchill, M. R. ; Kalra, K. L., *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 1899.

[27] Arkhireeva, T. M. ; Bulychev, B. M. ; Sizov, A. I. ; Sokolova, T. A. ; Belsky, V. K. ; Soloveichik, G. L., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 169, 109.

[28] Churchill, M. R. ; Rotella, F. J., *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 3267.

[29] (a) Stepnicka, P. ; Gyepes, R. ; Podlaha, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1998, 63, 64. (b) Stepnicka, P. ; Cisarova, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2006, 71, 215.

[30] Helberhold, M. ; Akkus, N. ; Milius, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629, 2458.

[31] Lobana, T. S. ; Kumar, R. ; Sharma, R. ; Nishioka, T. ; Castineiras, A., *J. Coord. Chem.*, 2005, 58, 849.

[32] Seddigi, Z. S. ; Hossain, G. M. G. ; Banu, A., *Acta Crystallogr., Sect. E*, 2007, 63, 756.

[33] Li, Y. ; Yung, K.-F. ; Chan, H.-S. ; Wong, W.-T., *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, 6, 1451.

[34] Perruchas, S. ; Tard, C. ; Le Goff, X. F. ; Fargues, A. ; Garcia, A. ; Kahlal, S. ; Saillard, J.-Y. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 10682.

[35] Tard, C. ; Perruchas, S. ; Maron, S. ; Le Goff, X. F. ; Guillen, F. ; Garcia, A. ; Vigneron, J. ; Etcheberry, A. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 7010.

[36] Beyer, M. K. ; Clausen-Schaumann, H., *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2921.

[37] Sagara, Y. ; Kato, T., *Nature Chem.*, 2009, 1, 605.

[38] Balch, A. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 2641 (+ les références citées).

[39] (a) Ito, H. ; Saito, T. ; Oshima, N. ; Kitamura, N. ; Ishizaka, S. ; Hinatsu, Y. ; Wakeshima, M. ; Kato, M. ; Tsuge, K. ; Sawamura, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10044. (b) Lee, Y.-A. ; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7778. (c) Schneider, J. ; Lee, Y.-A. ; Pérez, J. ; Brennessel, W. W. ; Flaschenriem, C. ; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 957. (d) Catalano, V. J. ; Horner, S. J., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 8430. (e) Assefa, Z. A. ; Omary, M. ; McBurnett, B. G. ; Mohamed, A. A. ; Patterson, H. H. ; Staples, R. J. ; Fackler, J. P., *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 6274. (f) Laguna, A. ; Lasanta, T. ; Lopez-de-Luzuriaga, J. M. ; Monge, M. ; Naumov, P. ; Olmos, M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 456.

[40] Perruchas, S. ; Le Goff, X. F. ; Maron, S. ; Maurin, I. ; Guillen, F. ; Garcia, A. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10967.

[41] Benito, Q. ; Baptiste, B. ; Polian, A. ; Delbes, L. ; Martinelli, L. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P. ; Perruchas, S., *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 9821.

[42] Benito, Q. ; Le Goff, X. F. ; Maron, S. ; Fargues, A. ; Garcia, A. ; Martineau, C. ; Taulelle, F. ; Kahlal, S. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P. ; Perruchas, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11311.

[43] Benito, Q. ; Maurin, I. ; Cheisson, T. ; Nocton, G. ; Fargues, A. ; Garcia, A. ; Martineau, C. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P. ; Perruchas, S., *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 5892.

[44] Shan, X.-C. ; Jiang, F.-L. ; Chen, L. ; Wu, M.-Y. ; Pan, J. ; Wan, X.-Y., Hong, M.-C., *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 4339.

[45] (a) Mansour, M. A. ; Connick, W. B. ; Lachicotte, R. J. ; Gysling, H. J. ; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1329. (b) Fernandez, E. J. ; López-de-Luzuriaga, J. M. ; Monge, M. ; Olmos, M. E. ; Perez, J. ; Laguna, A. ; Mohamed, A. A. ; Fackler, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2022. (c) Lefebvre, J. ; Batchelor, R. J. ; Leznoff, D. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 16117. (d) Strasser, C. E. ; Catalano, V. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10009. (e) Lasanta, T. ; Olmos, M. E. ; Laguna, A. ; López-de-Luzuriaga, J. M. ; Naumov, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 16358. (f) Zhang, X. ; Li, B. ; Chen, Z. H. ; Chen, Z. N., *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 11427. (g) Koshevoy, I. O. ; Chang, Y. C. ; Karttunen, A. J. ; Haukka, M. ; Pakkanen, T. ; Chou, P. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 6564. (h) Malwitz, M. A. ; Lim, S. H. ; White-Morris, R. L. ; Pham, D. M ; Olmstead, M. M. ; Balch, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 10885.

[46] (a) McMillin, D. R. ; Buckner, M. T. ; Ahn, B. T., *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 943. (b) Buckner, M. T. ; Matthews, T. G. ; Lytle, F. E. ; McMillin, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 5846. (c) Blasse, G. ; McMillin, D. R., *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 70, 1. (d) Breddels, P. A. ; Berdowski, P. A. M. ; Blasse, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, 78, 595. (e) Kirchhoff, J. R. ; Gamache, Jr., R. E. ; Blaskie, M. W. ; Del Paggio, A. A. ; Lengel, R. K. ; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 2380. (f) Kirchhoff, J. R. ; McMillin, D. R. ; Robinson, W. R. ; Powell, D. R. ; McKenzie, A. T. ; Chen, S., *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 3928. (g) Palmer, C. E. A. ; McMillin, D. R., *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3837. (h) Gushurst, A. K. I. ; McMillin, D. R. ; Dietrich-Buchecker, C. O. ; Sauvage, J.-P., *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 4070.

[47] Armaroli, N., *Chem. Soc. Rev.*, 2001, 30, 113.

[48] Felder, D. ; Nierengarten, J.-F. ; Barigelletti, F. ; Ventura, B. ; Armaroli, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6291.

[49] Cuttell, D. G. ; Kuang, S.-M. ; Fanwich, P. E. ; McMillin, D. R. ; Walton, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6.

[50] Zhang, Q. ; Zhou, Q. ; Cheng, Y. ; Wang, L. ; Ma, D. ; Jing, X. ; Wang, F., *Adv. Mater.*, 2004, 16, 432.

[51] Armaroli, N. ; Accorsi, G. ; Holler, M. ; Moudam, O. ; Nierengarten, J.-F. ; Zhou, Z. ; Wegh, R. T. ; Welter, R., *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1313.

[52] (a) Tsuboyama, A. ; Kuge, K. ; Furugori, M. ; Okada, S. ; Hoshino, M. ; Ueno, K., *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 1992. (b) Che, G. ; Su, Z. ; Li, W. ; Chu, B. ; Li, M. ; Hu, Z. ; Zhang, Z., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 103511. (c) Zhang, Q. ; Ding, J. ; Cheng, Y. ; Wang, L. ; Xie, Z. ; Jing, X. ; Wang, F., *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 2983. (d) Si, Z. ; Li, J. ; Li, B. ; Liu, S. ; Li, W., *J. Lum.*, 2009, 129, 181. (e) Zhang, L. ; Li, B. ; Su, Z., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 13968.

[53] Harkins, S. B. ; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 2030.

[54] Deaton, J. C. ; Switalski, S. C. ; Kondakov, D. Y. ; Young, R. H. ; Pawlik, T. D. ; Giesen, D. J. ; Harkins, S. B. ; Miller, A. J. M. ; Mickenberg, S. F. ; Peters, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 9499.

[55] (a) Czerwieniec, R. ; Yu, J. ; Yersin, H., *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 8293. (b) Czerwieniec, R. ; Kowalski, K. ; Yersin, H., *Dalton Trans.*, 2013, 42, 9826. (c) Zink, D. M. ; Bächle, M. ; Baumann, T. ; Nieger, M. ; Kühn, M. ; Wang, C. ; Klopper, W. ; Monkowius, U. ; Hofbeck, T. ; Yersin, H. ; Bräse, S., *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 2292. (d) Leitl, M. J. ; Küchle, F.-R. ; Mayer, H. A. ; Wesemann, L. ; Yersin, H., *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 11823. (e) Linfoot, C. L. ; Leitl, M. J. ; Richardson, P. ; Rausch, A. F. ; Chepelin, O. ; White, F. J. ; Yersin, H. ; Robertson, N., *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 10854. (f) Leitl, M. J. ; Krylova, V. A. ; Djurovich, P. I. ; Thompson, M. E. ; Yersin, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16032. (g) Czerwieniec, R. ; Yersin, H., *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 4322. (h) Hofbeck, T. ; Monkowius, U. ; Yersin, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 399. (i) Gneub, T. ; Leitl, M. J. ; Finger, L. H. ; Rau, N. ; Yersin, H. ; Sundermeyer, J., *Dalton Trans.*, 2015, 44, 8506. (j) Czerwienic, R. ; Leitl, M. J. ; Homeier, H. H. H. ; Yersin, H., *Coord. Chem. Rev.*, 2016, just accepted, DOI:10.1016/j.ccr.2016.06.016.

[56] (a) Tsuboyama, A. ; Kuge, K. ; Furugori, M. ; Okada, S. ; Hoshino, M. ; Ueno, K., *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 1992. (b) Hashimoto, M. ; Igawa, S. ; Yashima, M. ; Kawata, I. ; Hoshino, M. ; Osawa, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 10348. (c) Chen, X.-L. ; Yu, R. ; Zhang, Q.-K. ; Zhou, L.-J. ; Wu, X.-Y. ; Zhang, Q. ; Lu, C.-Z., *Chem. Mater.*, 2013, 25, 3910. (d) Igawa, S. ; Hashimoto, M. ; Kawata, I. ; Yashima, M. ; Hoshino, M. ; Osawa, M., *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 542. (e) Osawa, M. ; Hoshino, M. ; Hashimoto, M. ; Kawata, I. ; Igawa, S. ; Yashima, M., *Dalton Trans.*, 2015, 44, 8369.

[57] Dunbar, K. R. ; Heintz, R. A., Inorg. Chem., 1997, 45, 283 (+ les références citées).

[58] Verdaguer, M. ; Bleuzen, A. ; Marvaud, V. ; Vaissermann, J. ; Seuleiman, M. ; Desplanches, C. ; Scuiller, A. ; Train, C. ; Garde, R. ; Gelly, G. ; Lomenech, C. ; Rosenman, I. ; Veillet, P. ; Cartier, C. ; Villain, F., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190, 1023 (+ les références citées).

[59] (a) William, D. ; Kouvetakis, J. ; O'Keefe, M., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 4617. (b) Shores, M. P. ; Beauvais, J. R. ; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 775. (c) Shores, M. P. ; Beauvais, L. G. ; Long, J. R., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1648. (d) Bennett, M. V. ; Beauvais, L. G. ; Shores, M. P. ; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8022.

[60] (a) Klausmeyer, K. K. ; Rauchfuss, T. B. ; Wilson, S. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 1694. (b) Ibrahim, A. M. A., *Polyhedron*, 1999, 18, 2111.

[61] Darensbourg, D. J. ; Phelps, A. L., *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 1603 (+ les références citées).

[62] (a) Chesnut, D. J. ; Kusnetzow, A. ; Zubieta, J., J. Chem. Soc., *Dalton Trans.*, 1998, 4081. (b) Stocker, F. B. ; Staeva, T. P. ; Rienstra, C. M. ; Britton, D., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 984. (c) Darensbourg, D. J. ; Lee, W.-Z. ; Adams, M. J. ; Larkins, D. L. ; Reibenspies, J. H., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1378. (d) Zhao, Y. ; Hong, M. ; Su, W. ; Cao, R. ; Zhou, Z. ; Chan, A. S. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1685. (e) Liu, S. ; Meyers, E. A. ; Shore, S. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 3609. (f) Sun, X.-R. ; Liang, J.-L. ; Che, C.-M. ; Zhu, N. ; Zhang, X. X. ; Gao, S., *Chem. Commun.*, 2002, 2090.

[63] (a) Chesnut, D. J. ; Zubieta, J., *Chem. Commun.*, 1998, 1707. (b) Chesnut, D. J. ; Kusnetzow, A. ; Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 4081. (c) Chesnut, D. J. ; Kusnetzow, A. ; Birge, R. ; Zubieta, J., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 5484. (d) Chesnut, D. J. ; Plewak, D. ; Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2567. (e) Colacio, E. ; Dominguez-Vera, J. M. ; Lloret, F. ; Moreno Sánchez, J. M. ; Kivekäs, R. ; Rodriguez, A. ; Sillanpaa, R., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 4209 (+ références citées).

[64] (a) Ohba, M. ; Fukita, N. ; Okawa, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1733. (b) Fukita, N. ; Ohba, M. ; Okawa, H. ; Matsuda, K. ; Iwamura, H., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 842. (c) Ohba, M. ; Okawa, H., *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 198, 313.

[65] Blake, A. J. ; Champness, N. R. ; Hubberstey, P. ; Li, W.-S. ; Withersby, M. A. ; Schroder, M., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 183, 117.

[66] (a) Bowmaker, G. A. ; Reid, J. C. ; Rickard, C. E. F. ; Skelton, B. W. ; White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2139. (b) Marvaud, V. ; Decroix, C. ; Scuiller, A. ; Tuyeras, F. ; Guyard-Duhayon, C. ; Vaissermann, J. ; Marrot, J. ; Gonnet, F. ; Verdaguer, M., *Chem. Eur. J.*, 2003, 9, 1692.

[67] (a) Blake, A. J. ; Champness, N. R. ; Hubberstey, P. ; Li, W.-S. ; Withersby, M. A. ; Schroder, M., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 183, 117. (b) Chesnut, D. J. ; Kusnetzow, A. ; Birge, R. ; Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2581. (c) Bu, X.-H. ; Xie, Y.-B. ; Li, J.-R. ; Zhang, R.-H., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 7422. (d) Song, R.-F. ; Xie, Y.-B. ; Li, J.-R. ; Bu, X.-H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003, 4742.

[68] Withersby, M. A. ; Blake, A. J. ; Champness, N. R., Hubberstey, P., Li, W.-S. ; Schroder, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 2327.

[69] (a) Leznoff, D. B. ; Xue, B.-Y. ; Batchelor, R. J. ; Einstein, F. W. B. ; Patrick, B. O., *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6026. (b) Shorrock, C. J. ; Xue, B.-Y. ; Kim, P. B. ; Batchelor, R. J. ; Patrick, B. O ; Leznoff, D. B., *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 6743. (c) White-Morris, R. L. ; Stender, M. ; Tinti, D. S. ; Balch, A. L. ; Rios, D. ; Attar, S., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 3237.

[70] (a) Shek, I. P. Y. ; Wong, W.-Y. ; Lau, T. C., New J. Chem., 2000, 24, 733. (b) Leznoff, D. B. ; Xue, B.-Y. ; Patrick, B. O. ; Sanchez, V. ; Thompson, R. C., *Chem. Commun.*, 2001, 259.

[71] Blake, A. J. ; Champness, N. R. ; Khlobystov, A. N. ; Lemenovskii, D. A. ; Li, W.-S. ; Schroder, M., *Chem. Commun.*, 1997, 1339.

[72] Teichart, O. ; Sheldrich, W. S., *Anorg. Allg. Chem.*, 1999, 625, 1860.

[73] (a) Hanika-Heidl, H. ; Etaiw, S. H. ; Ibrahim, M. S. ; Badr El-Din, A. S. ; Fischer, R. D., J. *Organomet. Chem.*, 2003, 684, 329. (b) Ibrahim, A. M. A. ; Siebel, E. ; Fischer, R. D., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3521. (c) Stocker, F. B. ; Staeva, T. P. ; Rienstra, C. M. ; Britton, D., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 984. (d) Britton, D. ; Stocker, F. B. ; Staeva, T. P., *Acta Crystallogr.*, 1999, C55, 2014. (e) Stocker, F. B. ; Troester, M. A. ; Britton, D., *J. Chem. Crystallogr.*, 2000, 30, 389. (f) Chesnut, D. J. ; Plewak, D. ; Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2567. (g) Liu, B. ; Xu, L. ; Guo, G.-C. ; Huang, J.-S., *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8, 796. (h) Lin, J.-D. ; Li, Z.-H. ; Li, T. ; Li, J. R. ; Du, S.-W., *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, 9, 675. (i) Chi, Y.-N. ; Cui, F.-Y. ; Xu, Y.-Q. ; Hu, C.-W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4375. (j) Tronic, T. A. ; De Krafft, K. E. ; Lim, M. J. ; Ley, A. N. ; Pike, R. D., *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 8897. (k) Benmansour, S. ; Setifi, F. ; Triki, S. ; Thetiot, F. ; Sala-Pala, J. ; Gomez-Garcia, C. J. ; Colacio, E., *Polyhedron*, 2009, 28, 1308. (l) Zhai, Q.-G. ; Li, S.-N. ; Gao, X. ; Ji, W.-J. ; Cheng, Y.-C. ; Hu, M.-C., *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, 13, 211. (m) Etaiw, S. E. H. ; Fayed, T. A. ; Abdou, S. N., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2010, 20, 326. (n) Etaiw, S. E. H. ; Fayed, T. A. ; Abdou, S. N., *J. Organomet. Chem.*, 2010, 695, 1918.

[74] (a) Guo, G.-C. ; Wang, Q.-M. ; Mak, T. C. W., *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, 3, 313. (b) Wang, Q.-M. ; Mak, T. C. W., *Chem. Commun.*, 2000, 1435. (c) Wang, Q.-M. ; Guo, G.-C. ; Mak, T. C. W., *Polyhedron*, 2003, 22, 217.

[75] (a) Ho, K.-Y. ; Yu, W.-Y. ; Cheung, K.-K. ; Che, C.-M., *Chem. Commun.*, 1998, 2101. (b) Dechambenoit, P. ; Ferlay, S. ; Hosseini, M. W. ; Planeix, J.-M. ; Kyritsakas, N., *New J. Chem.*, 2006, 30, 1403. (c) Derossi, S. ; Adams, H. ; Ward, M. D., *Dalton Trans.*, 2007, 33.

[76] (a) Baxter, P. ; Lehn, J.-M. ; Fischer, J. ; Youinou, M.-T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, 33, 2284. (b) Kitagawa, S. ; Kondo, M. ; Kawata, S. ; Wada, S. ; Maekawa, M. ; Munakata, M., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1455. (c) Lewis, J. S. ; Zweit, J. ; Dearling, J. L. J. ; Rooney, B. C. ; Blower, P. J., Chem. Commun., 1996, 1093. (d) Wang, D. M. ; Yang, R. N. ; Jin, D. M., *Indian J. Chem.*, 2000, 39A, 985. (e) Fu, W.-F. ; Gan, X. ; Che, C.-M. ; Cao, Q.-Y. ; Zhou, Z.-Y. ; Zhu, N.-Y., *Chem. – Eur. J.*, 2004, 10, 2228. (f) Che, C.-M. ; Lai, S.-W., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1296. (g) Ferrer, M. ; Gutiérrez, A. ; Rodríguez, L. ; Rossell, O. ; Lima, J. C. ; Font-Bardia, M. ; Solans, X., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2899. (h) Welsch, S. ; Lescop, C. ; Scheer, M. ; Réau, R., *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 8592.

[77] (a) Tomé-Andrés, I. ; Winscom, C. J. ; Coppo, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 3567. (b) Yam, V. W.-W. ; Cheng, E. C.-C. ; Zhu, N., *Chem. Commun.*, 2001, 1028. (c) Yam, V. W.-W. ; Lam, C.-H. ; Fung, W. K.-M. ; Cheung, K.-K., *Inorg. Chem*. 2001, 40, 3435.

[78] (a) Puddephatt, R. J., Chem. Soc. Rev., 1983, 12, 99. (b) Lee, Y.-A. ; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7778. (c) Pamplin, C. B. ; Rettig, S. J. ; Patrick, B. O. ; James, B. R., *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 4117.

[79] (a) Yang, R.-N. ; Sun, Y.-A. ; Hou, Y.-M. ; Hu, X.-Y. ; Jin, D.-M., *Inorg. Chim. Acta*. 2000, 304, 1. (b) Brandys, M.-C. ; Jennings, M. C. ; Puddephatt, R. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2000, 4601. (c) Brandys, M.-C. ; Puddephatt, R. J., *Chem. Commun*, 2001, 1280. (d) Yam, V. W.-W. ; Lo, W.-Y. ; Zhu, N., *Chem. Commun*, 2003, 2446. (e) Sivasankar, C. ; Bera, J. K. ; Nethaji, M. ; Samuelson, A.G., *J. Organ. Chem*. 2004, 689, 2726. (f) Lo, W.-Y. ; Lam, C.-H. ; Yam, V. W.-W. ;

Zhu, N. ; Cheung, K.-K. ; Fathallah, S. ; Messaoudi, S. ; Le Guennic, B. ; Kahlal, S. ; Halet, J.-F., *J. Am. Chem. Soc*. 2004, 126, 7300. (g) Lam, W. H. ; Cheng, E. C.-C. ; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem*. 2006, 45, 9434. (h) Tang, H.-S. ; Zhu, N. ; Yam, V. W.-W., *Organ*. 2007, 26, 22. (i) Brandys, M.-C. ; Jennings, M. C. ; Puddephatt, R. J. ; Prudhomme, R. E. ; Bazuin, C. G., *J. Inorg. Organomet. Polym,* 2010, 20, 519. (j) Brucea, M. I. ; Low, P. J. ; Nicholsonc, B. K. ; Skelton, B. W. ; Zaitsevaa, N. N. ; Zhao, X. L., *J. Organ. Chem*. 2010, 695, 1569.

[80] (a) Kuehl, C. L. ; Huang, S. D. ; Stang, P.J., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9634. (b) Das, N. ; Mukherjee, P. S. ; Arif, A. M. ; Stang. P. J., *J. Am. Chem. Soc*. 2003, 125, 13950. (c) Resendiz, M. J. E. ; Noveron, J. C. ; Disteldorf, H. ; Fischer, S. ; Stang. P. J., *Org. Lett.* 2004, 6, 651. (d) Mukherjee, P. S. ; Das, N. ; Kryschenko, Y. K. ; Arif, A. M. ; Stang, P. J., *J. Am. Chem. Soc*. 2004, 126, 2464.

[81] Sommer, R. D. ; Rheingold, A. L. ; Goshe, A. J. ; Bosnich, B., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3940.

[82] Crowley, J. D. ; Goshe, A. J. ; Bosnich, B., *Chem. Commun*. (Cambridge, U. K.), 2003, 2824.

[83] Rajendran, T. ; Manimaran, B. ; Liao, R.-T. ; Lin, R.-J. ; Thanasekaran, P. ; Lee, G.-H. ; Peng, S.-M. ; Liu, Y.-H. ; Chang, I.-J. ; Rajagopal, S. ; Lu, K.-L., *Inorg. Chem*. 2003, 42, 6388.

[84] (a) Rajendran, T. ; Manimaran, B. ; Lee, F.-Y. ; Lee, G.-H. ; Peng, S.-M. ; Wang, C. M. ; Lu, K.-L., *Inorg. Chem*. 2000, 39, 2016. (b) Sun, S.-S. ; Lees, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8956. (c) Benkstein, K. D. ; Hupp, J. T. ; Stern, C. L., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 2891. (d) Benkstein, K. D. ; Hupp, J. T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2000, 342, 151. (e) Sun, S.-S. ; Lees, A. J., *Chem. Commun*. (Cambridge, U. K.) 2001, 103.

[85] (a) Barry, N. P. E. ; Edafe, F. ; Therrien, B., *Dalton Trans*., 2011, 40, 7172. (b) Vajpayee, V. ; Song, Y. H. ; Yang, Y. J. ; Kang, S. C. ; Cook, T. R. ; Kim, D. W. ; Lah, M. S. ; Kim, I. S. ; Wang, M. ; Stang, P. J. ; Chi, K.-W., *Organometallics*, 2011, 30, 6482. (c) Mishra, A. ; Jung, H. ; Park, J. W. ; Kim, H. K. ; Kim, H. ; Stang, P. J. ; Chi, K.-W., *Organometallics*, 2012, 31, 3519. (d) Vajpayee, V. ; Song, Y. H. ; Jung, Y. J. ; Kang, S. C. ; Kim, H. ; Kim, S. ; Wang, M. ; Cook, T. R. ; Stang, P. J. ; Chi, K.-W., *Dalton Trans*., 2012, 41, 3046. (e) Vajpayee, V. ; Lee, S. M. ; Park, J. W. ; Dubey, A. ; Kim, H. ; Cook, T. R. ; Stang, P. J. ; Chi, K. W., *Organometallics*, 2013, 32, 1563.

[86] (a) Lee, T. K.-M. ; Zhu, N. ; Yam. V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 17646. (b) Yam, V. W.-W. ; Wong, K. M.-C., *Chem. Commun.* 2011, 47, 11579. (c) Rodríguez, L. ; Ferrer, M. ; Crehuet, R. ; Anglada, J. ; Lima, J. C., *Inorg. Chem*., 2012, 51, 7636. (d) Shakirova, J. R. ; Grachova, E. V. ; Gurzhiy, V. V. ; Koshevoy, I. O. ; Melnikov, A. S. ; Sizova, O. V. ; Tunik, S. P. ; Lagunad, A., *Dalton Trans.* 2012, 41, 2941.

[87] Yu, S.-Y ; Zhang, Z.-X ; Cheng, E. C.-C. ; Li, Y.-Z. ; Yam, V. W.-W. ; Huang, H.-P. ; Zhang, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17994.

[88] Tang, H.-S. ; Zhu, N. ; Yam, V. W.-W., *Organometallics*, 2007, 26, 22.

[89] (a) Mansour, M. A. ; Connick, W. B. ; Lachicotte, R. J. ; Gysling, H. J. ; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1329. (b) Lim, S. H. ; Olmstead, M. M. ; Balch, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 10229.

[90] (a) Li, C-.K. ; Lu, X.-X. ; Wong, K. M.-C. ; Chan, C.-L. ; Zhu, N. ; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem*., 2004, 43, 7421. (b) He, X. ; Lam, W. H. ; Zhu, N. ; Yam, V. W-W., *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 8842. (c) He, X. ; Cheng, E. C.-C. ; Zhu, N. ; Yam, V. W.-W., *Chem. Commun*., 2009, 27, 4016.

[91] Lee, Y. A. ; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 7778.

[92] Schneider, J. ; Lee, Y.-A. ; Perez, J. ; Brennessel, W. W. ; Flaschenriem, C. ; Eisenberg, R., *Inorg. Chem*., 2008, 47, 957.

[93] (a) Visinescu, D. ; Andruh, M. ; Muller, A. ; Schmidtmann, M. ; Journaux, Y., *Inorg. Chem. Commun*., 2002, 5, 42. (b) Visinescu, D. ; Pascu, G. I. ; Andruh, M. ; Magull, J. ; Roesky, H. W., *Inorg. Chim. Acta.*, 2002, 340, 201. (c) Visinescu, D. ; Madalan, A. M. ; Kravtsov, V. ; Simonov, Y. A. ; Schmidtmann, M. ; Muller, A. ; Andruh. M., *Polyhedron*, 2003, 22, 1385.

[94] Nohra, B. ; Yao, Y. ; Lescop, C. ; Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed*., 2007, 46, 8242.

CHAPITRE III

Assemblages supramoléculaires composés d'ions Cu(I) liés à des ligands polyphosphines et connectés par des ligands cyanures

I. Résultats préliminaires

A la fin de sa thèse, le Dr. Medhi El Sayed Moussa a démontré que la réaction du clip préassemblé 1 « Cu_2dppm_2 » avec le cyanure de cuivre CuCN, permet d'obtenir un métallacycle tétramétallique dicationique $[Cu_4(\mu_2\text{-dppm})_4(CN)_2].(PF_6)_2$ 2 (Figure 68). Ce complexe 2 est formé par deux fragments $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2]$ reliés par deux ligands connecteurs ditopiques CN^-. Chaque centre métallique Cu(I) est coordiné à deux atomes de phosphore et à un atome de carbone ou d'azote des ligands cyano. Ceci confère aux centres métalliques une géométrie trigonale plan distordue différente de leur géométrie tétraédrique retrouvée au sein du précurseur 1. De plus, la distance entre les ions Cu(I) a chuté de manière significative après formation du métallacycle (2 : d(Cu-Cu) = 2,87 Å) ; soit à la limite des distances intermétalliques acceptées pour des interactions métallophiles (valeur proche de la somme des rayons de Van Der Waals du Cu(I)).
D'un point de vue propriétés, ce complexe 2 est un très bon émetteur bleu à température ambiante à l'état solide, sous irradiation UV. Le clip bimétallique 1 quant à lui n'est pas stable à l'état solide dans les conditions ambiantes.

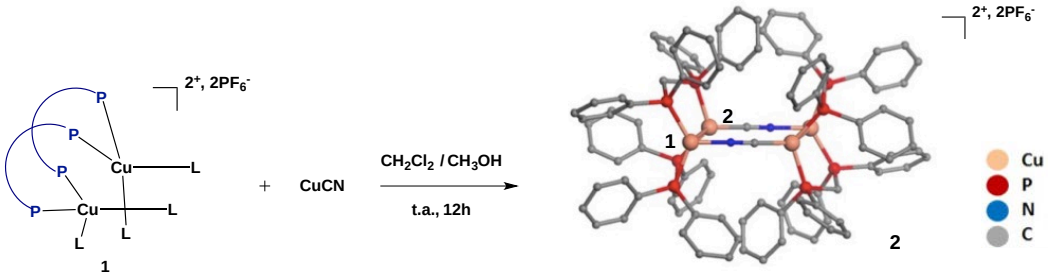


Figure 68. Structure RX du métallacycle 2 synthétisé à partir du clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2]^{2+}$ 1 et du cyanure de cuivre CuCN (les atomes d'hydrogènes, les contre-ions et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté).

A l'état solide, le composé 2 présente une forte absorption dans la région du proche UV et le maximum de son spectre d'émission à 298 K est centré à 457 nm (λ_{exc} = 320 nm ; Figure 69). Cette large bande d'émission est associée à un rendement quantique ϕ de 72% et un temps de vie bis-exponentiel τ d'environ 10 et 40 µs. Quand il est refroidi à 80 K, toujours sous une longueur d'onde d'excitation de 320 nm, un déplacement bathochrome progressif de son spectre d'émission est observé : la couleur d'émission passe au vert intense avec un maximum d'intensité λ_{em} du spectre = 486 nm ($\Delta\lambda_{em}$ = 0,162 eV). Au contraire, lorsqu'il est chauffé jusqu'à 405 K ce maximum d'intensité d'émission reste plutôt stable et atteint un plateau.
De plus, en refroidissant le dérivé 2 de 405 K à 80 K, son temps de vie d'émission augmente d'un facteur supérieur à soixante, avec τ = 0,37 et 3,1 µs à 405 K et τ = 40 et 200 µs à 80 K (soit les deux contributions extraites de l'étude de la variation de l'état excité en fonction de la température).
Ce déplacement de la bande d'émission en fonction de la température est totalement réversible et le cluster de Cu(I) 2 recouvre sa luminescence de couleur bleue quand il est de nouveau à 298 K ; il présente donc des propriétés de thermochromisme en luminescence.

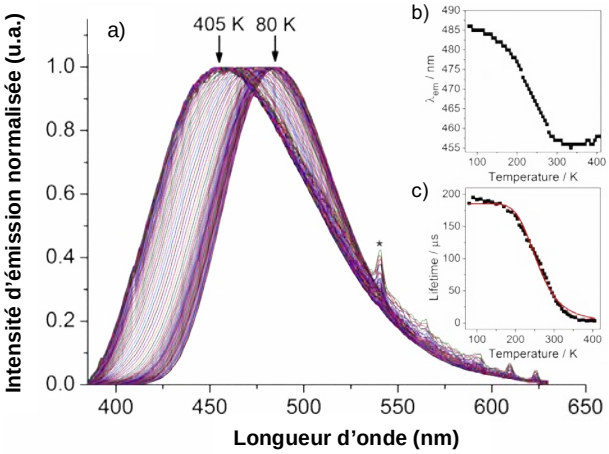


*Figure 69. a) Spectres d'émission à l'état solide du complexe 2 à différentes températures entre 405 K et 80 K (λ_{exc} = 320 nm). Les encadrés représentent respectivement b) la variation des maxima d'émission λ_{em} et c) celle des temps de vie τ en fonction de la température. *Artefacts liés à l'appareil de mesure. Ces études ont été réalisées par le Dr. Hok-Lai Wong au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong Kong.*

Afin de mieux comprendre l'éventuelle relation entre ce phénomène de thermochromisme en luminescence et les structures moléculaires du dérivé 2, des analyses de structures par rayons X en fonction de la température ont été mises en œuvre sur des mêmes cristaux à 250 K, 200 K, 150 K et 100 K. Les données structurales ont permis de révéler une contraction modérée (environ 3,2 %) du volume de la maille en refroidissant, qui passe de 5494(2) Å^3 (250 K) à 5315,3(8) Å^3 (100 K). Cette contraction du volume affecte surtout l'arrangement relatif moléculaire des contre-ions PF_6, des molécules de solvants incluses et des cycles phényles des ligands dppm en périphérie. Il est assez intéressant de remarquer que la variation de température n'altère pas les paramètres métriques concernant les centres métalliques et le métallacycle lui-même ; ce qui révèle la rigidité structurale de cet assemblage supramoléculaire 2. En effet, les distances intermétalliques ne changent quasiment pas (d(Cu(1)-Cu(2) = 2,8668(7) Å (250 K) ; 2,8662(7) Å (200 K) ; 2,8655(8) Å (150 K) ; 2,8669(6) Å (100 K)), la taille et la forme du métallacycle non plus.

L'origine de ce phénomène de thermochromisme en luminescence ne peut donc pas être corrélé à une modification de la structure moléculaire à l'état fondamental en fonction de la température. De plus, le déplacement bathochrome progressif du spectre d'émission du complexe 2 est très différent du profil observé pour les dérivés de type $[Cu_4I_4]$ (cf. page 133), mais semble proche du comportement décrit pour les complexes mono- et bimétalliques de Cu(I) présentant de la fluorescence retardée par activation thermique (TADF, cf. pages 144-148).

Des études approfondies du temps de vie en fonction de la température ont confirmé cette hypothèse (Figure 69c). En corrélant la composante lente du temps de vie τ à l'équation suivante, les valeurs de $\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ = 1560 cm^{-1}, $\tau(S_1)$ = 9,9 ns et $\tau(T_1)$ = 185 µs ont pu être obtenues :

$$\tau(\mathrm{obs}) = \frac{1 + \frac{1}{3}\exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})}{\frac{1}{\tau(T_1)} + \frac{1}{3\tau(S_1)}\exp(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T})}$$

avec τ(obs), $\tau(S_1)$, $\tau(T_1)$, k_B, T et ΔE_{ST} représentant le temps de vie observé, le temps de vie associé à l'état singulet S_1, le temps de vie associé à l'état triplet T_1, la constante de Boltzmann, la température et la différence d'énergie entre les états excités S_1 et T_1, respectivement.

Les calculs théoriques (TD-DFT) révèlent que les propriétés de luminescence du complexe 2 proviennent de la transition entre l'orbitale la plus haute occupée HO (de nature métal-cyano anti-liante) et l'orbitale la plus basse vacante BV (de caractère MLCT impliquant les quatre Cu(I) du métallacycle). Les deux états excités S_1 et T_1 sont proches en énergie, S_1 étant 4,8 kcal/mol (1680 cm^{-1}) moins stable que T_1 ; ce qui est en total accord avec la valeur expérimentale (1560 cm^{-1}). Ce type de configurations électroniques des états émissifs excités est un des paramètres qui rend possible le phénomène de TADF chez ce composé 2 ($\Delta E(S_1\text{-}T_1) < 3000$ cm^{-1}). En effet, à basse température seul l'état triplet T_1 est peuplé (phosphorescence) et associé à de longs temps de vie de l'ordre de la microseconde. A température ambiante, l'état excité S_1 est thermiquement peuplé et un équilibre entre la phosphorescence et le TADF est observé.

Ces études montrent alors le potentiel de l'approche synthétique adoptée, utilisant un précurseur de Cu(I) pré-assemblé pour diriger de manière sélective le développement de nouveaux dérivés polymétalliques émissifs à l'état solide. Aussi, l'intérêt d'utiliser des ligands connecteurs cyano labiles réside dans le fait que des réarrangements moléculaires peuvent potentiellement avoir lieu à l'état excité (modifications des interactions Cu(I)-Cu(I)), et ainsi avoir un impact sur les propriétés photophysiques de cette classe de complexes.

Sur la base de ce résultat original, nous nous sommes alors intéressés à changer la source de ligand cyano dans cette réaction. Il est à noter que les mesures photophysiques décrites dans cette partie du travail de thèse ont été réalisées au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong-Kong et à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes au laboratoire de la composante CSM de l'INSA de Rennes.

II. Assemblage supramoléculaire en forme d'hélice thermochrome en luminescence C1 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le cyanure de potassium KCN

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C1

Basée sur l'approche supramoléculaire précédemment décrite, le complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ a été utilisé comme clip bimétallique en utilisant le cyanure de potassium comme source de ligand connecteur cyano CN^-. Pour ce faire, un protocole similaire a été mis en place : le complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ 1 est tout d'abord préparé en mettant en réaction la dppm et le $[Cu(CH_3CN)_4].PF_6$ dissous dans du dichlorométhane avec un ratio 1:1 pendant 20 minutes, sous atmosphère inerte, à température ambiante. Ce complexe est ensuite ajouté à une suspension sous agitation de deux équivalents (par rapport au complexe 1) de cyanure de potassium KCN dans du méthanol. Le mélange réactionnel (solution blanchâtre) est vigoureusement agité durant une nuit à température ambiante, induisant la formation d'un précipité blanc. La solution de ce mélange réactionnel est ensuite filtrée et le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de cette solution brute montre un large signal centré à -16,6 ppm, indiquant probablement un équilibre entre plusieurs espèces en solutions. Cette solution est ensuite mise à cristalliser sous atmosphère inerte en présence de vapeurs de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des cristaux ayant la forme d'aiguilles correspondant à l'assemblage supramoléculaire C1 (Schéma 54), avec un rendement de 67%. Après séchage à température ambiante, les cristaux recueillis sont incolores à la lumière du visible mais, émettent une lumière de couleur jaune sous irradiation UV.

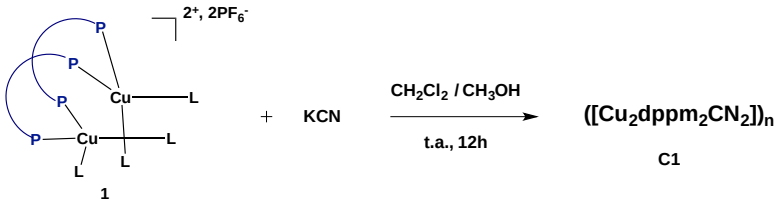


Schéma 54. Assemblage supramoléculaire C1 à partir de la réaction entre le clip Cu_2dppm_2 et le KCN.

Ce polymère de coordination C1 n'est pas très soluble dans les solvants polaires conventionnels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$, acétone) mais, montre une grande stabilité à l'air à l'état solide.

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C1 dissous dans le CD_2Cl_2 représente un large signal centré à -13,9 ppm. Ce signal RMN $^{31}P\{^1H\}$ indique aussi qu'il n'y a pas de dppm libre ou de complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ en solution car, leurs signaux en RMN $^{31}P\{^1H\}$ sont respectivement représentés par des singulets à -22,8 ppm et -8,9 ppm. Le spectre RMN ^1H des cristaux C1 dans le CD_2Cl_2 est composé de deux larges signaux à 2,38 et 3,22 ppm représentant les protons des fragments méthylènes des ligands dppm et, dans la partie aromatique se trouvent plusieurs larges signaux entre 6,47 et 7,64 ppm, qui correspondent aux groupements phényles des

ligands dppm. De plus, ce spectre RMN ^{1}H ne présente aucun signal relatif aux ligands acétonitriles coordinés sur les ions Cu(I).

Le spectre infrarouge de ce composé C1 révèle la présence de groupements cyano (ν(C≡N)) avec deux bandes proches à 2072 et 2116 cm^{-1}, suggérant deux types de coordination distincts vis à vis de ces ligands connecteurs. Il n'y a vraisemblablement pas de molécules de KCN libres, celui-ci ayant une bande à 2078 cm^{-1}.

Toutes ces données spectroscopiques suggèrent donc une substitution des ligands acétonitriles labiles du précurseur pré-assemblé 1 par des fragments comportant des unité(s) CN^{-}.

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C1

Une étude de diffraction par rayons X à 100 K a été réalisée sur des monocristaux du dérivé C1. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace *P*65 du système hexagonal.

Le complexe C1 est un polymère de coordination unidimensionnel neutre qui se propage en formant une hélice (Figure 70). Son unité de répétition a une structure proche de celle du clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$, avec ses dimères de cuivre(I) chélatés par deux dppm (Figure 70a). Un des deux ions cuivres (Cu(1)) présente une sphère de coordination tétraédrique distordue, étant coordiné par deux atomes de phosphore et deux ligands CN^{-} : un d'entre eux connecte les unités de répétition entre elles, l'autre ponte les deux centres métalliques du clip avec un mode de coordination particulier de type « end-on, side-on ». Le deuxième centre métallique (Cu(2)) est, lui, trigonal plan distordu étant coordiné à deux atomes de phosphore et au ligand CN^{-} connecteur. De plus, l'unité asymétrique est complétée par cinq molécules de CH_2Cl_2.

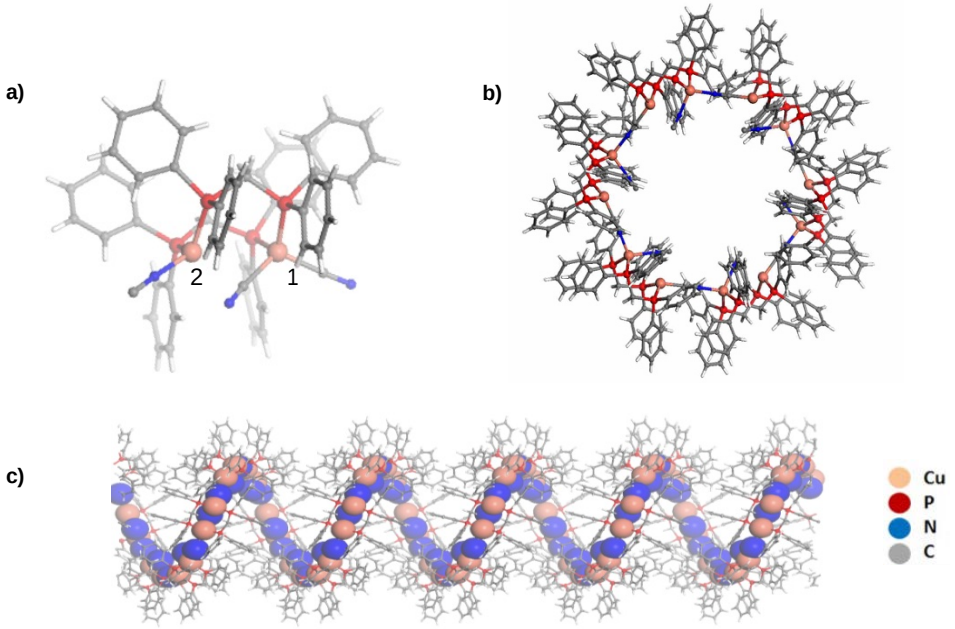


Figure 70. Structure déterminée par diffraction des rayons X du polymère de coordination en hélice C1 a) l'unité de répétition ; b) vue selon l'axe c ; c) vue globale selon l'axe b (la localisation des atomes de carbone et d'azote des ligands cyano est ici arbitraire).

La structure étendue du complexe C1 est alors formée en connectant deux à deux ces unités de répétition. Celles-ci s'enchaînent en une structure unidimensionnelle étendue présentant une organisation tridimensionnelle remarquable en hélice (Figure 70c). Le pas de l'hélice est constitué de l'enchaînement de six unités de répétition. De plus, le groupe d'espace P65 étant non centrosymétrique, un seul type d'hélice (P ou M) est présent dans un monocristal. Néanmoins, cette synthèse n'a aucune raison d'être énantiosélective et au cours de la cristallisation, des monocristaux de type « P » et de type « M » sont synthétisés. Il est à noter que les atomes de carbone et d'azote des ligands CN^- sont désordonnés et la symétrie en cristallographie nécessite une contribution de 50% pour le carbone et 50% pour l'azote sur chacun des sites atomiques.

Les paramètres métriques liés aux atomes qui forment l'unité de répétition de ce complexe C1, soit les longueurs de liaisons Cu-P (2,227(1) – 2,280(1) Å) et Cu-C(N) (1,971(5) – 1,976(6) Å), avec les angles Cu-N≡C (157(1)° - 177,9(5)°) sont dans des ordres de grandeurs connus dans la littérature pour les complexes de Cu(I). A noter que les liaisons Cu-C(N) les plus longues sont entre les centres métalliques et le fragment C≡N qui les coordine en mode « end-on, side-on », et sont de plus associées aux angles Cu-N≡C les plus aigus. La distance intermétallique entre les cuivres est de 3,481(2) Å ; ce qui signifie qu'il y a aucune interaction métallophile entre ces derniers, comme pour le précurseur $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C1

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C1

Le spectre d'absorption UV-visible du dérivé C1 à l'état solide à 290 K présente une large bande centrée aux environs de 320 nm (Figure 71), correspondant aux transitions π-π* associées aux fragments phényles des ligands dppm. La présence d'une petite bande à 500 nm montre que le composé C1 absorbe faiblement dans cette région.

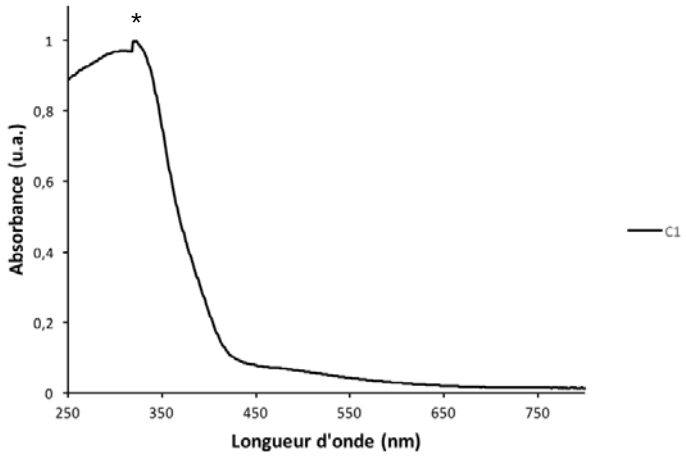


Figure 71. Spectre d'absorption à l'état solide du dérivé C1 à 290 K (artefact lié au changement de lampe de l'appareil).*

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C1

A température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé supramoléculaire C1 à l'état solide est émissif dans le jaune (qu'il soit sous forme cristalline ou amorphe). Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, il est désormais émissif dans le bleu très pâle sous la même longueur d'onde d'excitation (Figure 72). Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il retrouve progressivement son émission dans le jaune ; ceci indique que le complexe de Cu(I) C1 possède des propriétés de thermochromisme en luminescence (cf. page 133). Ce changement de couleur d'émission est quasi-immédiat et totalement réversible.

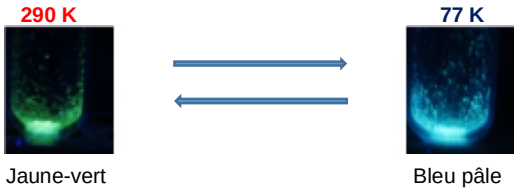


Figure 72. Thermochromisme en luminescence réversible du complexe C1 (λ_{exc} = 365 nm).

Le spectre d'émission à l'état solide à 290 K du dérivé C1 (Figure 73) présente une large bande intense centrée à λ_{em} = 538 nm pour une longueur d'onde d'excitation à λ_{exc} = 375 nm (Figure 74). Son rendement quantique d'émission à température ambiante mesuré à la même longueur d'onde d'excitation est de l'ordre de 20%. Son spectre d'émission à l'état solide à 77 K présente quant à lui une bande beaucoup plus intense (intensité multipliée par 34 par rapport au spectre à 290 K) à λ_{em} = 468 nm pour une longueur d'onde d'excitation à λ_{exc} = 320 nm (Figure 73). Ce déplacement hypsochrome des propriétés d'émission ($\Delta\lambda_{em}$ = 70 nm) observé à l'état solide entre 290 K et 77 K correspond au phénomène de thermochromisme en luminescence qui avait été observé à l'œil nu sous irradiation UV, lorsque le complexe C1 était refroidi dans de l'azote liquide.

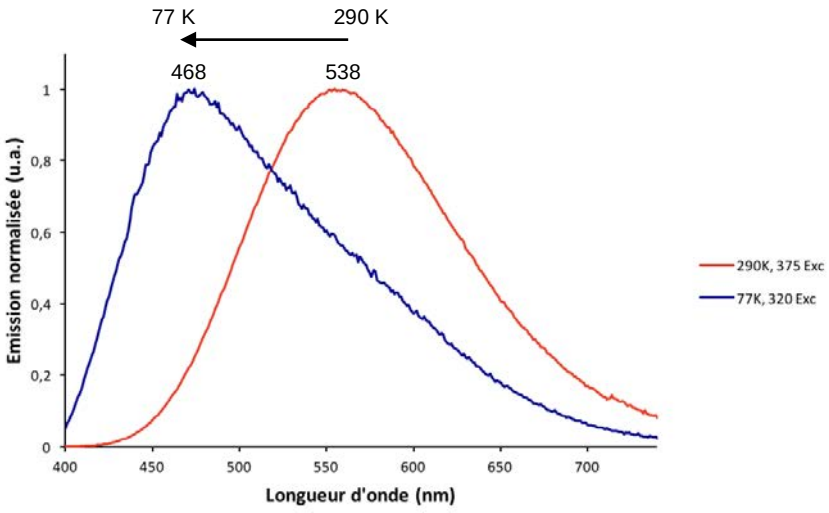


Figure 73. Spectres d'émission à l'état solide du dérivé C1 à 290 K (en rouge) et à 77 K (en bleu) pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 375 et 320 nm, respectivement.

Il est à noter que le choix des longueurs d'onde d'excitation appliquées est dû au fait que l'allure des spectres d'excitation mesurés est différente en fonction de la température. En effet, la bande d'émission à 290 K centrée à 538 nm traduit bien une émission du dérivé C1 dans la zone jaune du spectre visible (λ_{exc} = 375 nm) ; et la bande intense centrée à 468 nm à 77 K indique bien que le composé C1 est un émetteur bleu à cette température (λ_{exc} = 320 nm). D'une manière remarquable à basse température, le spectre d'excitation du dérivé C1 présente aussi deux bandes : une centrée à environ 320 nm et une autre plus intense à 375 nm (correspondant à celle observée à température ambiante ; Figure 74).

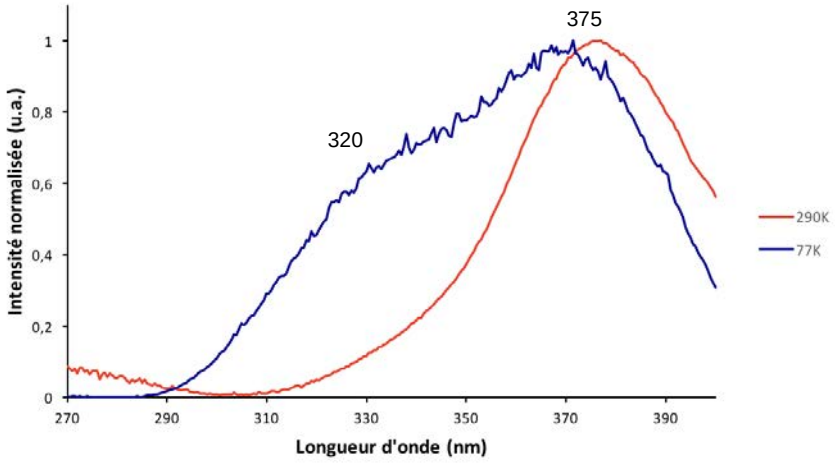


Figure 74. Spectres d'excitation à l'état solide du dérivé C1 à 290 K (λ_{em} = 538 nm ; en rouge) et 77 K (λ_{em} = 468 nm ; en bleu).

Il a ensuite été observé que le spectre d'émission à 77 K avec une longueur d'onde d'excitation de 375 nm présente un maximum d'intensité λ_{em} centré à 556 nm, similaire à celui observé à température ambiante ; ce qui implique que le phénomène de thermochromisme n'est pas observé lorsque λ_{exc} = 375 nm.

Des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation (avec 320 nm ≤ λ_{exc} ≤ 375 nm) à 77 K ont alors été enregistrés (Figure 75a). A 77 K, lorsque le complexe C1 est excité à 320 et 330 nm, la bande d'émission est centrée aux environs de 470 nm. Quand λ_{exc} = 340 nm, une nouvelle bande centrée vers 550 nm apparaît, pour ensuite dominer quand la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} passe à 350 nm. Cette nouvelle bande qui a un maximum vers 553 nm, correspondant à celle retrouvée à 290 K, est totalement majoritaire quand λ_{exc} = 360 nm et 375 nm. Il est à noter que l'intensité d'émission augmente aussi avec la longueur d'onde d'excitation (avec une bande d'émission plus de quatre fois plus intense quand λ_{exc} = 375 nm comparée à la bande obtenue quand λ_{exc} = 320 nm) ; la bande à plus basse énergie étant alors la plus intense (Figure 75b).

De plus, le temps de vie associé à l'état excité de ce dérivé C1 (τ = 50 µs) à température ambiante est presque cinq fois plus long à 77 K. Que la longueur d'onde d'excitation soit de 320 nm ou de 375 nm, le temps de vie τ reste proche de 240 µs à basse température ; ce qui prédit qu'un seul processus électronique est impliqué dans les propriétés d'émission de ce composé C1 à 77 K.

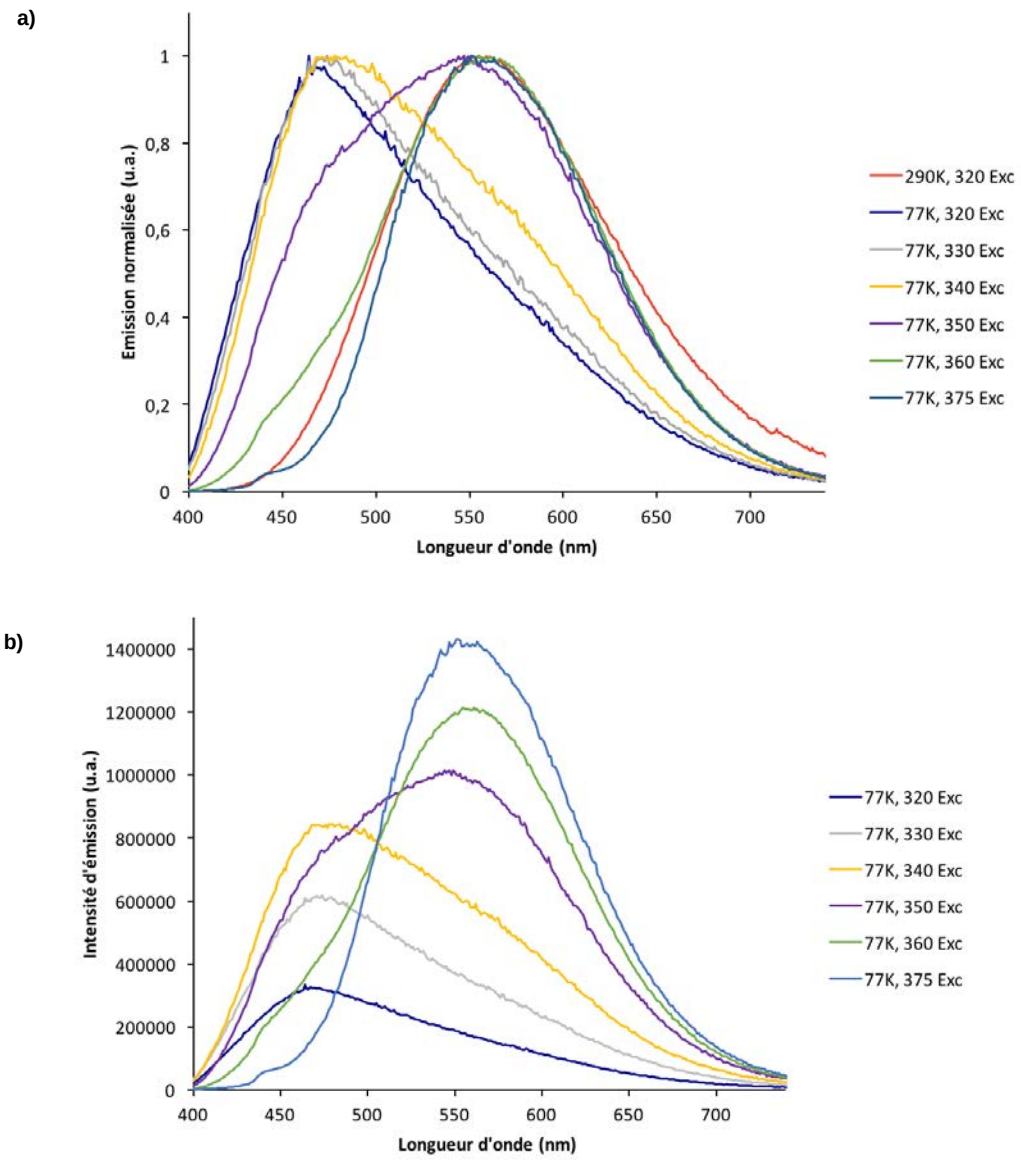


Figure 75. a) Spectres d'émission normalisée du dérivé C1 à 290K (λ_{exc} = 320 nm) et à 77 K à différentes longueurs d'onde d'excitation (320 nm < λ_{exc} < 375 nm) ; b) Spectres d'émission non normalisée du dérivé C1 à 77 K aux mêmes longueurs d'onde d'excitation.

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu dans ce phénomène de thermochromisme en luminescence, j'ai réalisé des études d'émission en fonction de la température dans le cadre du projet ANR-RGC International P-electromolmat au sein du groupe du Pr. Vivian W.-W. Yam à l'Université de Hong-Kong. Ces spectres d'émission ont été enregistrés en diminuant la température tous les 10 K entre 290 K et 90 K (Figure 76), et pour mettre en évidence la contribution des deux bandes d'énergies différentes observées, une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} intermédiaire de 350 nm a été choisie (320 nm < λ_{exc} < 375 nm ; Figure 74).

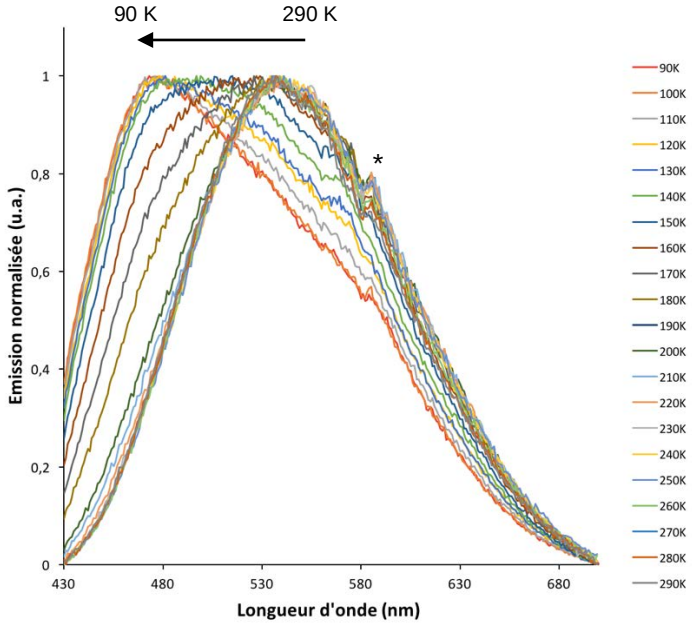


*Figure 76. Spectres d'émission à l'état solide de l'hélice C1 entre 90 K et 290 K enregistrés à l'Université de Hong Kong (λ_{exc} = 350 nm ; * artefact lié à l'appareil de mesure).*

Le déplacement hypsochrome du maximum d'émission λ_{em} observé avec l'abaissement de la température se fait par étapes : - ce maximum est stabilisé aux environs de 536 nm entre 290 K et 160 K, - puis se déplace rapidement vers les plus petites longueurs d'onde jusqu'à atteindre 481 nm à 90 K. De plus, des changements d'intensités du spectre d'émission ont été observés : les bandes deviennent de plus en plus intenses entre 290 K et 130 K, et deviennent plus faibles en intensité à plus basse température.

Il est à noter que l'enveloppe globale des spectres d'émission enregistrés à basse température (avec λ_{exc} = 350 nm) suggère la superposition de différentes bandes d'émission dont les intensités relatives varient en fonction de la température. Cette observation suggère l'intervention de différents niveaux énergétiques émissifs dont la contribution dépend aussi de la température.

Afin d'élucider ce phénomène de thermochromisme et tenter d'identifier les modifications structurales qui interviennent, une étude en variation de la température de la structure cristallographique par diffraction des rayons X du composé C1 a été réalisée, en faisant des mesures de diffraction RX sur un monocristal soumis à différentes températures. Les affinements réalisés à partir de ces mêmes mesures effectuées à 100 K, 175 K et 250 K montrent que le fragment CN^- pontant entre les deux centres métalliques Cu(I) dans l'unité de répétition est très labile et relativement mal localisé (les atomes de carbone et d'azote ont été localisés sur les mêmes positions atomiques avec des populations relatives de 50/50). De ce fait, l'analyse fine des données métriques obtenues et leur comparaison en fonction de la température n'est pas possible. Néanmoins, ces mesures permettent de mettre en évidence le fait que lorsque la température augmente, la distance intermétallique augmente notablement et une décoordination partielle du fragment pontant CN^-

est observée, alors qu'il tend à se localiser entre les deux centres métalliques de manière plus symétrique à 250 K qu'à 100 K.

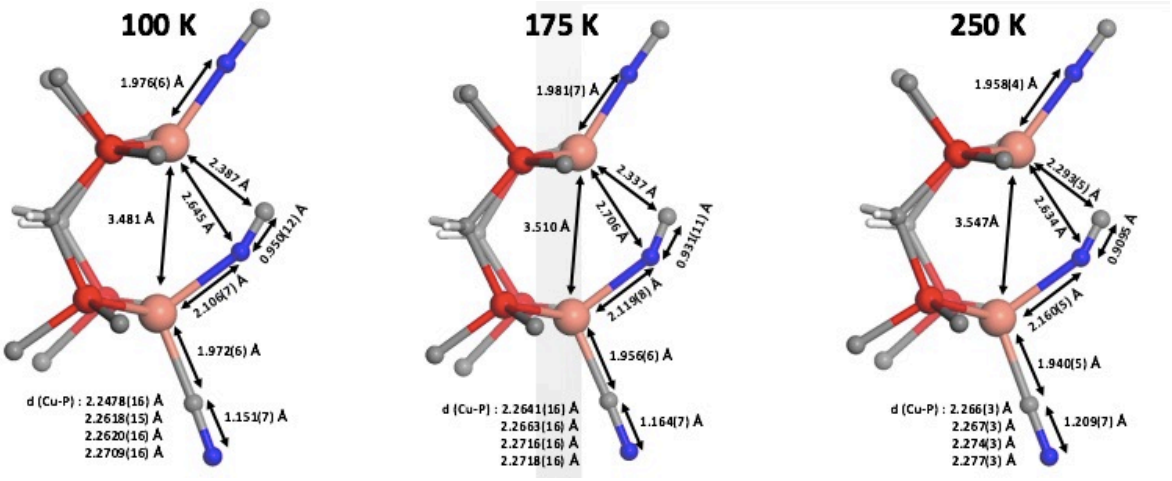


Figure 77. Structures par rayons X sur monocristaux du composé C1 à 100 K, 175 K et 250 K (seuls les carbones C_{ipso} des cycles phényles sont représentés ; la localisation des atomes de carbone et d'azote du fragment CN^- est arbitraire).

Ces données montrent plus particulièrement que la structure moléculaire du composé C1 n'est pas figée avec la température, à la différence du composé 2 précédemment étudié et décrit en introduction. Une telle modulation de la structure moléculaire en fonction de la température induit forcément une modification de la structure électronique de ce composé dans l'état fondamental, et surtout dans l'état excité. Ce constat suggère alors que les états énergétiques responsables des propriétés d'émission thermochromes observées peuvent notablement varier en fonction de la température au niveau de leur structure électronique propre. De plus, des croisements peuvent avoir lieu, impliquant des états énergétiques qui ne sont pas forcément corrélés. Cela peut expliquer l'évolution observée de l'enveloppe des spectres d'émission, qui suggère l'intervention d'au moins deux transitions énergétiques ayant des participations variables en fonction de la température.

Ces mesures démontrent que dans le cas du composé C1, la structure moléculaire à l'état solide évolue en fonction de la température : une variation notable du mode de coordination du ligand CN- est observée, ainsi qu'une modification de la distance intermétallique. Un tel processus impacte forcément la structure moléculaire dans son état fondamental et très certainement aussi dans son état excité. La compréhension fine des phénomènes photophysiques instaurés dans ce composé C1 s'annonce *a priori* complexe, car sa structure électronique est dépendante de la température.

III. Assemblage supramoléculaire luminescent en forme de « disque » C2 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le cyanure de potassium KCN

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C2

Lorsque la synthèse précédente menant au dérivé C1 est réalisée sous air plutôt qu'en conditions inertes, un nouveau composé C2 peut être également isolé (Schéma 55). Selon les conditions de cristallisation, les rendements liés à cette synthèse varient entre 13 et 40 % pour le composé C2 (par rapport au composé C1). L'obtention de ce nouveau composé est en accord avec l'hypothèse selon laquelle plusieurs espèces seraient en équilibre en solution (large signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$ à -16,6 ppm de la solution brute avant cristallisation).

La modification des conditions réactionnelles peut entraîner la formation d'une autre espèce. En effet, il est possible que l'oxygène de l'air puisse modifier les processus qui ont lieu durant la synthèse exclusive du dérivé C1 en milieu inerte (oxydation de certains ions Cu(I) en Cu(II) par exemple). Les cristaux C2 (en forme de blocs) peuvent être séparés, manuellement de ceux du composé C1 (en forme de fines aiguilles) en raison de leur différence morphologique, à l'aide d'un microscope. A température ambiante, les cristaux du complexe C2 sont incolores à la lumière du visible et émissifs dans le jaune-vert sous irradiation UV.

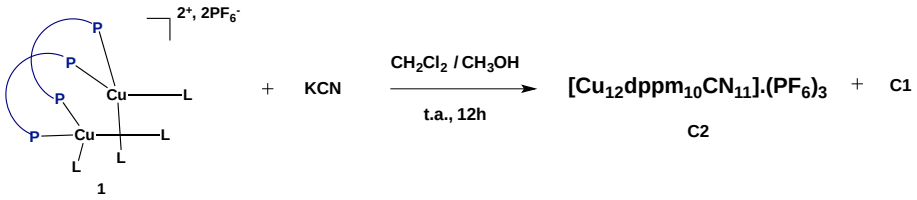


Schéma 55. Assemblage supramoléculaire C2 à partir de la réaction entre le clip Cu_2dppm_2 et le KCN.

Le dérivé C2 est soluble dans les solvants polaires conventionnels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$), mais aussi dans l'acétone contrairement à l'hélice C1 ; un autre procédé de séparation des différents cristaux consiste donc à solubiliser le complexe C2 dans l'acétone, récupérer la solution en filtrant les cristaux C1 insolubles, puis de remettre à cristalliser C2 pour avoir un échantillon pur. Le dérivé C2 à l'état solide est lui aussi stable à l'air, à l'abri de l'humidité.

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C2 dans le CD_2Cl_2 représente deux larges signaux très proches centrés à -13,9 ppm (similaire à celui observé pour le dérivé C1) et -16,1 ppm, indiquant aussi l'absence de dppm libre ou de complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ 1 en solution (RMN $^{31}P\{^1H\}$; δ = -22,8 ppm et -8,9 ppm respectivement). Le spectre RMN ^1H des cristaux C2 dans le CD_2Cl_2 est composé de quatre larges signaux à 2,45 ppm, 2,65 ppm, 3,08 ppm et 3,22 ppm représentant les protons des fragments méthylènes des ligands dppm ; l'intégration des signaux (4:1:1:4) suggère la présence de quatre ligands dppm équivalents et d'un ligand dppm se trouvant dans un environnement différent. Dans la partie aromatique du spectre RMN ^1H se trouvent

plusieurs larges signaux entre 6,12 et 8,04 ppm, qui correspondent aux groupements phényles des ligands dppm. Aucun signal correspondant à des ligands acétonitriles n'est observé.
De plus, le spectre infrarouge de ce composé C2 révèle la présence de groupements cyano (ν(C≡N)) avec deux bandes de vibration proches à 2071 et 2119 cm^{-1} (très similaires à celles observées dans le spectre infrarouge du complexe C1), suggérant deux types de coordination distincts vis à vis de ces ligands connecteurs. Il n'y a donc pas de molécules de KCN libres, celles-ci étant caractérisées par une bande à 2078 cm^{-1}. Toutes ces données spectroscopiques se révèlent être proches de celles de l'hélice C1 et suggèrent aussi une substitution des ligands acétonitriles labiles par des fragments comportant des unité(s) CN^-.

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C2

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées sur des monocristaux du dérivé C2 à 123 K. Ce dernier cristallise selon une maille monoclinique dans le groupe d'espace *P*21/*c*.
Le complexe C2 se révèle être un assemblage supramoléculaire polymétallique composé de douze ions Cu(I), dix ligands dppm et onze ligands CN^- (Figure 78). Un désordre configurationnel important est observé au sein de ce dérivé à l'état solide et, pour la simplicité de la description, la structure d'un des deux conformères observés à l'état solide est d'abord considérée (conformère (A)). L'unité asymétrique est complétée par un anion PF_6^- désordonné sur deux positions (taux d'occupation 65/35) et dix-sept molécules de CH_2Cl_2 désordonnées.

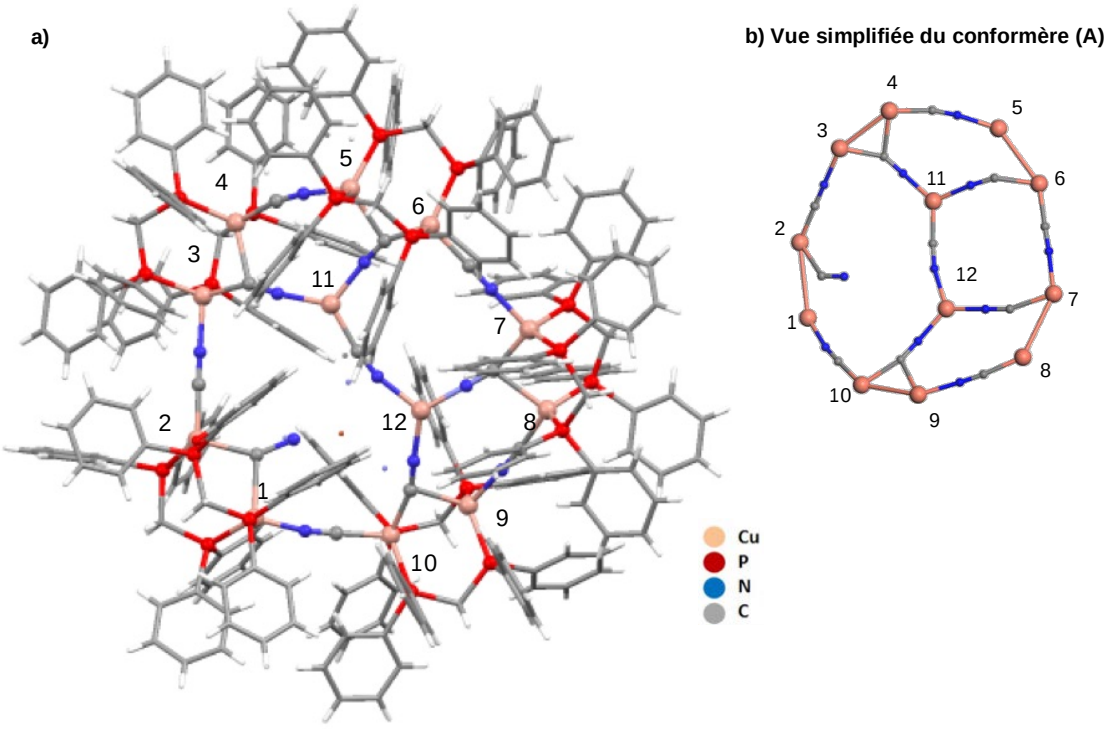


Figure 78. a) Structure moléculaire du conformère (A) déterminée par rayons X sur monocristaux du complexe C2 (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté ; la localisation des atomes de carbone et d'azote des ligands cyano est ici arbitraire) ; b) Vue simplifiée de la structure RX du composé C2 (seuls les atomes de Cu(I) et les ligands cyano sont représentés).

Au niveau structural, le dérivé C2 peut être défini comme étant globalement basé sur un disque assez plan, formé à sa périphérie par cinq dimères de Cu(I) (Cu(1) à Cu(10)) reliés par cinq fragments CN^- (Figure 78). Ces cinq dimères de Cu(I) sont eux-mêmes chacun stabilisés par deux ligands dppm, comme vu dans les structures précédentes. Sur chacun de ces dimères de Cu(I) (Cu(1)-Cu(2), Cu(3)-(4), Cu(5)-(6), Cu(7)-(8), Cu(9)-(10)), il y a de plus un atome d'un autre fragment CN^- qui connecte de manière pontante les deux atomes de Cu(I). Ces ions CN^- pointent vers l'intérieur du disque et quatre d'entre eux sont connectés deux à deux aux centres métalliques Cu(11) et Cu(12), connectés eux-mêmes entre eux par un ligand CN^-. Le dernier fragment pontant CN^- terminal associé au dimère (Cu(1)-(2)) n'est relié à aucun autre centre métallique et garde donc un atome terminal non coordiné. L'affectation des atomes d'azote et de carbone dans les fragments cyano est arbitraire.

En raison du fort désordre configurationnel observé, au conformère (A) précédent se superpose, au sein de la structure déterminée par rayons X, un autre conformère (B) globalement similaire (Figure 79). La différence réside en la localisation du fragment cyano monocoordiné, associé au dimère Cu(1)-Cu(2) dans ce conformère (A), et au dimère « Cu(7')-Cu(8') » dans l'autre conformère (B). En parallèle, le Cu(12) « bascule » sa position vers une position « Cu(12') », où il est lié au dimère « Cu(1')-Cu(2') » par un ligand cyano. La proportion conformère (A) – conformère (B) présents dans le cristal est évaluée à 65 % et 35 % (respectivement), d'après la résolution cristalline.

Considérant la forme conformère majoritaire, les dix atomes de Cu(I) formant le métallacycle sont tétraédriques distordus et les deux ions Cu(I) se trouvant à l'intérieur de ce disque sont eux trigonaux plans. La sphère de coordination des Cu(1) à Cu(10) est ainsi composée de deux atomes de phosphore des ligands dppm et de deux atomes associés aux fragments CN^- connectés. Celle correspondant aux Cu(11)-(12) trigonaux n'est composée que de ligands CN^-. La localisation formelle des atomes de carbone et d'azote des ligands CN^- représentés dans les Figure 78 et Figure 79 est arbitraire.

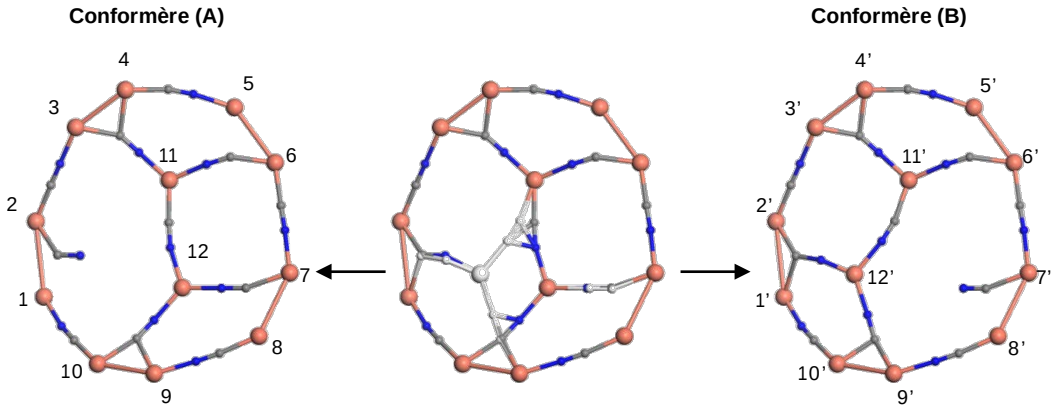


Figure 79. Structures par rayons X déterminées avec le désordre configurationnel représentant les deux conformères (A) (à gauche) et (B) (à droite) observés au sein du complexe C2 (les ligands phényles et les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour faciliter la compréhension).

Les paramètres métriques liés aux atomes qui forment le disque de ce complexe C2, soit les longueurs de liaisons Cu-P (2,227(1) – 2,280(1) Å) et Cu-N (1,941(4) – 2,001(4) Å), avec les angles Cu-N≡C (153,39° - 178,98°), sont dans des ordres de grandeurs connus dans la littérature pour les complexes de Cu(I). Mais, à l'intérieur de ce disque, les longueurs des liaisons Cu-C(N) observées avec les Cu(11) et Cu(12) sont relativement plus grandes (1,9122 – 2,3883 Å) pour des raisons stériques mais, doivent être aussi considérées en tenant compte du fait que le désordre configurationnel au sein de ce disque ne permet pas une localisation bien déterminée de ces atomes. Les distances intermétalliques entre les ions cuivres, comprises entre 2,9171(8) et 3,421(1) Å (pour la distance intermétallique Cu(1)-Cu(2)), n'impliquent aucune interaction métallophile entre ces derniers. Les distances entre l'atome du fragment monocoordiné CN^- et les centres métalliques Cu(11)-(12) sont trop importantes (5,3918 Å et 4,8566 Å respectivement) pour qu'une quelconque interaction entre eux soit possible. Au niveau de l'empilement cristallin, ces clusters de Cu(I) C2 se comportent comme des molécules uniques ; on remarque une absence d'interactions intermoléculaires particulières entre elles.
Cette structure est en accord avec les données spectroscopiques mesurées en RMN et en infrarouge.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C2

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C2

Le spectre d'absorption UV-visible à l'état solide du dérivé C2 à 290 K présente une bande centrée à λ_{max} = 323 nm qui correspond aux transitions π-π^* associées aux fragments phényles des ligands dppm. De plus, il continue à absorber faiblement dans la région du visible.

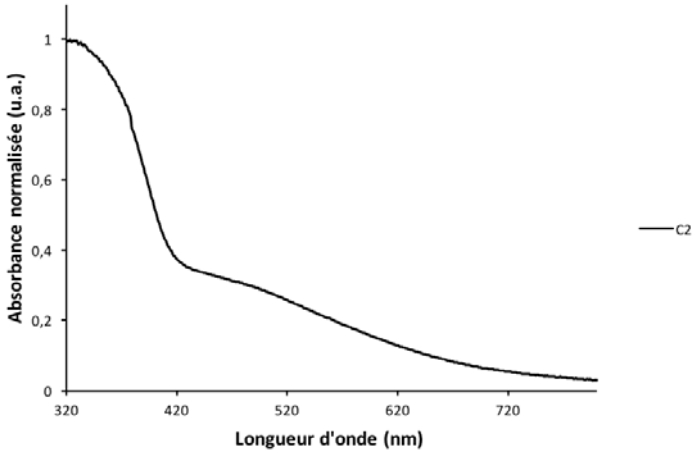


Figure 80. Spectre d'absorption à l'état solide du dérivé C2 à température ambiante.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C2

A température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé supramoléculaire C2 à l'état solide est émissif dans le jaune-vert (qu'il soit sous forme cristalline ou amorphe). Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, aucun changement notable de couleur de la lumière émise n'est observé.

Ce complexe de Cu(I) C2 possède alors des propriétés de luminescence différentes de l'hélice C1 thermochrome, vue précédemment.

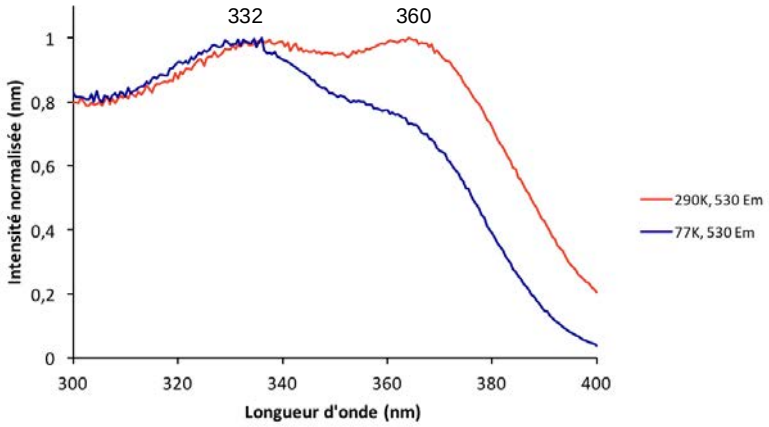


Figure 81. Spectre d'excitation à l'état solide du dérivé C2 à 290 K (λ_{em} = 530 nm ; en rouge) et 77 K (λ_{em} = 530 nm ; en bleu).

En effet, la large bande d'émission observée à 290 K pour le complexe C2 (avec λ_{exc} = 360 nm ; Figure 81) centrée à 527 nm, traduit bien une émission dans la zone jaune-vert du spectre visible (Figure 82) ; cet état excité est associé à un temps de vie τ de 36 µs et un rendement quantique ϕ de 19 %.

A 77 K, cette bande ne se déplace quasiment pas ($\Delta\lambda_{em}$ = 8 nm ; Figure 82) quand la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 332 nm (Figure 81). Ce dérivé C2 n'est donc pas thermochrome et sa couleur d'émission ne change pas en fonction de la température. Il est à noter que deux temps de vie τ associés à l'état excité sont observés à basse température : un temps de vie τ = 208 µs (beaucoup plus long qu'à 290 K) et un autre à 14 µs.

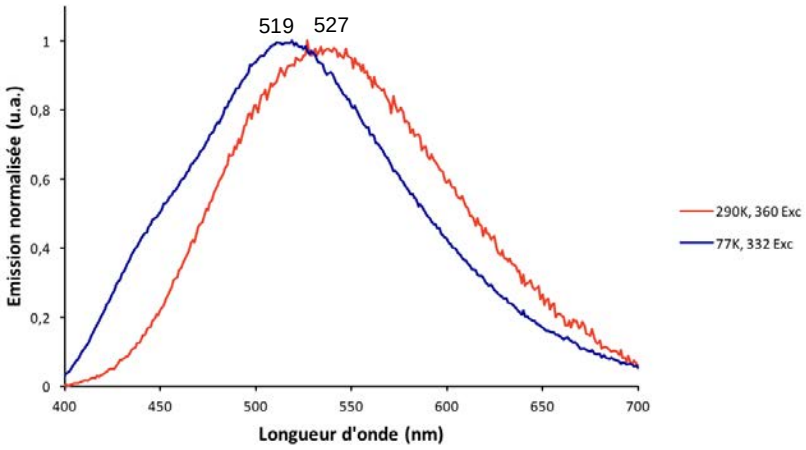


Figure 82. Spectres d'émission à l'état solide du dérivé C2 à 290 K (avec λ_{exc} = 360 nm ; en rouge) et à 77 K (avec λ_{exc} = 332 nm ; en bleu).

Considérant la complexité de l'architecture moléculaire du dérivé C2 (cinq fragments Cu_2dppm_2 indépendants et deux ions Cu(I) inclus dans un « oligomère » $Cu_{12}CN_{11}$ central), conjuguée au fait que deux conformères non strictement équivalents coexistent à l'état solide, des études structurales et photophysiques plus approfondies (études en variation de la température de la structure cristallographique par diffraction des rayons X, études d'émission en faisant varier la température tous les 10 K, études du temps de vie entre 290 K et 90 K etc…) sont nécessaires avant de pouvoir soumettre des hypothèses concernant les processus électroniques régissant les propriétés d'émission de ce composé.

IV. Assemblage supramoléculaire thermochrome en luminescence C3 utilisant la dpmp, le $[Cu(CH_3CN)_4].BF_4$ et le cyanure de potassium KCN

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C3

Après avoir obtenu les dérivés C1 et C2 basés sur le ligand diphosphine (dppm), l'approche supramoléculaire menée a été adaptée au ligand tridentate noté dpmp pour bis(diphénylphosphinométhyl)phénylphosphine. En effet, il a été montré que ce ligand phosphine dpmp présente des modes de coordination de type pontant ou chélatant permettant l'obtention de complexes di- et trinucléaires avec des centres métalliques comme les ions Au(I),[1] Ag(I),[2] Pt(II)[3] ou Cu(I)[4] par exemple.

Afin de synthétiser ce nouveau composé, un protocole similaire aux précédentes synthèses a été mis en place : le ligand dpmp et le $[Cu(CH_3CN)_4].BF_4$ sont dissous dans du dichlorométhane dans un ratio 2:3 et cette solution est ensuite ajoutée à une suspension sous agitation de 3/4 d'équivalent de cyanure de potassium KCN dans du méthanol, à température ambiante. Cependant, il est à noter que le clip n'a pas pu être isolé dans ce cas. Le mélange réactionnel (solution blanchâtre) est ensuite vigoureusement agité durant une nuit à température ambiante, induisant la formation d'un précipité blanc. La solution obtenue est ensuite filtrée et le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de cette solution brute montre un large signal centré à -15,4 ppm, indiquant probablement un équilibre entre plusieurs espèces en solutions. Cette solution est ensuite mise à cristalliser en présence de vapeurs de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des cristaux correspondant à l'assemblage supramoléculaire C3 (Schéma 56), avec un rendement de 86 %. A température ambiante, ces cristaux après séchage sont de couleur jaune pâle à la lumière du visible et sont émissifs dans le jaune-vert sous irradiation UV.

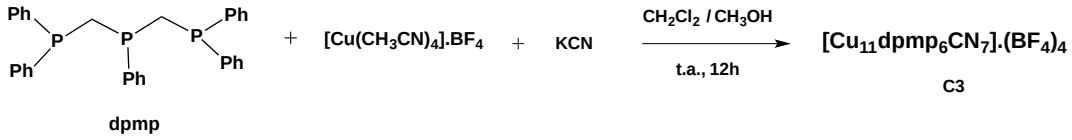


Schéma 56. Synthèse de l'assemblage supramoléculaire C3 en « one-pot ».

Ce dérivé C3 est soluble dans les solvants polaires conventionnels tels que CH_2Cl_2, THF et $CHCl_3$ et est stable à l'état solide (à l'air et à température ambiante). Son spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ dans le CD_2Cl_2 représente quatre larges signaux centrés à -19,7 ; -15,9 ; -13,7 et -12,2 ppm (signaux caractéristiques de ligands phosphines coordinés sur des centres métalliques Cu(I)). Ces observations en RMN $^{31}P\{^1H\}$ indiquent qu'il existe différents types de coordination du phosphore dans cette structure mais aussi, qu'il n'y a pas de dpmp libre en solution car, ses signaux en RMN ^{31}P sont représentés par un triplet à -33,5 ppm et un doublet à -22,8 ppm, caractéristiques des couplages phosphore-phosphore.

Le spectre RMN ^{1}H des cristaux C3 dans le CD_2Cl_2 présente un large multiplet à 3,43 ppm pour les protons des fragments méthylènes des ligands dpmp et, d'un autre large multiplet dans la partie aromatique centré à 7,05 ppm, qui correspond aux groupements phényles des ligands dpmp.

De plus, le spectre infrarouge de ce composé révèle la présence de groupements cyano (ν(C≡N)) avec trois bandes de vibration proches à 2113, 2132 et 2161 cm^{-1}, suggérant au moins trois types de coordination distincts vis à vis de ces ligands connecteurs.

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C3

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées sur des monocristaux du complexe C3 à 150 K. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace *P*2/*c* du système monoclinique. Ce dérivé C3 associe onze ions Cu(I), six ligands dpmp et sept fragments CN^-. Du fait des éléments de symétrie associés au groupe d'espace *P*2/*c*, son unité asymétrique contient la moitié de l'assemblage C3, 1,5 anions BF_4^- et cinq molécules de solvant CH_2Cl_2 désordonnés.

Globalement ce composé C3 peut de nouveau être décrit comme étant sous forme de disque. Il est constitué d'un métallacycle formé par la jonction de trois fragments Cu_3dpmp_2 connectés d'une part, entre les atomes Cu(3)-(4) et Cu(3')-(4') par un ligand CN^- et d'autre part, entre les Cu(1)-(1') par un fragment C≡N-Cu(7)-C≡N$^-$ linéaire (Figure 83). Le centre de ce métallacycle est composé par un lien coordinant les centres métalliques centraux des trois fragments Cu_3dpmp_2 (Cu(2), Cu(2') et Cu(5)) à un cuivre(I) trigonal plan (Cu(6)) *via* des ligands CN^-. Par conséquent, différents types de sphères de coordination du cuivre(I) sont rencontrés dans cette structure : les ions cuivres des fragments Cu_3dpmp_2 et le Cu(I) situé au centre du métallacycle sont trigonaux plans distordus et le Cu(I) du fragment connecteur C≡N-Cu-C≡N$^-$ est, quant à lui, linéaire avec un angle N-Cu-N de 179,42° (ce qui est un mode de coordination plutôt inhabituel pour le cuivre(I)).[5] De plus, à la différence des modes de coordination observés dans les assemblages C1 et C2, tous les ligands CN^- du dérivé C3 jouent un rôle de connecteurs linéaires entre deux centres métalliques. Il est à noter que l'affectation des atomes de carbone et d'azote des ligands CN^- est arbitraire.

Les paramètres métriques de ce métallacycle tétracationique C3, incluant les longueurs de liaisons Cu-P (2,234(2) – 2,275(1) Å) et Cu-(CN) (1,854 – 1,983 Å), ainsi que les angles Cu-N≡C (167,13° – 180,00°), sont dans des ordres de grandeurs connus dans la littérature pour ce type d'assemblage supramoléculaire. Les distances intermétalliques Cu-Cu observées sont larges (3,0093 – 3,212(1) Å), indiquant qu'il n'y a aucune interaction métallophile entre eux. De plus, la distance observée entre le cuivre Cu(7) du fragment C≡N-Cu-C≡N$^-$ et l'ion Cu(6) central est trop importante (4,609 Å) pour qu'une interaction entre eux soit observée.
Pour finir, aucune interaction intermoléculaire n'est observée au sein du cristal ; les métallacycles C3 se comportent donc comme des molécules individuelles.

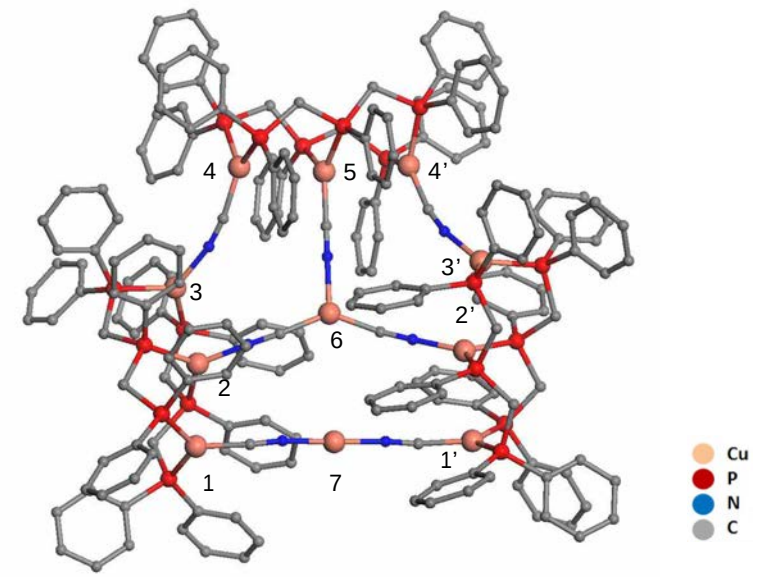


Figure 83. Structure RX du métallacycle tétracationique C3 (les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté, la localisation des atomes de carbone et d'azote des ligands cyano est ici arbitraire ; pour faciliter la description, les onze cuivres sont numérotés en tenant compte de l'axe de symétrie C2 parcourant l'axe Cu(5) - Cu(6) - Cu(7)).

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C3

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C3

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe C3 a été mesuré et présente une large bande centrée à 377 nm, correspondant aux transitions π- π^* de la partie aromatique des ligands dppm.

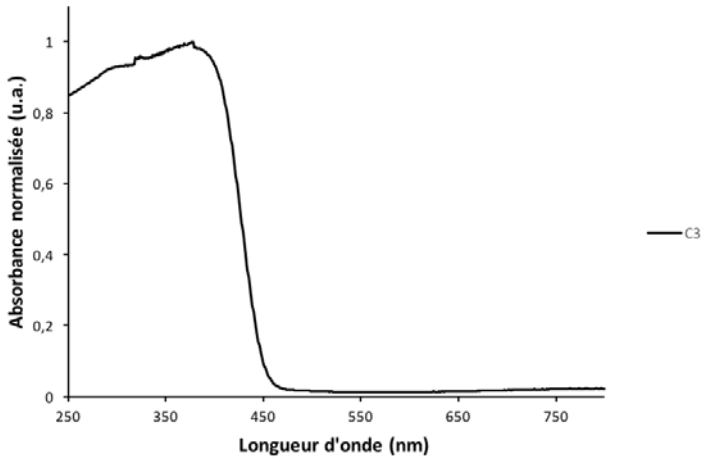


Figure 84. Spectre d'absorption à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C3 à 290K.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C3

A température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé supramoléculaire C3 à l'état solide est émissif dans le jaune-vert (qu'il soit sous forme cristalline ou amorphe). Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, une augmentation de l'intensité de l'émission est observée et le composé semble être désormais émissif dans le jaune. Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il retrouve progressivement son émission dans le jaune-vert, avec la même intensité qu'au départ ; ce qui indique que le complexe C3 semble posséder des propriétés de thermochromisme en luminescence, peu perceptibles à l'œil nu dans la gamme de longueurs d'onde concernée.

Le spectre d'émission à l'état solide à 290 K de l'assemblage supramoléculaire C3 présente une large bande intense centrée à λ_{em} = 530 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 350 nm (Figure 85), associée à un rendement quantique de 9 % et à un temps de vie τ de 22 µs. A 77 K, son spectre d'émission à l'état solide présente quant à lui une bande beaucoup plus intense (intensité multipliée par 22) à λ_{em} = 556 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 350 nm (Figure 85), caractérisant l'émission perçue de couleur jaune lorsque le composé C3 est plongé dans de l'azote liquide, sous irradiation UV. Le temps de vie associé à son état excité à basse température est de 268 µs (soit plus de dix fois plus long qu'à 290 K).
Ce déplacement bathochrome des propriétés d'émission ($\Delta\lambda$ = 26 nm) observé à l'état solide entre 290 K et 77 K représente le phénomène de thermochromisme en luminescence, lorsque le complexe C3 était refroidi dans de l'azote liquide.

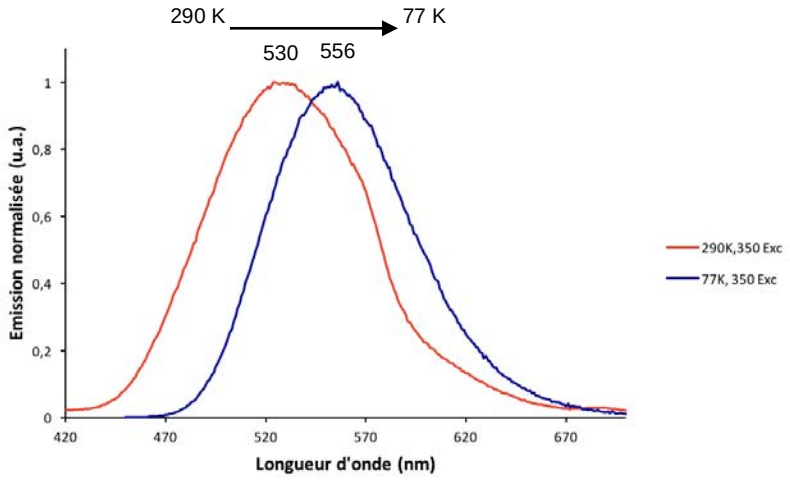


Figure 85. Spectres d'émission à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C3 à 290 K (en rouge) et à 77 K (en bleu) pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 350 nm.

Le changement du ligand chélatant à coordination bidentate (dppm) à une coordination tridentate (dpmp) a un impact sur le type de structures obtenues. En effet, lorsque les centres métalliques du cuivre sont stabilisés par des ligands dppm, ils réagissent avec le cyanure de potassium pour former un polymère de coordination unidimensionnel ou un métallacycle en forme de disque, alors que

lorsqu'ils sont chélatés par des ligands dpmp, ils forment uniquement une structure métallacyclique.

Des propriétés de thermochromisme en luminescence sont retrouvées dans chacune de ses structures, mais le comportement de leurs bandes d'émission respectives en fonction de la température semble prédire l'implication d'un mécanisme différent, propre à chaque structure. Comme vu précédemment pour le dérivé C2, la structure moléculaire du composé polymétallique C3 s'avère complexe, avec plusieurs centres métalliques situés dans des environnements bien différenciés. Des études structurales, photophysiques et éventuellement théoriques (en fonction de la température) doivent être menées afin de permettre d'appréhender de manière plus concise, les processus électroniques responsables des propriétés photophysiques mesurées.

V. Conclusion

Cette étude révèle que la réactivité du précurseur moléculaire $Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2$ avec des sources de ligands cyano CN^- est très riche et complexe. En effet, elle donne accès à des dérivés polymétalliques présentant des architectures variées : métallacycles en forme de boucle ou de rectangle ou encore polymère de coordination en forme d'hélice. Ces dérivés présentent systématiquement des propriétés d'émission à l'état solide très variées à température ambiante (présence de thermochromisme en luminescence pour les dérivés C1 et C3).
L'attractivité de cette approche supramoléculaire est confirmée de plus par l'obtention du dérivé C3 basé sur le ligand phosphine tridentate dpmp.

Nous avons ensuite étendu cette étude à l'utilisation de ligands connecteurs organiques à terminaisons nitriles ; ce qui fait l'objet du prochain chapitre.

EXPERIMENTAL PART OF CHAPTER III

All experiments were performed under an atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques (except when it is specified). Commercially available reagents were used as received without further purification. Solvents were freshly distilled under argon from phosphorus pentoxide (dichloromethane) or from magnesium (methanol). ^{1}H and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker AV400 or 300 spectrometers. ^{1}H chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to TMS as external standard. ^{31}P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4. The UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a *Perkin Elmer Lambda 650* spectrophotometer and the solid-state luminescence spectra were recorded at different temperatures using a *Perkin Elmer* LS55 spectrofluorimeter with a xenon lamp. The quantum yields were calculated at room temperature using a *Horiba Jobin-Fluorolog III* in an integrating sphere (F3018). The infrared spectra were recorded at room temperature on a *Perkin Elmer Frontier* FT-IR (MIR ATR).

Single-crystal data collection was performed using an APEX II Bruker-AXS (Centre de Diffractométrie, University of Rennes 1). The reflections were indexed, Lorentz polarization corrected and integrated using the DENZO program of the KappaCCD software package. The data-merging process was performed using the SCALEPACK program. Structure determinations were performed by direct methods using the SIR97 solving program, which revealed all the non-hydrogen atoms. The SHELXL program (G. M. Sheldrick, SHELX97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997) was used to refine the structures by full-matrix least-squares based on F^2. All of the non-hydrogen atoms were re ned with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were included in idealized positions and re ned with isotropic displacement parameters. Atomic scattering factors for all of the atoms were taken from International Tables for X-Ray Crystallography. Details of the crystal data and structural refinements are provided in this section.

1. General procedure of the synthesis of dppm supramolecular assemblies:

Synthesis of derivative C1

To a dichloromethane solution (10 ml) of 1,1-bis(diphenylphosphino)methane (dppm) (0.04 g, 0.10 mmol) was added $[Cu(CH_3CN)_4].PF_6$ (0.04 g, 0.10 mmol). This reaction was stirred for 20 minutes at room temperature then, added to a methanol suspension (4 ml) of potassium cyanide (0.007 g, 0.10 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of few amount of white precipitate. This crude solution was then filtered over cotton and was after left upon pentane vapour diffusion under argon, affording after crystallization the derivative C1 (0.033 g, 0.035 mmol, 67 % yield) as an air-stable colourless solid.

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.38 (broad s, 2H, P*CH*$_2$P), 3.22 (broad s, 2H, P*CH*$_2$P), 6.47 – 7.64 (m, 40H, H_{arom}).

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = -13.9 (broad signal).

IR (ν(C≡N)): 2072 - 2116 cm^{-1}.

Synthesis of derivative C2

The reaction described above provides also another kind of supramolecular assembly C2 (in addition of the crystals of C1), when the crystallization was done under air.

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.45 (broad s, 8H, P*CH*$_2$P), 2.65 (broad s, 2H, P*CH*$_2$P), 3.08 (broad s, 2H, P*CH*$_2$P), 3.25 (broad s, 8H, P*CH*$_2$P), 6.12 – 8.04 (m, 200H, H_{arom}).

^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = -13.9, -16.1 (broad signals).

IR (*ν*(C≡N)): 2071 - 2119 cm^{-1}.

2. Procedure of the synthesis of the dpmp supramolecular assembly C3:

Synthesis of bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine dpmp

The organic compound bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine was prepared as previously described.[12]

Synthesis of derivative C3

To a dichloromethane solution (10 mL) of bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine (dpmp) (0.04 g, 0.08 mmol) was added $[Cu(CH_3CN)_4].BF_4$ (0.04 g, 0.12 mmol). Then, this reaction solution was added to a methanol suspension (4 mL) of potassium cyanide (0.004 g, 0.06 mmol). This mixture was stirred overnight at room temperature along the appearance of a few amount of white precipitate. This crude solution was filtered over cotton and was after left upon pentane vapour diffusion, affording after crystallization the complex C3 (0.022 g, 0.011 mmol, 86 %) as an air-stable yellow solid.

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.43 (m, 24H, P*CH*$_2$P), 7.05 (m, 150H, H_{arom}).

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = -19.7 (broad signal), -15.9 (broad signal), -13.7 (broad signal), -12.2 ppm (broad signal).

IR (*ν*(C≡N)): 2113 - 2132 - 2161 cm^{-1}.

[12] (a) Cooper, B. E. ; Owen, W. J., *J. Organomet. Chem.*, 1970, 21, 329. (b) Appel, R. ; Geisler, K. ; Schöler, H.-F., *Chem. Ber.*, 1979, 112, 648.

Table 11. Crystal data and structure refinement for complex C1 (before and after « squeeze » treatment).

	C1.5CH$_2$Cl$_2$	C1
Molecular formula	C_{57} H_{46} Cl_{10} Cu_2 N_2 P_4	C_{52} H_{44} Cu_2 N_2 P_4
Molecular weight	1364.42	947.85
a (Å)	25.734(2)	25.734(2)
b (Å)	25.734	25.734
c (Å)	15.573(1)	15.573(1)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
V (Å^3)	8931.4(10)	8931.4(10)
Z	6	6
*D*c (g.cm^{-3})	1.522	1.057
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal
Space group	*P*65	*P*65
Temperature (K)	100	100
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.3*0.08*0.07	0.3*0.08*0.07
μ (mm^{-1})	1.310	0.851
F (000)	4140	2176
θ limit (°)	0.91 - 26.35	0.91 - 26.35
Index ranges *hkl*	$-31 \le h \le 22$	$-31 \le h \le 22$
	$-26 \le k \le 32$	$-26 \le k \le 32$
	$-19 \le l \le 18$	$-19 \le l \le 18$
Reflections collected	27706	27706
Independant reflections	11644	11644
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	7653	7654
Data / restraints / parameters	11644 / 0 / 684	11644 / 0 / 495
Goodness-of-fit on F^2	1.805	0.939
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.1679	*R*1= 0.0583
	*wR*2= 0.4384	*wR*2= 0.1341
R indices (all data)	*R*1= 0.2192	*R*1= 0.0890
	*wR*2= 0.4801	*wR*2= 0.1446
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	4.420 and -9.959	0.553 and -0.504

Table 12. Crystal data and structure refinement for complex C1 (after « squeeze » treatment).

	C1	C1
Molecular formula	$C_{52}\ H_{44}\ Cu_2\ N_2\ P_4$	$C_{52}\ H_{44}\ Cu_2\ N_2\ P_4$
Molecular weight	947.85	947.85
a (Å)	25.825(2)	25.968(12)
b (Å)	25.825	25.968
c (Å)	15.677(1)	15.769(4)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	120	120
V (Å^3)	9054,7(10)	9209(5)
Z	6	6
*D*c (g.cm^{-3})	1.043	1.025
Crystal system	Hexagonal	Hexagonal
Space group	*P*65	*P*65
Temperature (K)	175	250(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069	0.71073
Crystal size (mm)	0.3*0.08*0.07	0.3*0.08*0.07
μ (mm^{-1})	0.839	0.825
F (000)	2928	2928
θ limit (°)	0.91 - 26.35	0.91 - 26.43
Index ranges *hkl*	$-32 \le h \le 27$	$-14 \le h \le 32$
	$-19 \le k \le 30$	$-32 \le k \le 12$
	$-19 \le l \le 18$	$-17 \le l \le 12$
Reflections collected	28222	18125
Independant reflections	11861	10306
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	7692	5352
Data / restraints / parameters	11861 / 0 / 495	10306 / 0 / 482
Goodness-of-fit on F^2	0.936	0.920
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	*R*1= 0.0602	*R*1= 0.0741
	*wR*2= 0.1391	*wR*2= 0.1845
R indices (all data)	*R*1= 0.0917	*R*1= 0.1245
	*wR*2= 0.1504	*wR*2= 0.2077
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	0.521 and -0.597	0.547 and -0.793

Table 13. Crystal data and structure refinement for complex C2 (before and after « squeeze » treatment).

	C2.1PF_6.17CH_2Cl_2	C2
Molecular formula	C_{278} H_{219} Cl_{34} Cu_{12} F_6 N_{11} P_{21}	C_{261} H_{220} Cu_{12} N_{11} P_{20}
Molecular weight	6445.79	4892.36
a (Å)	21.9702(2)	21.9702(2)
b (Å)	51.5279(6)	51.5279(6)
c (Å)	27.7176(3)	27.7176(3)
α (°)	90	90
β (°)	99.3150(10)	99.3150(10)
γ (°)	90	90
V (Å^3)	30964.7(6)	30964.7(6)
Z	4	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.383	1.049
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*P*21/*n*	*P*21/*n*
Temperature (K)	123(2)	123(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.25*0.13*0.07	0.25*0.13*0.07
μ (mm^{-1})	1.262	0.952
F (000)	13036	10044
θ limit (°)	1.51 - 26.25	1.51 - 26.25
Index ranges *hkl*	$-27 \le h \le 27$	$-27 \le h \le 27$
	$-63 \le k \le 63$	$-63 \le k \le 63$
	$-33 \le l \le 34$	$-33 \le l \le 34$
Reflections collected	218796	218796
Independant reflections	60943	60943
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	49287	45090
Data / restraints / parameters	60943 / 0 / 2902	60943 / 0 / 2220
Goodness-of-fit on F^2	1.494	1.014
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.1290	*R*1= 0.0812
	*wR*2= 0.3726	*wR*2= 0.2310
R indices (all data)	*R*1= 0.1444	*R*1= 0.0959
	*wR*2= 0.3897	*wR*2= 0.2468
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.753 and -2.194	1.712 and -1.912

Table 14. Crystal data and structure refinement for complex C3 (before and after « squeeze » treatment).

	C3.1.5BF$_4$.5CH$_2$Cl$_2$	C3
Molecular formula	C_{209} H_{186} B_4 Cl_{20} Cu_{11} F_{16} N_7 P_{18}	C_{199} H_{174} Cu_{11} N_7 P_{18}
Molecular weight	5108.29	3919.85
a (Å)	22.209(5)	22.209(5)
b (Å)	18.738(1)	18.738(1)
c (Å)	26.375(2)	26.375(2)
α (°)	90	90
β (°)	99.947(2)	99.947(2)
γ (°)	90	90
V (Å^3)	10811(14)	10811(14)
Z	2	2
*D*c (g.cm^{-3})	1.569	1.204
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*P*2/*c*	*P*2/*c*
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.35*0.08*0.06	0.35*0.08*0.06
μ (mm^{-1})	1.569	1.238
F (000)	5164	4012
θ limit (°)	2.18-25.69	2.18-25.69
Index ranges *hkl*	-27 ≤ *h* ≤ 22	-27 ≤ *h* ≤ 22
	-23 ≤ *k* ≤ 21	-23 ≤ *k* ≤ 21
	-30 ≤ *l* ≤ 32	-30 ≤ *l* ≤ 32
Reflections collected	54068	54068
Independant reflections	22124	22124
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	12110	11841
Data / restraints / parameters	22124 / 0 / 1310	22124 / 0 / 1061
Goodness-of-fit on F^2	1.006	0.916
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0667	*R*1= 0.0542
	*wR*2= 0.1780	*wR*2= 0.1495
R indices (all data)	*R*1= 0.1457	*R*1= 0.1041
	*wR*2= 0.2343	*wR*2= 0.1643
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.724 and -1.197	0.590 and -0.809

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] (a) Xu, L.-J. ; Wang, J.-Y. ; Zhang, L.-Y. ; Shi, L.-X. ; Chen, Z.-N, *Organometallics*, 2013, 32, 5402. (b) Krytchankou, I. S. ; Krupenya, D. V. ; Karttunen, A. J. ; Tunik, S. P. ; Pakkanen, T. A. ; Chou, P.-T. ; Koshevoy, I. O., *Dalton Trans.*, 2014, 43, 3383. (c) Dau, T. M. ; Chen, Y.-A. ; Karttunen, A. J. ; Grachova, E. V. ; Tunik, S. P. ; Lin, K.-T. ; Hung, W.-Y. ; Chou, P.-T. ; Pakkanen, T. A. ; Koshevoy, I. O., *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 12720. (d) Dau, T. M. ; Shakirova, J.R. ; Doménech, A. ; Jänis, J. ; Haukka, M. ; Grachova, E.V. ; Pakkanen, T. A. ; Tunik, S. P. ; Koshevoy, I. O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 2013, 4976. (e) Bardají, M. ; Laguna, A. ; Jones, P. G. ; Fischer, A. K., *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 3560. (f) Bardají, M. ; Laguna, A. ; Orera, V. M. ; Villacampa, M. D., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 5125. (g) Li, D. ; Che, C.-M. ; Peng, S.-M. ; Liu, S.-T. ; Zhou, Z.- Y. ; Mak, T. C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 189.

[2] (a) Che, C.-M. ; Yip, H.-K. ; Li, D. ; Peng, S.-M. ; Lee, G.-H. ; Wang, Y.-M. ; Liu, S.-T.J., *Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1991, 1615. (b) Dau, M. T. ; Shakirova, J. R. ; Karttunen, A. J. ; Grachova, E. V. ; Tunik, S. P. ; Melnikov, A. S. ; Pakkanen, T. A. ; Koshevoy, I. O., *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4705.

[3] (a) Zhang, L.-Y. ; Xu, L.-J. ; Zhang, X. ; Wang, J.-Y. ; Li, J. ; Chen, Z.- N., *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 5167. (b) Lu, W. ; Chan, M. C. W. ; Zhu, N. ; Che, C.-M. ; Li, C. ; Hui, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7639. (c) Kui, S. C. F. ; Sham, I. H. T. ; Cheung, C. C. C. ; Ma, C.-W. ; Yan, B. ; Zhu, N. ; Che, C.-M. ; Fu, W.-F., *Chem. - Eur. J.*, 2007, 13, 417. (d) Tanase, T. ; Takahata, H. ; Ukaji, H. ; Hasegawa, M. ; Yamamoto, Y. J., *Organomet. Chem.*, 1997, 538, 247. (e) Tanase, T. ; Ukaji, H. ; Takahata, H. ; Toda, H. ; Yamamoto, Y., *Organometallics*, 1998, 17, 196.

[4] (a) Li, D. ; Yip, H.-K. ; Che, C.-M. ; Zhou, Z.-Y. ; Mak, T. C. W. ; Liu, S.-T. J., *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 2445. (b) Fleischmann, M. ; Dütsch, L. ; Elsayed Moussa, M. ; Balázs, G. ; Kremer, W. ; Lescop, C. ; Scheer, M., *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 2840 (+ références citées).

[5] (a) Brown, I. D. ; *Acta Crys.*, 1961, 14, 480. (b) Chesnut, D. J. ; Plewak, D. ; Zubieta, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2567. (c) Yang, L. ; Powell, D. R. ; Houser, R. P., *Dalton Trans.*, 2007, 955. (d) Kau, L. –S. ; Solomon, D. J. S. ; Hahn, J. E. P. ; Hodgson, K. ; Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6433. (e) Lopez, S. ; Keller, S. W., *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1883.

CHAPITRE IV

Assemblages supramoléculaires utilisant le clip bimétallique Cu_2dppm_2

et des ligands organiques à fonctions nitriles terminales

I. Assemblage supramoléculaire thermochrome, vapochrome et méchanochrome en luminescence C4 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le 1,4-dicyanobenzène

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C4

A partir de l'approche supramoléculaire précédemment décrite utilisant le précurseur moléculaire $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$, de nouveaux ligands connecteurs organiques à fonctions nitriles terminales peuvent être utilisés pour le développement de nouveaux assemblages. Pour ce faire, le 1,4-dicyanobenzène a été choisi comme alternative au ligand ditopique CN^-.

Ainsi le complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ 1 est tout d'abord préparé en mettant en réaction la dppm et le $[Cu(CH_3CN)_4].PF_6$ dissous dans du dichlorométhane non distillé avec un ratio 1:1 pendant 20 minutes, sous air, à température ambiante. Un équivalent de 1,4-dicyanobenzène est ensuite ajouté à la solution contenant le clip bimétallique. Le mélange réactionnel est vigoureusement agité durant une nuit à température ambiante. Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de ce mélange réactionnel brut montre un large signal centré à -9,1 ppm, suggérant également dans cette réaction un équilibre entre plusieurs espèces en solution. Cette solution est ensuite mise à cristalliser en présence de vapeurs de pentane afin d'obtenir, après plusieurs jours, des cristaux correspondant à l'assemblage supramoléculaire C4 (Schéma 57) avec un rendement de 55 %. Après séchage à température ambiante, ces cristaux sont incolores à la lumière visible mais deviennent émissifs dans le bleu pâle sous irradiation UV.

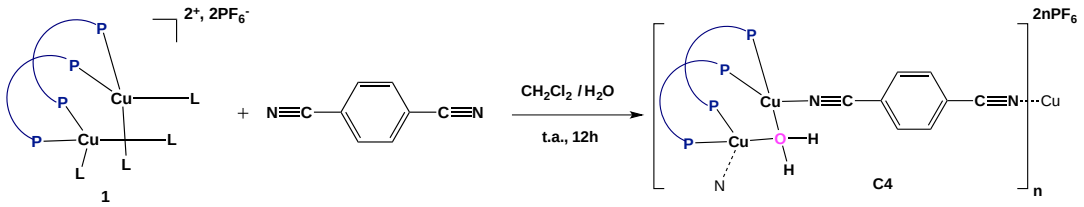


Schéma 57. Assemblage supramoléculaire C4 à partir du clip $Cu_2dppm_2(PF_6)_2$ et du ligand 1,4-dicyanobenzène.

Ce dérivé C4 est faiblement soluble dans les solvants polaires conventionnels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$) et est stable à l'air à l'état solide. Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C4 dans le CD_2Cl_2 représente un large signal centré à -8,8 ppm, assez proche du signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$ du complexe 1 $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ (δ = -8,9 ppm). Au vu de la solubilité du polymère dans ce solvant, il est envisageable que ce signal soit caractéristique d'un oligomère en solution ou du clip moléculaire relargué. De plus, il n'y a pas de dppm libre en solution car, son signal en RMN $^{31}P\{^1H\}$ est représenté par un singulet à -22,8 ppm. Le spectre RMN ^1H des cristaux C4 dissous dans le CD_2Cl_2 est composé d'un large signal à 3,39 ppm représentant les protons des fragments méthylènes des deux ligands dppm. Dans la partie aromatique se trouvent un triplet à 6,98 ppm (correspondant aux protons des groupements phényles de la dppm en position *para* par rapport à l'atome de

phosphore), un autre triplet à 7,18 ppm (protons des phényles situés en *méta* du phosphore), un doublet à 7,32 ppm (protons des phényles situés en *ortho* du phosphore) et un singulet à 7,79 ppm (correspondant aux protons aromatiques du 1,4-dicyanobenzène). Un large signal à 1,63 ppm nous révèle la présence d'eau au sein de cette structure, alors qu'aucun pic associé à d'éventuelles molécules d'acétonitrile coordinées sur le Cu(I) n'est observé.
De plus, le spectre infrarouge de ce composé C4 révèle la présence de groupements cyano (ν(C≡N)) avec une bande à 2253 cm^{-1}, suggérant alors une substitution des ligands acétonitriles labiles par le ligand 1,4-dicyanobenzène (caractérisé lorsqu'il n'est pas coordiné par ν(C≡N) : 2231 cm^{-1}).

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C4

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées à 150 K sur des monocristaux du complexe C4. Celui-ci cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace *P*21/*c*.
Le dérivé C4 est un polymère de coordination unidimensionnel qui se propage « en zigzag » (Figure 86b). Son unité asymétrique est composée d'un fragment Cu_2dppm_2, d'un ligand 1,4-dicyanobenzène et d'une molécule d'eau coordinée. L'unité de répétition bicationique de ce polymère de coordination est basée sur des fragments bimétalliques Cu_2dppm_2 connectés à leurs voisins par des ligands 1,4-dicyanobenzène. Aucune interaction métallophile entre les deux cuivres n'est observée (distance Cu-Cu = 3,1300(9) Å, Figure 86a).
Les contre-ions PF_6^- viennent s'intercaler entre les polymères de coordination unidimensionnels formés et aucune molécule de solvant n'est présente au sein de ces cristaux (Figure 86c). Les deux ions Cu(I) tétraédriques sont chacun coordinés par deux atomes de phosphore des ligands dppm, un atome d'azote des ligands connecteurs 1,4-dicyanobenzène, et une molécule d'eau qui ponte entre ces deux centres métalliques (cette molécule d'eau provient du fait que du dichlorométhane non anhydre a été utilisé pour cette réaction).

Il est important de noter que les essais réalisés en absence d'eau (c'est-à-dire sous atmosphère inerte et en utilisant du dichlorométhane distillé) se sont avérés infructueux et n'ont permis d'isoler aucun assemblage par cristallisation, révélant l'importance de la présence de molécules d'eau dans le milieu réactionnel afin de permettre la synthèse du composé C4.

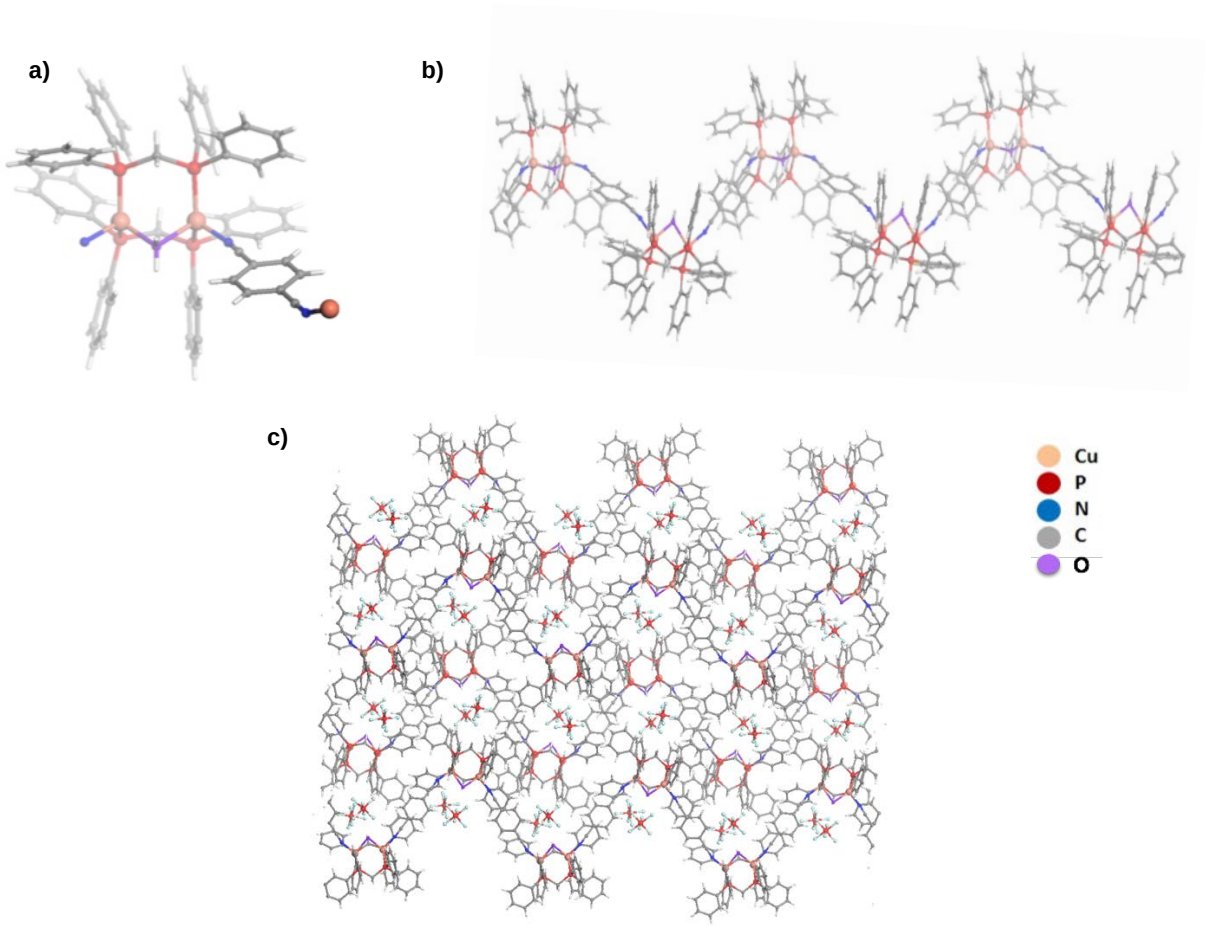


Figure 86. Structure RX du polymère de coordination C4 a) l'unité de répétition ; b) vue globale selon l'axe b ; c) Propagation du polymère en zigzag (les protons ont été enlevés par souci de clarté).

Les paramètres métriques de ce polymère de coordination C4 incluant les longueurs de liaisons Cu-P (2,229(1) – 2,273(1) Å), Cu-N (2,008(4) – 2,022(4) Å) et Cu-O (2,225(3) – 2,344(3) Å) sont dans des ordres de grandeur connus dans la littérature pour ce type d'assemblage supramoléculaire. Cependant, les angles Cu-N≡C (154,6(4) – 158,6(4)°) s'écartent notablement de la linéarité.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C4

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C4

Le spectre d'absorption UV-visible du dérivé C4 à l'état solide à 290 K présente une large bande ayant un maximum à λ_{max} = 321 nm (Figure 87). Elle correspond à une transition π-π^* centrée sur les fragments aromatiques des ligands dppm et 1,4-dicyanobenzène (λ_{max} = 294 – 319 – 400 nm), qui absorbent fortement dans cette région.

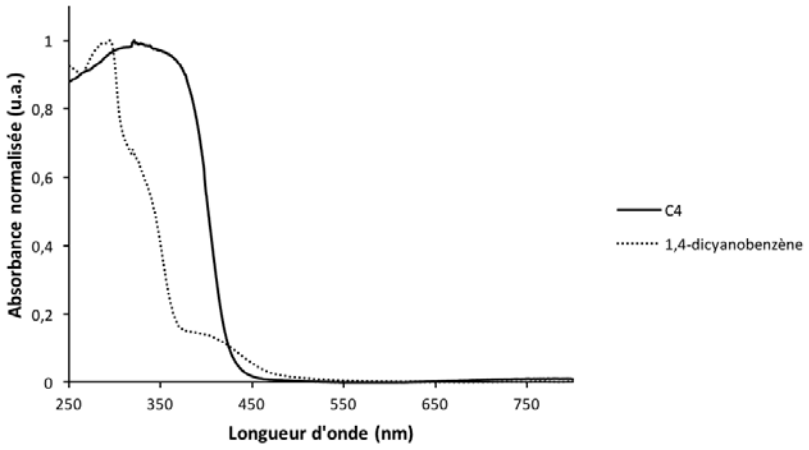


Figure 87. Spectre d'absorption à l'état solide du polymère de coordination C4.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C4

A température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé C4 à l'état solide est émissif dans le bleu pâle. Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, il devient émissif dans le bleu plus intense (Figure 88). Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il retrouve son émission dans le bleu « pâle » ; ce qui indique que le complexe C4 semble posséder des propriétés de thermochromisme en luminescence.

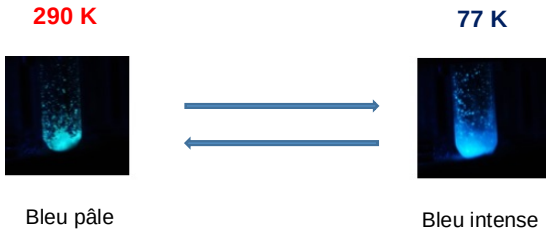


Figure 88. Thermochromisme en luminescence réversible du complexe C4 (λ_{exc} = 365 nm).

Le spectre d'émission à l'état solide à 290 K de l'assemblage supramoléculaire C4 présente une large bande intense centrée à λ_{em} = 474 nm pour une longueur d'onde d'excitation à λ_{exc} = 370 nm (Figure 89), correspondant à l'émission d'une lumière perçue comme étant bleu « pâle ». Son rendement quantique à température ambiante à l'état solide ϕ est de 20 % et le temps de vie τ associé à l'état excité est de 38 µs.

Son spectre d'émission à l'état solide à 77 K est quant à lui beaucoup plus structuré avec une bande de plus forte intensité centrée à λ_{em} = 443 nm, une autre bande moins intense à λ_{em} = 474 nm et un épaulement à λ_{em} = 490 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 350 nm (Figure 89), liées à un temps de vie τ de 336 µs (environ dix fois plus long qu'à température ambiante). Ceci explique le changement de couleur de la lumière émise par le composé C4 à 77 K dans un bleu plus intense qu'à température ambiante. Cette structuration du spectre à basse température, avec des bandes d'intensités différentes, est responsable du phénomène de thermochromisme en luminescence qui

semblait être observé à l'œil nu sous irradiation UV, lorsque le complexe C4 était refroidi dans de l'azote liquide.

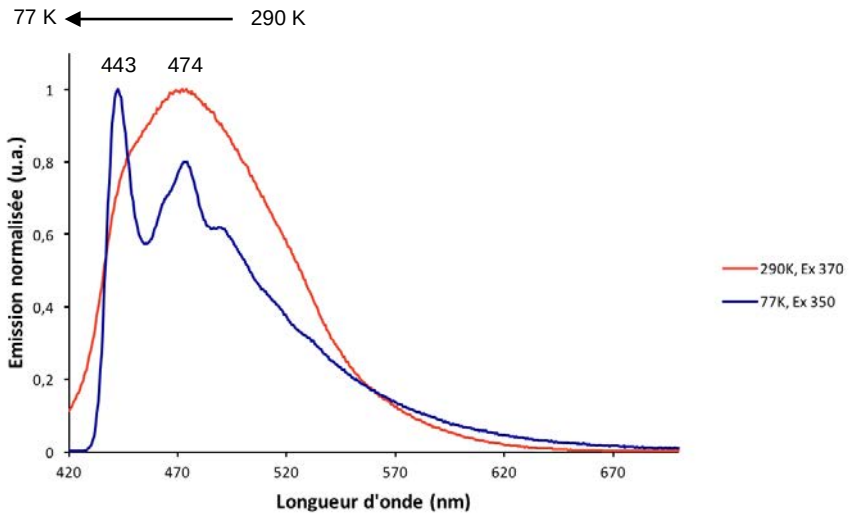


Figure 89. Spectres d'émission à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C4 à 290 K (en rouge) et à 80 K (en bleu) avec λ_{exc} = 370 et 350 nm respectivement.

Afin de mieux comprendre ce processus de luminescence, des études d'émission à l'état solide du complexe C4 à plusieurs températures T = 80, 150 et 250 K ont été effectuées à l'INSA de Rennes (Figure 90). L'intensité relative des trois bandes observées dans la zone bleu-vert du spectre visible varie en fonction de la température ; ce qui induit un changement de la couleur perçue à l'œil de la lumière émise. La forme très structurée de la bande à partir de 150 K suggère une structure vibronique due à une certaine rigidité de la molécule à basse température. Les temps de vie ont aussi été mesurés en fonction de la température et une augmentation croissante est observée lorsque la température diminue, avec τ = 38 µs à 290 K, τ = 79 µs à 250 K, τ = 115 µs à 150 K et τ = 366 µs à 80 K.

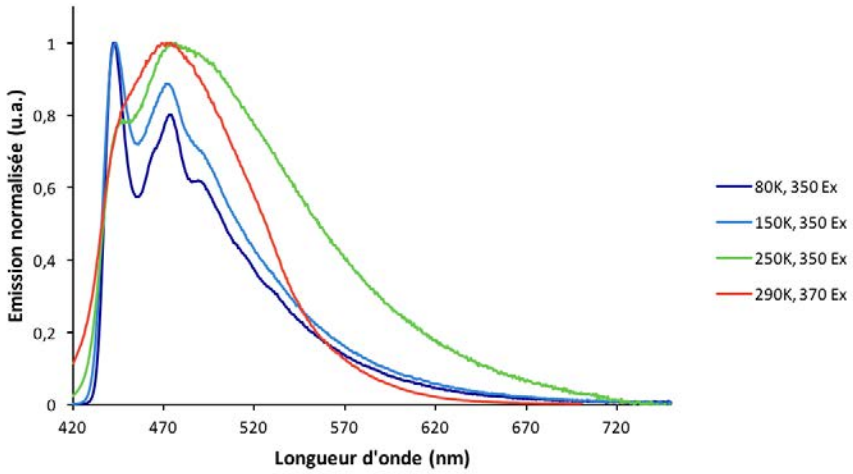


Figure 90. Spectres d'émission à l'état solide du polymère de coordination C4 à 80 K (en bleu), 150 K (en bleu clair), 250 K (en vert) pour λ_{exc} = 350 nm et 290 K (en rouge) pour λ_{exc} = 370 nm.

Cette rigidité de la molécule C4 à 80 K pourrait expliquer le changement de sa couleur d'émission à basse température. En effet, à température ambiante, les plus hauts niveaux vibrationnels de la molécule à l'état fondamental (S_0) sont peuplés (en accord avec la distribution de Boltzmann) et de nombreuses transitions proviennent de ces niveaux vers les plus hauts niveaux vibrationnels du premier état excité (S_1). De ce fait, les spectres d'émission (et d'absorption) deviennent plus larges et la superposition des différents niveaux énergétiques estompe la structure fine de la bande (Figure 91a).[1] Cependant, à basse température la largeur des spectres diminue en général, car les mouvements de vibration de la molécule sont réduits et une structure vibrationnelle bien définie peut être observée comme dans le cas du complexe C4 (Figure 91b).

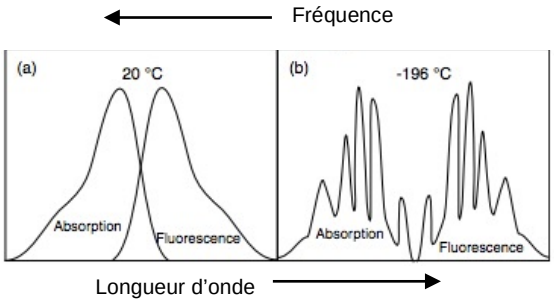


Figure 91. Spectres d'absorption et d'émission d'un chromophore organique typique en solution (a) à 293 K et (b) à 77 K.[1]

c) Propriétés d'émission particulières de l'assemblage supramoléculaire C4 : le vapochromisme

La couleur jaune-vert liée à l'émission de lumière des cristaux du dérivé C4 perçue par l'œil, sous une lampe UV, en tube de cristallisation (Figure 92b) change lorsque ces cristaux sont mis à sécher à l'air ambiant. En effet, le complexe C4 « sec » émet désormais une lumière bleu pâle à température ambiante, sous la même longueur d'onde d'excitation (Figure 92c). Cette observation lui suggère alors des propriétés de solvatochromisme, déjà connues chez certains complexes de type $[Cu_4I_4]$.[2] Ce phénomène de vapochromisme en luminescence traduit le changement réversible de la couleur d'émission d'un composé lorsqu'il est mis en présence de vapeurs de solvants.

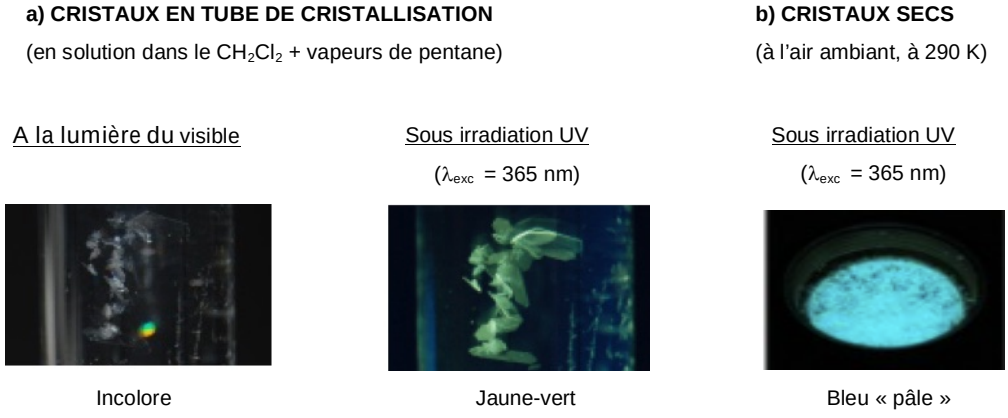


Figure 92. Cristaux C4 : a) dans un tube de cristallisation ; b) à sec, à température ambiante.

Lorsque le complexe C4 est mis en présence de vapeurs de dichlorométhane ou d'éthanol, sa couleur d'émission sous irradiation UV change du bleu « pâle » au jaune, de manière quasi-instantanée (Figure 93). De plus, lorsque les vapeurs de solvants s'évaporent, le composé C4 retrouve son émission dans le bleu « pâle », sous la même longueur d'onde d'excitation ; ce qui met en évidence un processus de vapochromisme totalement réversible (à noter que pour le dichlorométhane qui est plus volatile que l'éthanol, le processus observé est plus rapide). D'autres solvants tels que le toluène ou le THF ont été testés mais, aucun signe de vapochromisme n'a été mis en évidence.

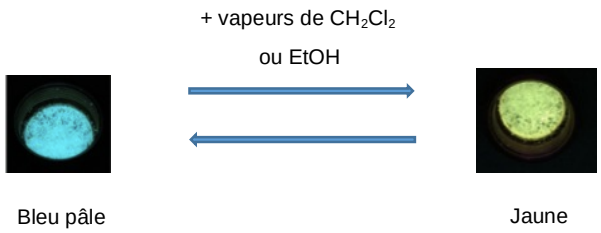


Figure 93. Vapochromisme en luminescence réversible du complexe C4 à 290 K (λ_{exc} = 365 nm).

Le spectre d'émission à l'état solide du polymère de coordination C4 en présence de vapeurs de solvants a donc été enregistré à 290 K (Figure 94). Un déplacement bathochrome est observé avec un maximum de la bande d'émission à λ_{em} = 502 nm en présence de dichlorométhane et à λ_{em} = 504 nm avec l'éthanol (au lieu de λ_{em} = 474 nm pour les cristaux à sec). Ces spectres d'émission correspondent bien à la couleur d'émission jaune observée à l'œil nu sous irradiation UV, quand le complexe C4 est mis en présence des vapeurs de ces solvants.

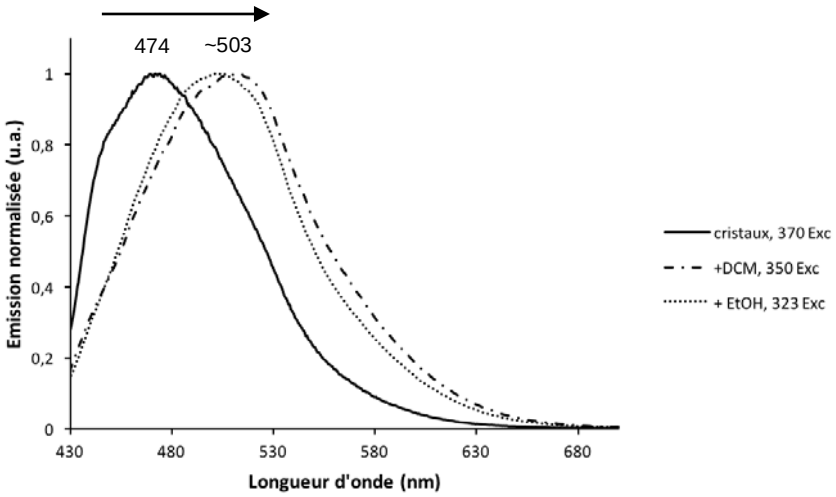


Figure 94. Spectres d'émission normalisée à l'état solide du complexe C4 à 290 K en absence (λ_{exc} = 370 nm) ou en présence de vapeurs de dichlorométhane ou d'éthanol (λ_{exc} = 350 et 323 nm respectivement).

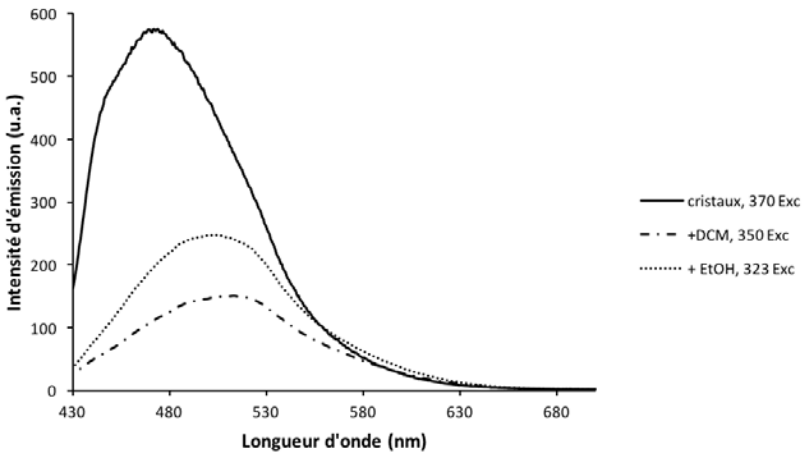


Figure 95. Spectres d'émission à l'état solide du complexe C4 à 290 K en absence (λ_{exc} = 370 nm) ou en présence de vapeurs de dichlorométhane ou d'éthanol (λ_{exc} = 350 et 323 nm respectivement).

De plus, une chute de l'intensité d'émission du dérivé C4 est observée en présence de solvants (Figure 95), ainsi que du rendement quantique à température ambiante, avec ϕ ~ 7 % en présence d'éthanol ou de dichlorométhane (ϕ = 20 % sans solvant). Les temps de vie à 290 K ont eux aussi fortement diminué dans ces conditions (τ_{+EtOH} = 8 µs et $\tau_{+CH2Cl2}$ = 13 µs). L'origine précise de ces phénomènes de vapochromisme observés dans le cas de ce composé C4 reste encore à élucider.

Les spectres d'absorption du dérivé C4 en présence de vapeurs de dichlorométhane et d'éthanol ont aussi été enregistrés et ils sont très similaires avec celui en absence de solvants (Figure 96); cela signifie que la structure propre de la molécule reste la même.

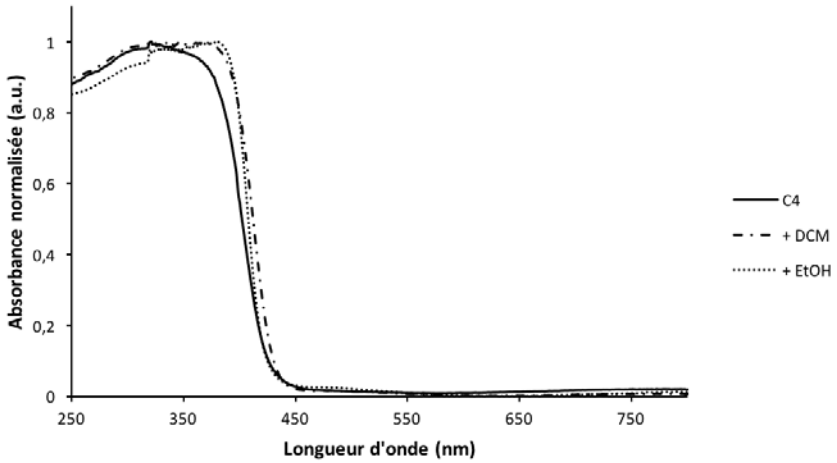


Figure 96. Spectres d'absorption à l'état solide du composé C4 en absence ou en présence de vapeurs de dichlorométhane ou d'éthanol.

Afin d'explorer de manière plus approfondie ses propriétés d'émission, des études de son émission à l'état solide à plusieurs températures ont été effectuées, également en présence d'éthanol et de dichlorométhane.

Tout d'abord, en présence de vapeurs d'éthanol, quand la température diminue de 290 K à 250 K, la bande d'émission du composé C4 se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde ($\lambda_{em(250K)}$ = 546 nm) et se stabilise ensuite entre 250 K et 150 K (Figure 97). Il est à noter qu'un épaulement à 445 nm du spectre d'émission à 150 K traduit l'apparition d'une nouvelle bande. Un déplacement hypsochrome considérable survient ensuite quand le dérivé C4 se retrouve à 80 K, sous les vapeurs d'éthanol ($\Delta\lambda_{em}$ = 101 nm).

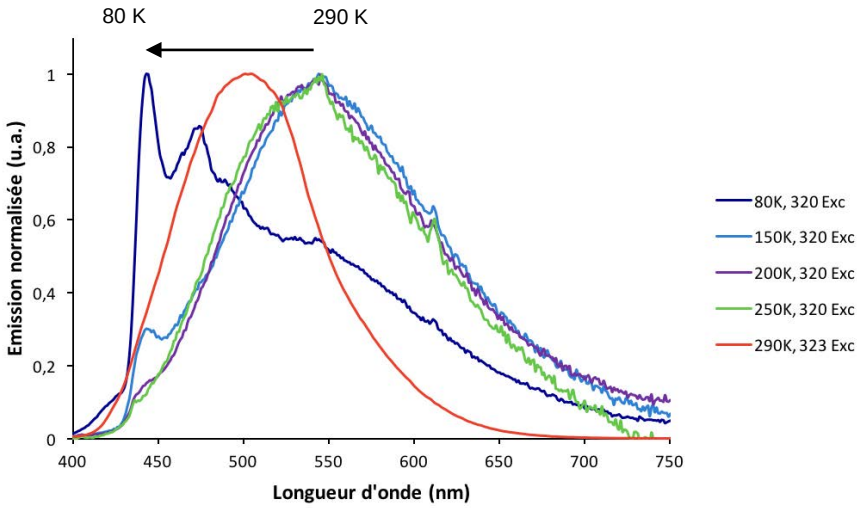


Figure 97. Spectres d'émission à l'état solide du polymère de coordination C4 en présence de vapeurs d'éthanol à 80 K (en bleu), 150 K (en bleu clair), 200 K (en violet), 250 K (en vert) et 290 K (en rouge) pour une longueur d'excitation λ_{exc} = 320 nm.

A basse température, la bande d'émission adopte une structure reflétant la combinaison de la précédente bande à basse énergie centrée à 546 nm, avec une autre bande plus structurée vers les plus petites longueurs d'onde, très proche de celle déjà observée pour les cristaux C4 secs dans les mêmes conditions (Figure 89). On peut noter que la température de congélation de l'éthanol étant de -114°C (soit 159 K), à 80 K les cristaux se retrouvent donc au sein d'un environnement dans lequel très peu de vapeurs d'éthanol peut être diffusé, et présentent un spectre d'émission très analogue à celui des cristaux secs.
Le thermochromisme de ce composé C4 en présence de vapeurs d'éthanol se traduit donc par un déplacement bathochrome de ses propriétés d'émission. Puis, une compétition entre les différentes bandes a lieu avec le changement de température : plus celle-ci diminue, plus la bande à plus haute énergie augmente au détriment de la bande de plus basse énergie. Les temps de vie associés à sa bande d'émission augmentent aussi de manière croissante lorsque la température diminue (τ_{80K} = 76 – 96 µs > τ_{290K} = 8 µs).

Des études d'émission similaires aux mêmes températures, ont aussi été réalisées pour le dérivé C4 en présence de vapeurs de dichlorométhane (Figure 98). Ce même déplacement bathochrome du spectre d'émission est observé quand la température diminue entre 290 K et 200 K ($\lambda_{em(250\text{-}200K)}$ ~

552 nm). Le spectre d'émission à 200 K présente une enveloppe plus large que celui à 250 K, et un épaulement à 445 nm. Dès 150 K, les deux bandes à basse et haute énergies sont présentes et à 80 K, le même spectre d'émission structuré des cristaux C4 secs est retrouvé. La compétition entre ces deux bandes apparaît plus tôt ici en présence de vapeurs de dichlorométhane que dans le cas précédent (vapeurs d'éthanol) et peut *a priori* être corrélé à son point de fusion plus élevé de -96,7°C (soit 176,3 K). Le temps de vie à basse température est aussi beaucoup plus long qu'à 290 K avec τ_{80K} = 713 µs > τ_{290K} = 13 µs.

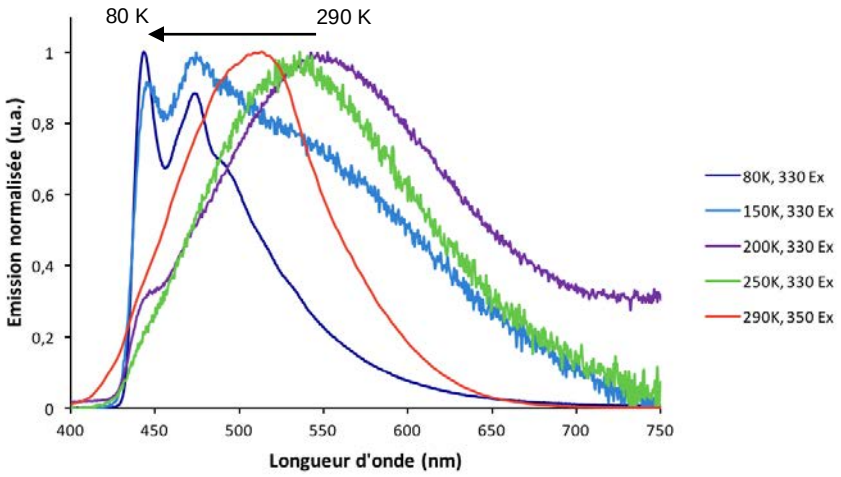


Figure 98. Spectres d'émission à l'état solide du polymère de coordination C4 en présence de vapeurs de dichlorométhane à 80 K (en bleu), 150 K (en bleu clair), 200 K (en violet), 250 K (en vert) et 290 K (en rouge) pour une longueur d'excitation λ_{exc} = 320 nm.

Pour conclure, le composé C4 présente des propriétés différentes de thermochromisme, qu'il soit en présence ou non de vapeurs de solvants. Lorsqu'il est « sec », l'abaissement de la température modifie l'enveloppe de son spectre d'émission, tandis que celui-ci est déplacé vers le rouge en présence de solvants. De plus, quand la température devient inférieure à 100 K, un déplacement hypsochrome « brutal » apparaît ; cette observation peut plus ou moins être corrélée avec la température de solidification du solvant utilisé.

d) Propriétés d'émission particulières de l'assemblage supramoléculaire C4 : le mécanochromisme

Comme certains complexes de $[Cu_4I_4]$ vus en introduction, il s'est avéré que ce dérivé C4 possédait également des propriétés de mécanochromisme en luminescence.[3] C'est le changement de la couleur d'émission d'un composé, lorsqu'une action mécanique (telles que la pression ou la trituration) lui est appliquée. En effet, lorsque celui-ci est vigoureusement broyé dans un mortier durant plusieurs minutes à l'aide d'un pilon, sa couleur d'émission sous irradiation UV change progressivement du bleu pâle au jaune (Figure 99). De plus, les cristaux incolores sont transformés en une poudre jaunâtre.

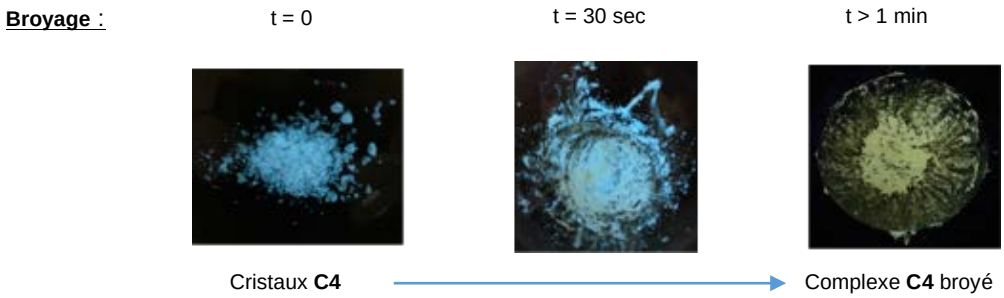


Figure 99. Mécanochromisme en luminescence du complexe C4 à 290 K (λ_{exc} = 365 nm).

Des études d'émission de ce dérivé C4 broyé ont alors été réalisées pour mettre en évidence cette propriété particulière de luminescence (Figure 100). A température ambiante, la bande d'émission se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le complexe C4 est broyé ; même si le maximum d'émission varie modérément ($\Delta\lambda_{em}$ = 15 nm), l'enveloppe du spectre beaucoup plus étendue lui confère une couleur d'émission dans le jaune. Comme pour les complexes $[Cu_4I_4]$ à ligands phosphines, un déplacement bathochrome du spectre d'émission est observé ; ce qui impliquerait un réarrangement structural du dérivé et pourrait induire une diminution des distances intermétalliques Cu-Cu.

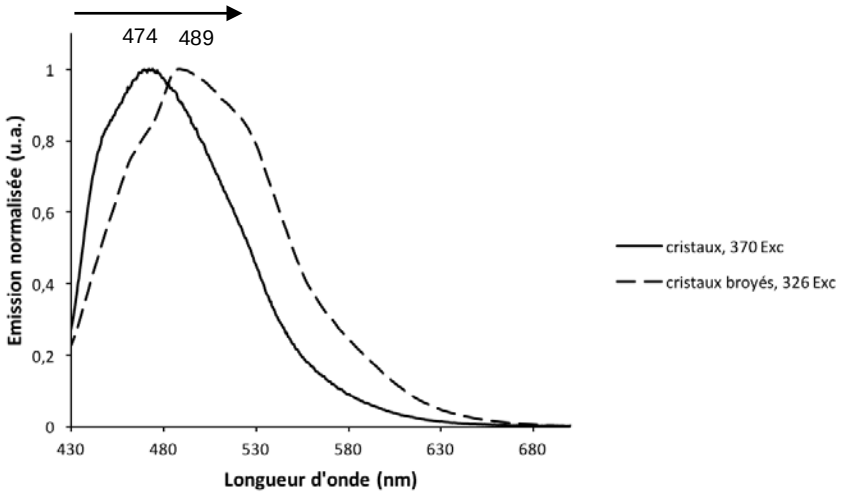


Figure 100. Spectres d'émission à l'état solide du complexe C4 à 290 K sous forme de cristaux et sous forme broyée pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 370 et 326 nm respectivement.

Des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre d'un échantillon C4, sous forme broyée ou non, ont été enregistrés dans les mêmes conditions (Figure 101). Une amorphisation notable du solide broyé est mise en évidence avec un diagramme qui ne présente que quelques raies très larges.

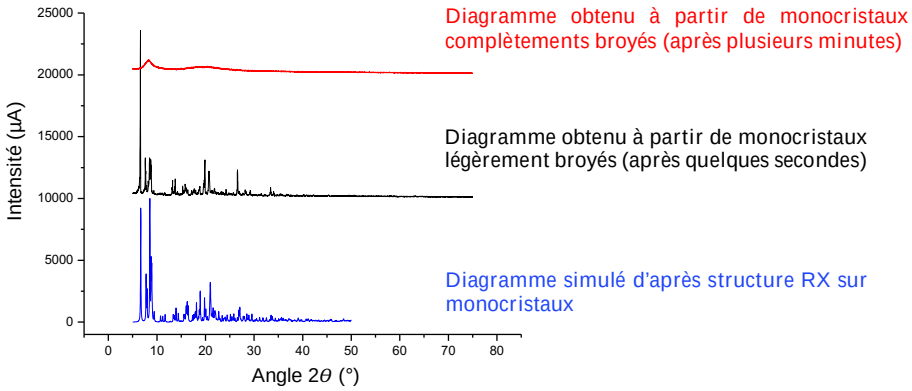


Figure 101. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé C4.

L'état cristallin de l'échantillon C4 est donc fortement affecté par ce broyage ; ce qui signifie qu'il existe une différence structurale entre le dérivé C4 sous sa forme cristalline comparée à sa forme broyée. Aussi, lorsque ce polymère C4 broyé est refroidi dans de l'azote liquide, aucun changement de sa couleur d'émission initiale sous irradiation UV ne semble être perceptible à l'œil nu.

Malgré l'absence apparente de propriétés de thermochromisme, des études d'émission en fonction de la température ont tout de même été effectuées, afin de constater les effets du broyage sur cette propriété de thermochromisme en luminescence du composé (Figure 102). Il est à noter que l'éventuelle diminution des distances Cu-Cu engendrera un déplacement bathochrome des propriétés d'émission si l'orbitale impliquée a un caractère Cu-Cu liant.

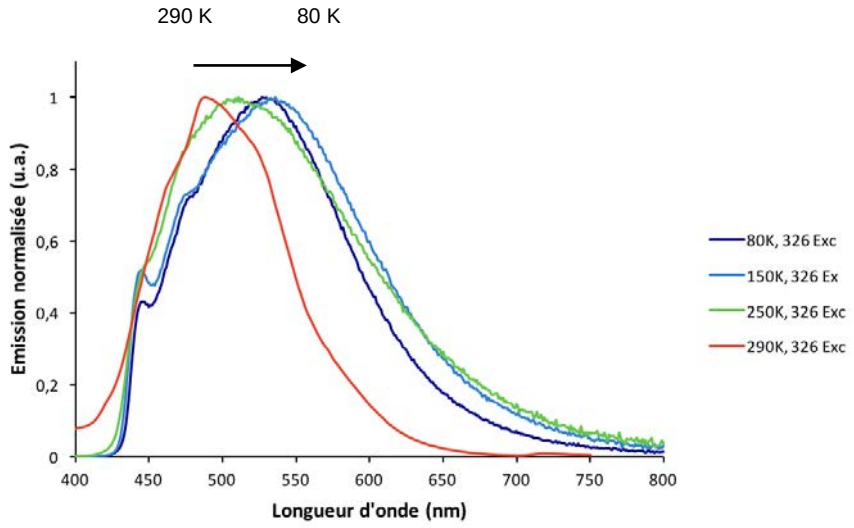


Figure 102. Spectres d'émission à l'état solide du polymère de coordination C4 broyé à 80 K (en bleu), 150 K (en bleu clair), 250 K (en vert) et 290 K (en rouge) pour une longueur d'excitation λ_{exc} = 326 nm.

Entre 250 K et 80 K, un déplacement bathochrome modéré de la bande d'émission du composé C4 broyé est observé ($\lambda_{em(250K)}$ = 511 nm → $\lambda_{em(80K)}$ = 527 nm) dans la zone « jaune-vert » du spectre visible ; de ce fait, le changement de couleur d'émission est peu marqué à l'œil nu. Concernant le

rendement quantique de la forme broyée, comparé à celui associé à l'émission de la forme cristalline du complexe C4, il est divisé par quatre après broyage ($\phi_{cristaux}$ = 20 % > $\phi_{broyés}$ = 5 %). De plus, le temps de vie de cette forme broyée est de 214 µs à 80 K, soit beaucoup plus long qu'à température ambiante (τ_{290K} = 17 µs). Il est aussi à noter que ces temps de vie associés à l'état excité de la forme amorphe du composé C4 sont nettement diminués par rapport à ceux observés pour sa forme cristalline (avec τ_{290K} = 38 µs et τ_{80K} = 366 µs).
Le polymère de coordination C4 conserve donc son caractère thermochrome, même sous forme broyée. Cependant, le processus observé est modifié car, ses propriétés d'émission sous forme de cristaux sont au contraire déplacées de manière hypsochrome à basse température. Cette affirmation confirme la modification très notable qui est réalisée au sein du solide lorsque le dérivé C4 est broyé. D'autre part, aucune propriété de vapochromisme en luminescence n'a été observée après amorphisation du composé C4.

D'autres renseignements liés aux changements ayant lieu lors du broyage peuvent être obtenus en étudiant leurs spectres infrarouges. En dessous de 1500 cm^{-1}, le profil du spectre infrarouge observé change très peu entre le composé C4 sous sa forme cristalline ou sous sa forme broyée. La bande associée à la vibration des fragments cyano coordinés évolue peu (2252 cm^{-1} pour l'échantillon cristallin et 2245 cm^{-1} pour l'échantillon broyé), mais s'élargit notablement ; ce qui peut traduire une amorphisation et une perte d'organisation à l'échelle du matériau. La modification la plus notable se trouve dans la zone du spectre du dérivé C4 broyé allant de 3000 à 3600 cm^{-1}. Les bandes de vibration que l'on pourrait associer à l'eau coordinée se situent entre 3470 et 3585 cm^{-1} (avec un épaulement à 3650 cm^{-1}). Cela traduit un changement notable de l'environnement des molécules d'eau présentes dans le matériau lors du broyage et ce changement semble irréversible à la vue des modifications irréversibles des propriétés d'émission. Même après chauffage pendant plusieurs jours ou encore en mettant le composé broyé en présence d'eau, aucun retour à l'émission de départ n'a été observé. Ce phénomène de mécanochromisme n'étant pas réversible, le terme de tribochromisme semble alors plus approprié dans ce cas.
De plus, les propriétés de vapochromisme et solvatochromisme mises en évidence pour ce composé C4 seraient associées à la présence et l'arrangement particulier de la molécule d'eau coordinée sur le dimère de Cu(I) dans les monocristaux obtenus, car ces propriétés disparaissent lorsque l'échantillon est broyé.

Pour conclure, il a été démontré que le polymère de coordination C4 est un émetteur bleu pâle qui possède des caractéristiques particulières de luminescence, sensibles à l'environnement extérieur. Lorsque ce composé C4 est refroidi dans de l'azote liquide, son spectre d'émission devient plus structuré et, lorsqu'il est mis en présence de vapeurs de solvants ou lorsqu'il est broyé, sa bande d'émission se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde.
Tous ces phénomènes entraînent la modification de la couleur d'émission de ce complexe C4 et le changement du contre-anion PF_6^- en BF_4^- a été réalisé pour évaluer l'impact engendré sur sa structure et ses propriétés.

II. Assemblage supramoléculaire thermochrome en luminescence C5 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(BF_4)_2$ et le 1,4-dicyanobenzène

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C5

La synthèse précédente mettant en jeu le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand 1,4-dicyanobenzène a été reproduite dans les mêmes conditions, mais en changeant cette fois le contre-anion du clip. Le complexe $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(BF_4)_2$ a alors été préparé en suivant le même protocole que son analogue en PF_6^- et a ensuite été mis en réaction avec un équivalent du 1,4-dicyanobenzène. Le spectre RMN ^{31}P $\{^1H\}$ de ce mélange réactionnel après filtration révèle deux larges signaux centrés à -9,5 et -14,4 ppm, suggérant la présence de plusieurs espèces en solution. Après cristallisation durant plusieurs jours en présence de vapeurs de pentane, des cristaux correspondant à l'assemblage supramoléculaire C5 (Schéma 58) sont obtenus avec un rendement de 14 %.

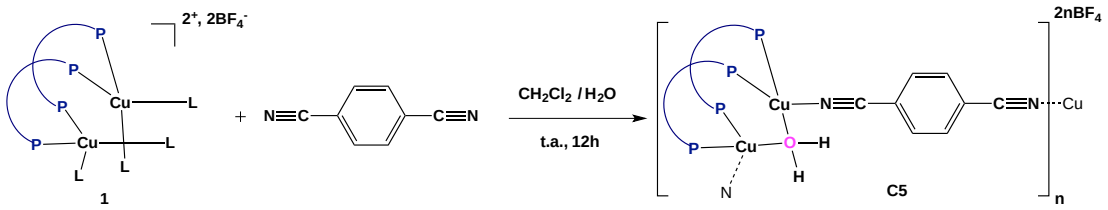


Schéma 58. Assemblage supramoléculaire C5 à partir du clip $Cu_2dppm_2(BF_4)_2$ et du 1,4-dicyanobenzène.

Durant la cristallisation, une différence de morphologie des nouveaux cristaux C5 (plaques fines) a été remarquée par rapport à celle des cristaux du dérivé C4 obtenus dans les mêmes conditions (blocs tridimensionnels massifs), mais leur couleur d'émission en solution est identique à celle des cristaux C4 (Figure 103).

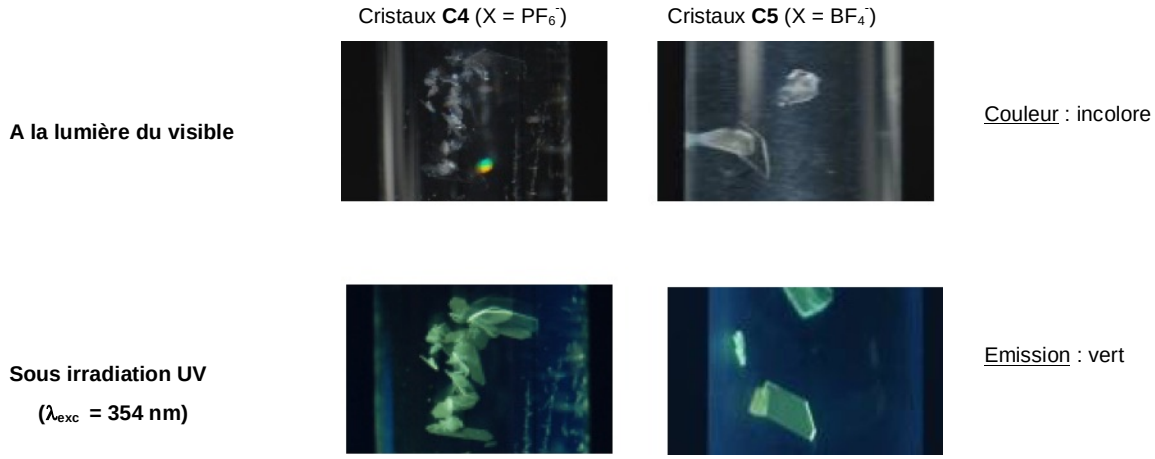


Figure 103. Cristaux C4 et C5 en solution dans des tubes de cristallisation à la lumière du visible et sous irradiation UV (λ_{exc} = 354 nm).

Cependant, lorsque ces cristaux C5 sont récupérés et mis à sec, ils restent toujours émissifs dans le vert, contrairement aux cristaux C4 secs qui deviennent émissifs bleus pâles à température ambiante, sous irradiation UV (Figure 104). Ce nouveau composé C5 ne possède donc pas les mêmes propriétés de solvatochromisme en luminescence. De plus, il est à noter qu'une fois que les cristaux C5 sont mis à sec, ils se fracturent rapidement alors que les cristaux C4 restent massifs et monocristallins pendant plusieurs mois (Figure 105).

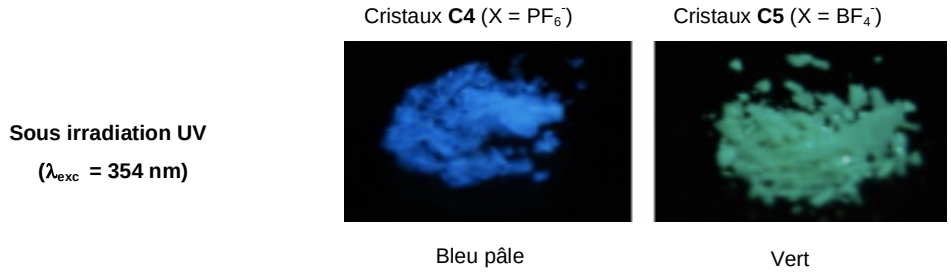


Figure 104. Cristaux C4 et C5 secs sous irradiation UV (λ_{exc} = 354 nm).

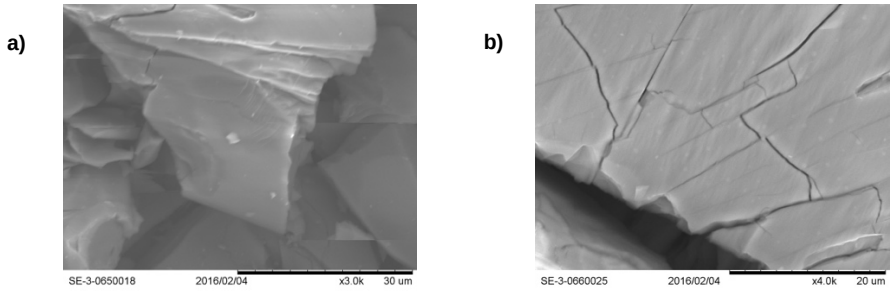


Figure 105. Vues des complexes a) C4 et b) C5 réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Leurs diagrammes de diffraction par rayons X sur poudre montrent bien la structure cristalline du composé C4 avec des pics bien définis, contrairement à ceux du dérivé C5 qui sont assez larges et très peu définis (Figure 106).

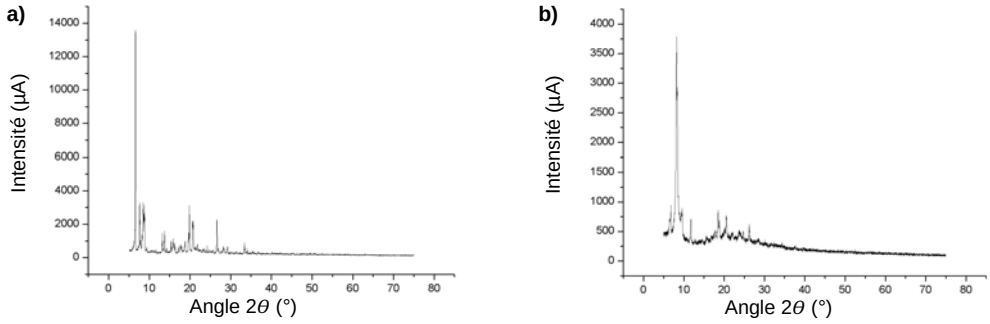


Figure 106. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés a) C4 et b) C5.

Le dérivé C5 est lui aussi peu soluble dans les solvants polaires conventionnels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$) et est stable à l'état solide à température ambiante. Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C5 dans le CD_2Cl_2 représente un large signal à -3,3 ppm, ne révèle pas la présence de ligand dppm libre et est déplacé par rapport au déplacement chimique du complexe C4 (-8,8 ppm). Le spectre RMN

^{1}H de ce complexe C5 dans le CD_2Cl_2 diffère aussi de celui associé à son analogue en PF_6^- : le signal correspondant aux méthylènes des ligands dppm est déplacé à 3,67 ppm (C4 : δ 3,39 ppm), les protons en *para* du phényle porté par l'atome de phosphore sont représentés par un large multiplet entre 6,98 et 7,16 ppm, les autres protons aromatiques sont eux aussi déblindés par rapport aux signaux correspondants chez le dérivé C5, et les protons du ligand 1,4-dicyanobenzène ont gardé le même déplacement chimique. Enfin, un large singulet à 1,56 ppm révèle la présence d'eau coordinée et, aucun pic associé à l'acétonitrile n'est observé. D'autre part, la présence des groupements nitriles est révélée par infrarouge avec une bande (ν(C≡N)) à 2252 cm^{-1} (comme pour le composé C4).
Toutes ces caractérisations suggèrent que la structure du complexe C5 est globalement similaire à celle du complexe C4.

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C5

Des études de diffraction par rayons X à 150K ont alors été réalisées sur ces nouveaux monocristaux du complexe C5, prélevés dans la solution mère et montés dans une huile perfluorée afin de réduire les risques de fracturation de ces cristaux lorsqu'ils sont mis à sec. Il cristallise dans un système triclinique du groupe d'espace *P*-1. La structure globale du polymère de coordination « en zigzag » est semblable à celle de son homologue C4 (Figure 107).
Dans la maille associée à la structure du dérivé C5, deux unités $Cu_2dppm_2(OH_2)$ indépendantes, deux connecteurs 1,4-dicyanobenzène et quatre ions BF_4^- sont désormais retrouvés. Contrairement à la précédente structure du complexe C4, des molécules de CH_2Cl_2 sont aussi trouvées dans la maille (huit au total désordonnés) et viennent s'intercaler avec les contre-ions BF_4^- entre les polymères de coordination.

Les paramètres métriques de ce dérivé C5 sont dans les mêmes ordres de grandeur trouvés pour son homologue en PF_6^-, avec des longueurs de liaisons Cu-P comprises entre 2,231(1) et 2,264(1) Å, Cu-N entre 2,007(3) et 2,047(3) Å, et Cu-O entre 2,200(2) et 2,307(3) Å. Les angles Cu-N≡C présents au sein des unités d'une même maille s'écartent aussi de la linéarité (151,3(3) – 163,5(3)°) mais, un angle de 171,9(3)° est retrouvé entre le centre Cu(I) d'une unité de répétition de cette maille et le fragment C≡N du ligand 1,4-dicyanobenzène associé à l'unité de répétition voisine. Aucune interaction métallophile entre les deux cuivres n'est observée chez ce complexe C5 (distances Cu-Cu = 3,1082(6) Å et 3,1275(6) Å).

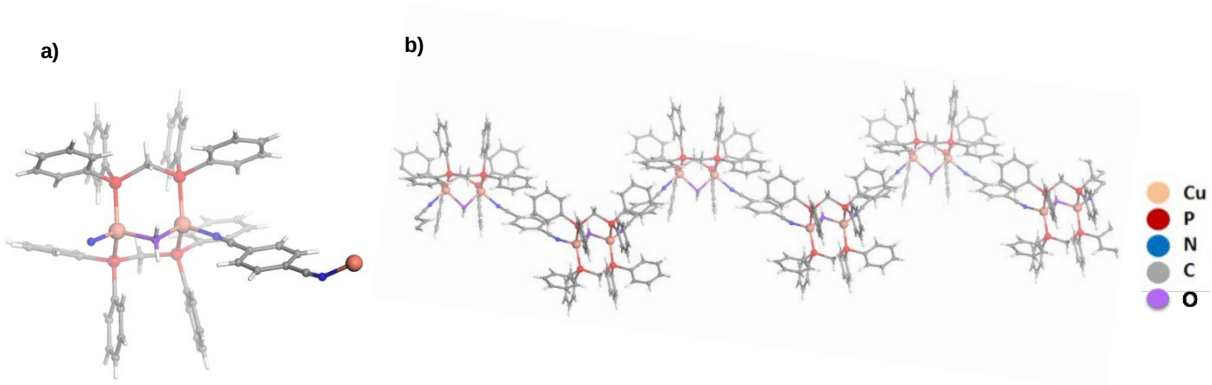


Figure 107. Structure RX du polymère de coordination en zigzag C5. a) l'unité de répétition ; b) vue globale selon l'axe b (les contre-ions et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté).

Au niveau de l'empilement au sein du cristal, dans le cas du dérivé C4 comme celui de son homologue C5 en BF_4^-, les chaînes polymériques se propagent toutes dans la même direction avec sensiblement la même disposition relative d'une chaîne à l'autre (Figure 108) ; les complexes C4 et C5 peuvent alors être considérés comme des « pseudo-polymorphes ».

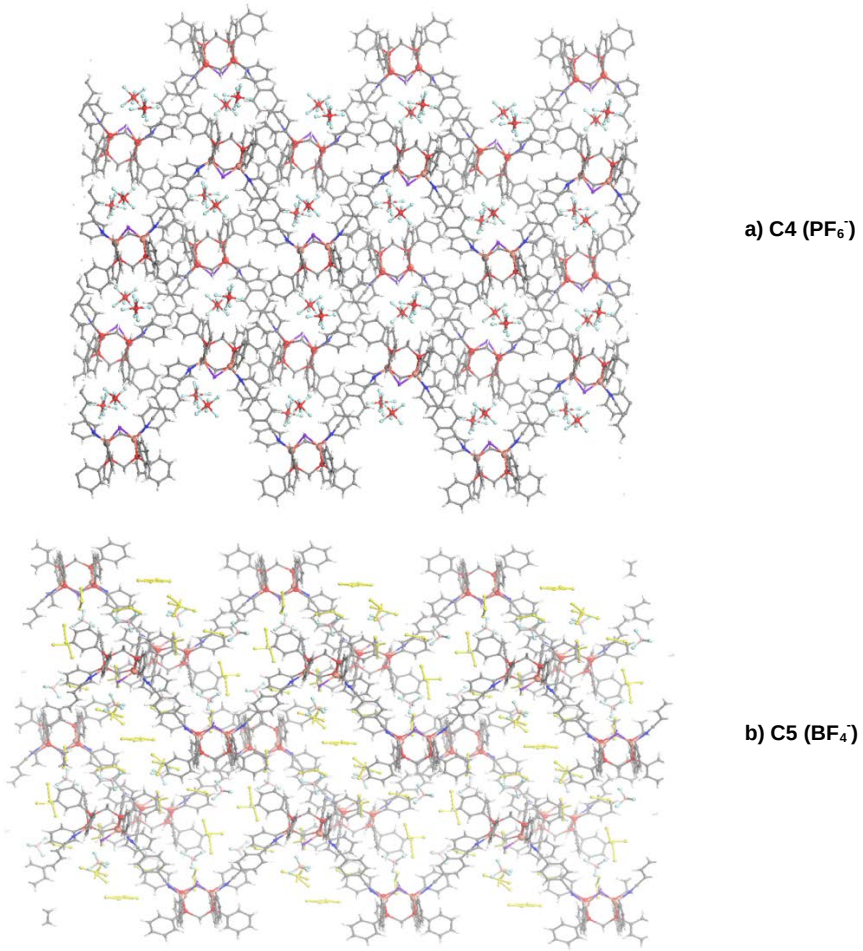


Figure 108. Propagation des polymères de coordination a) C4 et b) C5 selon différents axes (les molécules de CH_2Cl_2 désordonnées sont représentées en jaune).

Cependant, la disposition des chaînes polymériques les unes par rapport aux autres n'est pas exactement la même au sein des composés C4 et C5 ; ce qui modifie les distances intra- et inter-chaînes en fonction du contre-ion (Figure 109). En effet, il y a la place suffisante entre les chaînes du polymère de coordination C4 pour accommoder un ion PF_6^- (14,6 Å). Pour le pseudo-polymorphe C5, l'ion BF_4^- est plus volumineux et l'espace vacant entre les chaînes peut accueillir une molécule de CH_2Cl_2 (contrairement à la maille du complexe C4 qui ne comporte pas de solvant).

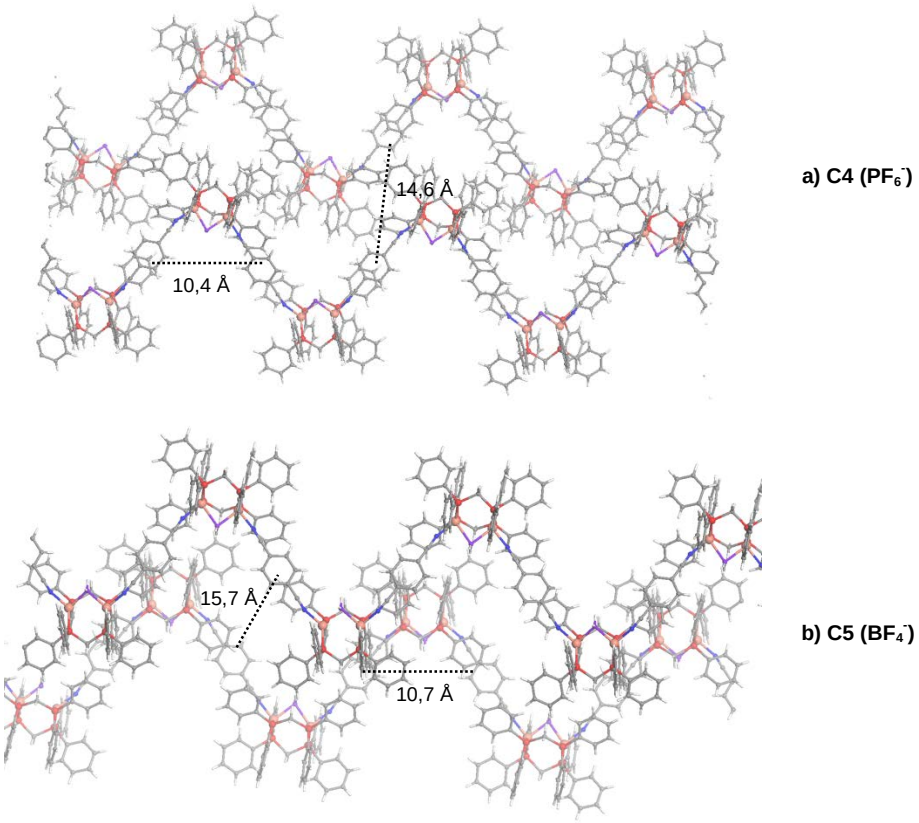


Figure 109. Mise en évidence des distances intra- et inter-chaînes des complexes a) C4 et b) C5 (les molécules de solvant et les contre-ions ont été omis pour plus de clarté).

Toutes ces différences structurales peuvent expliquer la différence de propriétés d'émission entre ces deux complexes C4 et C5. Des études comparatives de luminescence en fonction de la température ont alors été menées dans le but de comprendre l'impact de ce changement de contre-ions.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C5

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C5

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe C5 à l'état solide à 290 K présente aussi une large bande mais, centrée cette fois à λ_{max} = 371 nm (légèrement déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde comparée à celle du composé C4 ; Figure 110). Elle correspond à une transition associée à la partie aromatique des ligands dppm et du ligand connecteur 1,4-dicyanobenzène.

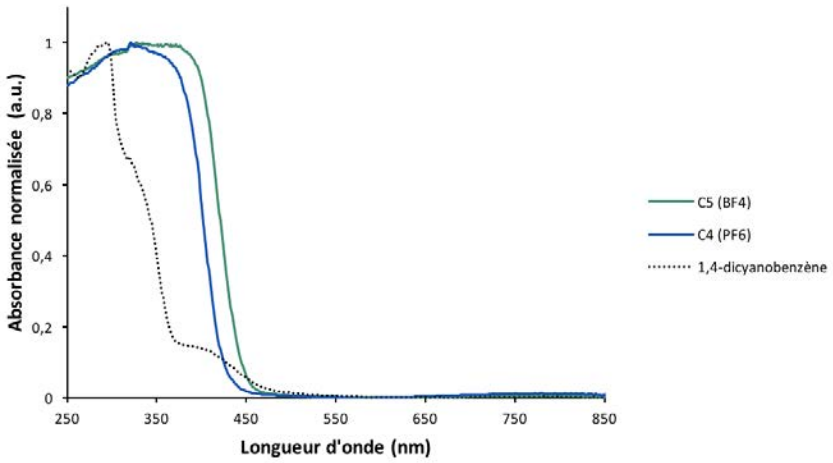


Figure 110. Spectres d'absorption à l'état solide des complexes C4 et C5.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C5

A température ambiante, sous irradiation UV, le complexe C5 est un émetteur vert à l'état solide alors que son équivalent en PF_6^- C4 émet une couleur bleu pâle dans ces conditions (Figure 104). Quand le dérivé C5 est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, sa couleur d'émission passe au bleu ; ce qui indique que le complexe C5 semble aussi posséder des propriétés de thermochromisme en luminescence.

Des études de luminescence du complexe C5 à 290 K et 80 K ont été réalisées puis, les résultats sont comparés à ceux précédemment obtenus avec le dérivé C4. Tout d'abord, le spectre d'émission à l'état solide à 290 K de l'assemblage supramoléculaire C5 présente une bande intense centrée à 523 nm (λ_{exc} = 350 nm), correspondant à une émission dans le vert (Figure 111) et associée à un rendement quantique ϕ de 11 %. Ses propriétés d'émission sont donc déplacées de manière bathochrome par rapport au dérivé C4 (λ_{em} = 474 nm).
De plus, le temps de vie τ associé à l'état excité du dérivé C5 à température ambiante est de 9 µs, soit environ huit fois plus court que celui observé pour le complexe C4 dans les mêmes conditions.

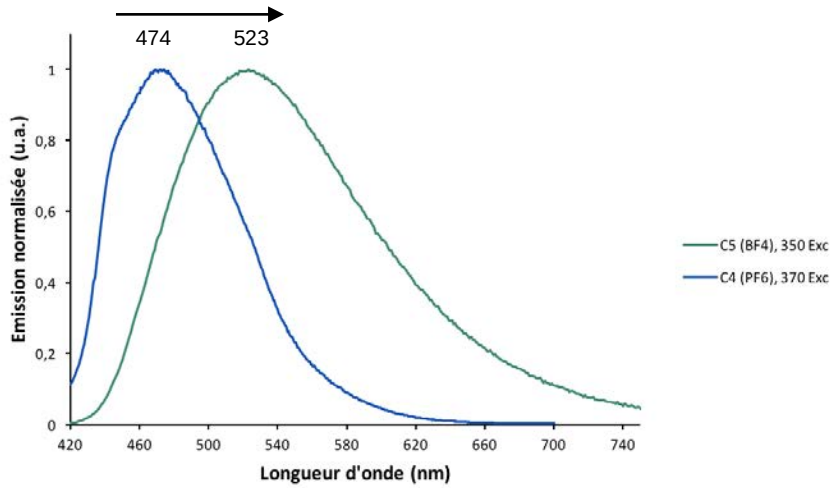


Figure 111. Spectres d'émission à l'état solide des complexes C4 et C5 à 290 K pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 370 et 350 nm respectivement.

Le spectre d'émission du composé C5 enregistré à 77 K est quant à lui beaucoup plus structuré que celui à température ambiante, comme observé pour le dérivé C4 (Figure 112). En effet, il est composé de deux bandes proches en intensité à 465 et 492 nm, pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 320 nm ; ce qui traduit bien une couleur d'émission perçue comme bleu à l'œil nu, sous irradiation UV. De plus, le temps de vie de l'état excité mesuré à basse température pour l'état excité du complexe C5 est lui aussi plus long (τ_{77K} = 248 µs) comparé à celui observé à 290 K. Le dérivé C5 en BF_4^- a donc gardé les propriétés de thermochromisme en luminescence observé auparavant avec son équivalent C4 en PF_6^-.

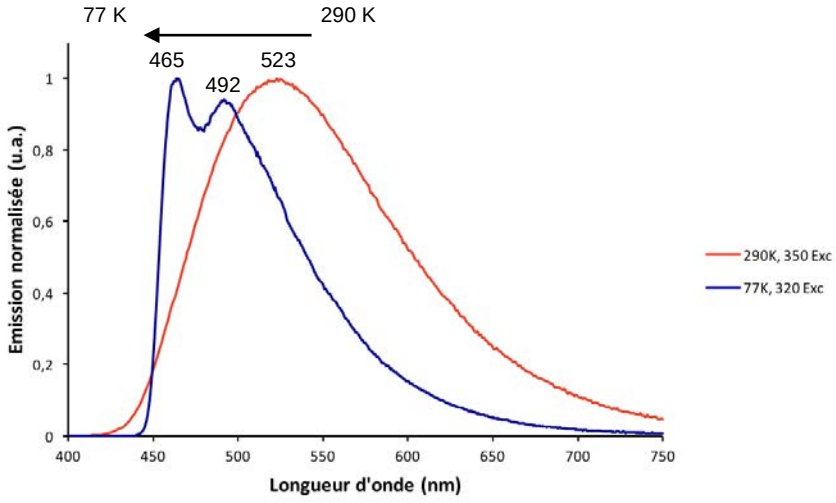


Figure 112. Spectres d'émission du dérivé C5 à l'état solide à 290 K et 77 K (avec λ_{exc} = 320 nm).

Cependant, l'émission observée à 77 K pour le dérivé C4 n'est pas retrouvée (Figure 113). En effet, la bande à plus haute énergie centrée 443 nm n'est pas présente au sein du complexe C5, entraînant la légère différence de couleur d'émission observée avec son analogue C4 en PF_6^-.

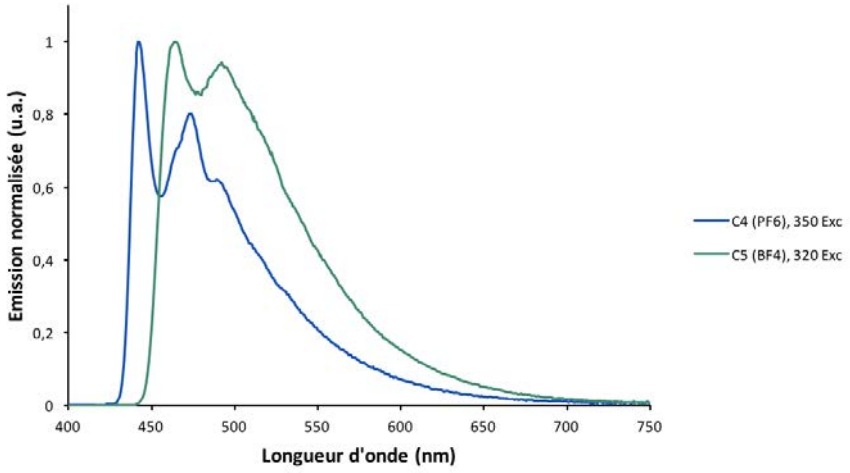


Figure 113. Spectres d'émission à l'état solide des complexes C4 et C5 à 80 K pour des longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} = 350 et 320 nm respectivement.

Afin de mieux comprendre le mécanisme lié à ce phénomène, des études d'émission entre 290 K et 80 K du complexe C5 à l'état solide ont été mises en œuvre. Le maximum d'émission des spectres entre 290 K et 250 K reste quasiment constant (λ_{em} ~ 523 nm) et un épaulement est observé vers 450 nm lorsque le composé C5 est refroidi à 200K. Ensuite, la deuxième bande à 464 nm commence à apparaître à partir de 150 K. Les spectres à 120 K et 80 K ont la même allure mais, les intensités relatives correspondant aux deux bandes varient de sorte que la bande à 464 nm augmente au détriment de celle aux environs de 500 nm, lorsque la température diminue.

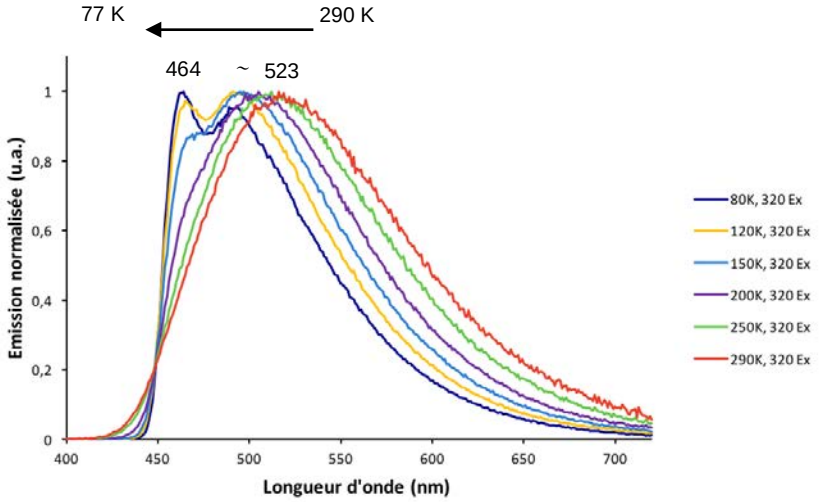


Figure 114. Spectres d'émission du composé C5 à différentes températures entre 290 K et 80 K (λ_{exc} = 320 nm).

Le comportement du spectre d'émission du dérivé C5 en fonction de la température est le même que celui observé avec son homologue C4 (Figure 90). En effet, même s'il y a un déplacement hypsochrome du spectre entre 290 K et 150 K, celui-ci devient également de plus en plus structuré à basse température. De plus, les temps de vie ont aussi été mesurés en fonction de la température et une augmentation croissante est observée lorsque la température diminue (comme pour le dérivé

C4 en PF_6^-), avec τ = 9 µs à 290 K, τ = 50 µs à 250 K, τ = 130 µs à 2o0 K, τ = 230 µs à 150 K et τ = 248 µs à 80 K. Il est à noter qu'un temps de vie vraiment très court est observé à température ambiante pour ce composé C5 ($\tau_{(C5)}$ = 9 µs < $\tau_{(C4)}$ = 38 µs à 290 K).
Cependant, le dérivé C5 ne présente aucune propriété de vapochromisme ou de mécanochromisme contrairement à son pseudo-polymorphe C4.

En conclusion, le potentiel du précurseur supramoléculaire Cu_2dppm_2 1 a encore pu être confirmé et une approche synthétique générale et très versatile menant à une large gamme de matériaux moléculaires peut être développée. En effet, en le faisant réagir avec le connecteur 1,4-dicyanobenzène dans des conditions non anhydres, de nouveaux polymères unidimensionnels (dans lesquels une molécule d'eau vient se coordiner entre les centres métalliques) sont obtenus. Il en résulte une géométrie inédite au niveau du dimère de Cu(I) qui modifie de manière très notable les propriétés photophysiques de ces nouveaux édifices. Ainsi, des propriétés de thermochromisme, de vapochromisme et de mécanochromisme en émission sont mises en évidence, avec également une très forte dépendance de ces propriétés en fonction du contre-ion associé au Cu(I).

Il est possible d'émettre l'hypothèse que toutes ces caractéristiques soient associées au mode de coordination de la molécule d'eau coordinée, qui pourrait être très labile et modifier notablement son association avec les ions Cu(I) en fonction de l'empilement cristallin et des variations extérieures (température, atmosphère, pression) de l'environnement dans lequel se trouve le solide cristallisé ou non. Néanmoins, des études plus approfondies doivent être réalisées afin de confirmer cette hypothèse (études en variation de la température de la structure cristallographique par diffraction des rayons X, études d'émission en faisant varier la température tous les 10 K, études du temps de vie entre 290 K et 90 K etc…).

Cette approche synthétique va ensuite être généralisée en utilisant des connecteurs ditopiques apparentés au 1,4-dicyanobenzène, mais présentant des caractéristiques stériques et électroniques différentes ; ce qui fait l'objet des prochaines parties de ce chapitre.

III. Assemblage supramoléculaire luminescent C6 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-}dppm)_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur 1,4-phénylènediacétonitrile

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C6

La même approche supramoléculaire utilisant le précurseur $[Cu_2(\mu_2\text{-}dppm)_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ a été adaptée cette fois à un autre ligand organique à fonctions nitriles terminales : le 1,4-phénylènediacétonitrile. A la différence du 1,4-dicyanobenzène utilisé pour la synthèse du complexe C4, ce ligand connecteur possède deux groupements méthylène de plus ; ce qui devrait conférer au ligand connecteur moins de ridigité et donner potentiellement accès à de nouvelles structures moléculaires.

Après avoir suivi le même protocole expérimental, le mélange réactionnel brut est mis à cristalliser sous vapeurs de pentane et l'assemblage supramoléculaire C6 est obtenu avec un rendement de 56 % (Schéma 59). Après séchage à température ambiante, ces cristaux incolores à la lumière du visible semblent être émissifs dans le bleu-vert sous irradiation UV.

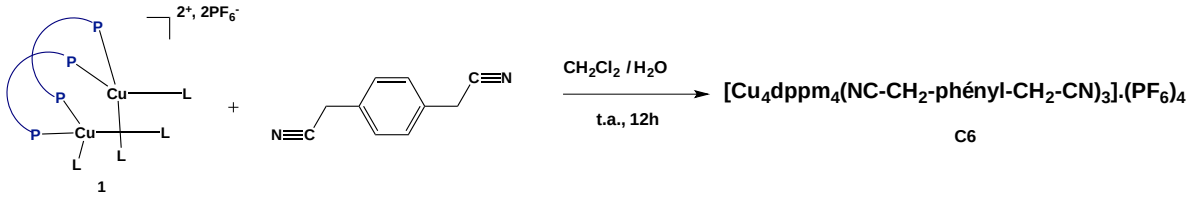


Schéma 59. Assemblage supramoléculaire C6 à partir du clip Cu_2dppm_2 et du 1,4-phénylènediacétonitrile.

Ce dérivé C6 stable à l'état solide à température ambiante, est peu soluble dans les solvants polaires usuels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$). Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C6 dans le CD_2Cl_2 n'a pu être enregistré en raison d'un manque de solubilité.

Le spectre RMN ^1H des cristaux dans les mêmes conditions a pu être obtenu et représente un singulet à 3,39 ppm (protons des méthylènes du ligand 1,4-phénylènediacétonitrile) et un large multiplet entre 6,91 – 7,62 ppm (tous les protons aromatiques du composé).

Le spectre infrarouge de ce complexe C6 montre la présence de groupements nitriles (ν(C≡N)) avec deux bandes de vibration à 2251 et 2273 cm^{-1}, suggérant une substitution des ligands acétonitriles labiles par le ligand 1,4-phénylènediacétonitrile (caractérisé par ν(C≡N) : 2249 cm^{-1}).

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C6

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées sur des monocristaux du complexe C6 à 150 K. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique. L'unité asymétrique est complétée par deux anions PF_6^- et cinq molécules de dichlorométhane désordonnées. Du fait des éléments de symétrie associés à ce groupe d'espace *P*-1, l'unité asymétrique du composé C6 est composée de deux ions Cu(I), deux ligands dppm avec 1,5 ligands 1,4-phénylènediacétonitrile.

Le complexe C6 est un dérivé tétramétallique discret composé de deux clips Cu_2dppm_2 connectés par trois ligands 1,4-phénylènediacétonitrile (deux de ces ligands formant une boucle et le troisième se trouvant localisé au centre de cette boucle ; Figure 115). Les quatre ions Cu(I) sont stabilisés deux à deux par deux ligands dppm (Cu(1)-(2) et Cu(1')-(2')) et les cuivres Cu(2)-Cu(1') et Cu(1)-Cu(2') sont connectés entre eux par un ligand 1,4-phénylènediacétonitrile chacun. Entre les deux dimères de Cu(I), il y a un autre ligand connecteur central relié par ses fonctions nitriles de manière pontante non symétrique entre les deux atomes de cuivre. Ainsi, la sphère de coordination de ces quatre ions cuivres tétraédriques est composée de deux atomes de phosphore des ligands dppm et deux atomes d'azote des ligands 1,4-phénylènediacétonitrile.

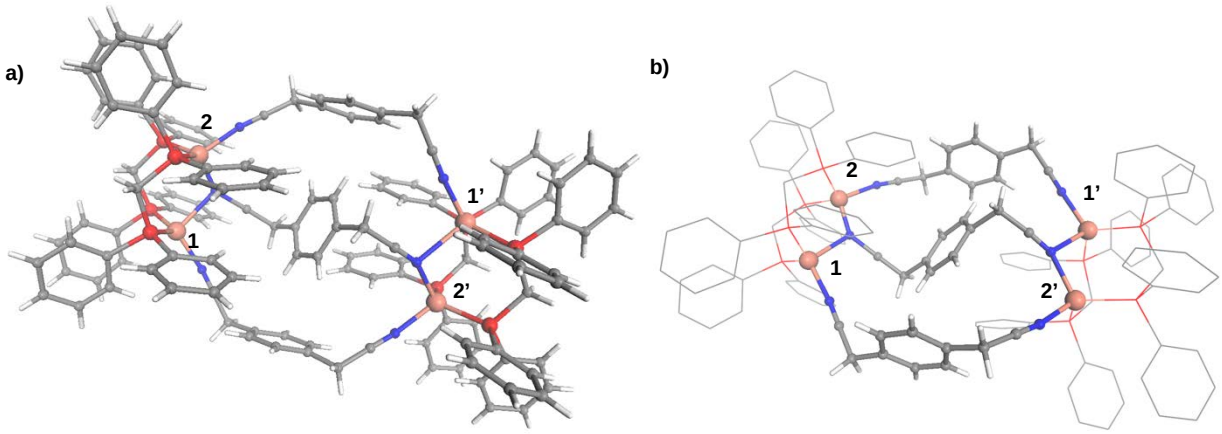


Figure 115. Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du métallacycle C6 : a) Vue globale ; b) Vue mettant en évidence de la disposition des ligands connecteurs les uns par rapport aux autres (les contre-ions et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté).

Les paramètres métriques liés aux atomes qui forment la périphérie de ce complexe C6, c'est-à-dire les longueurs de liaisons Cu-P (2,2296(9) – 2,259(1) Å) et Cu-N (1,989(3) – 2,037(4) Å), avec les angles Cu-N≡C (170,6(2)° - 172,3(3)°) sont dans les ordres de grandeurs connus dans la littérature pour des complexes de Cu(I). A l'intérieur de la boucle, les longueurs de liaisons Cu-N formées avec le ligand central pontant (2,075(3) – 2,498(4) Å) sont plus importantes, et les angles Cu-N≡C sont plus petits (111,7(3)° – 154,8(3)°). Au sein de cette molécule, le plan du cycle phényle du connecteur central est orienté de manière quasiment perpendiculaire (82,36°) par rapport à ceux des cycles phényles des connecteurs périphériques (dont les deux plans sont strictement parallèles, Figure 115b). Du fait de ces orientations relatives, une interaction de type π-CH est observée entre protons du cycle central et le système π des cycles périphériques (2,757 Å).De plus, la distance intermétallique de 3,3291(5) Å est trop large pour permettre une interaction de type métallophile entre les ions Cu(I).

Pour finir, ces complexes de Cu(I) C6 se comportent comme des molécules isolées au niveau de l'empilement cristallin.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C6

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C6

Le spectre d'absorption UV-visible du dérivé C6 à l'état solide à 290 K présente une large bande ayant un maximum λ_{max} = 290 nm, avec deux épaulements aux environs de 240 nm et 350 nm (Figure 116). Elle correspond à une transition $\pi - \pi^*$ centrée sur les fragments aromatiques des ligands dppm et le ligand 1,4-phénylènediacétonitrile (λ_{max} = 272 – 306 nm), absorbant fortement dans cette région.

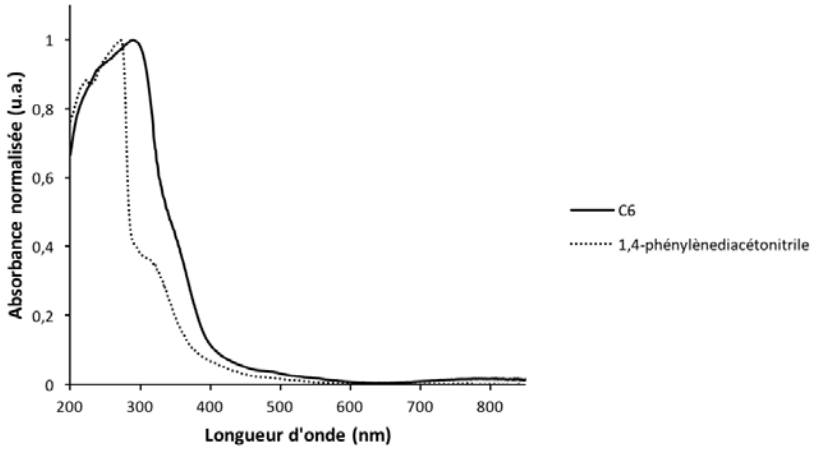


Figure 116. Spectre d'absorption à l'état solide du complexe C6 à 290 K.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C6

A l'état solide, le dérivé supramoléculaire C6 (sous forme cristalline ou amorphe) est un émetteur bleu pâle sous irradiation UV, à 290 K. Quand il est refroidi dans de l'azote liquide, son émission semble se déplacer vers le bleu-vert à la même longueur d'onde d'excitation. Ce phénomène est tout à fait réversible car le complexe C6 retrouve sa couleur d'émission d'origine à température ambiante.

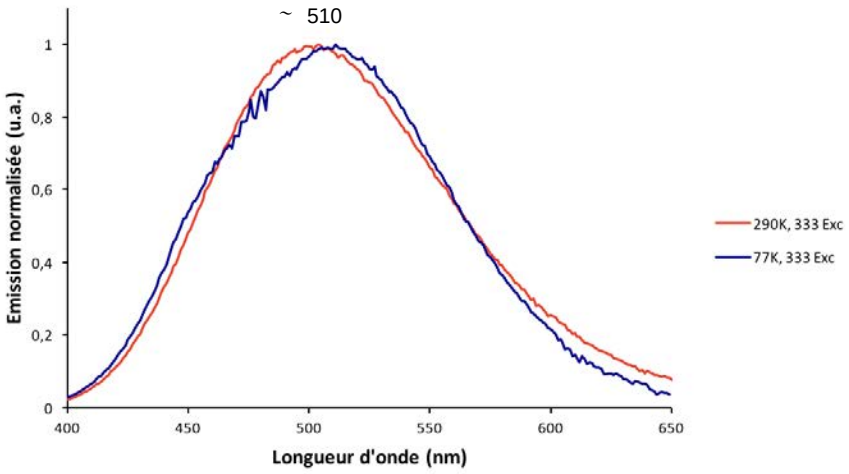


Figure 117. Spectres d'émission à l'état solide du dérivé C6 à 290 K et 77 K (avec λ_{exc} = 333 nm).

Le spectre d'émission à l'état solide du dérivé C6 à 290 K possède un maximum d'intensité λ_{em} à 508 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} de 333 nm, correspondant à la lumière de couleur bleue perçue par l'œil sous irradiation UV (Figure 117). Son rendement quantique ϕ à l'état solide a une valeur de 32 % à température ambiante et son état excité est associé à un temps de vie τ de 100 µs.
Malgré le changement de couleur d'émission observée sous irradiation UV lorsque le complexe C6 est plongé dans de l'azote liquide, sa bande d'émission ne se déplace quasiment pas à basse température. A 77 K, cette bande possède un épaulement aux alentours de 440 nm, qui pourrait suggérer la contribution d'un autre phénomène à cette température et qui serait à l'origine du différent ton de bleu-vert qui est distingué à l'œil nu. De plus, deux temps de vie plus longs de 131 et 450 µs sont observés à basse température.

Malgré la similarité de structures des ligands 1,4-dicyanobenzène et 1,4-phénylènediacétonitrile (deux méthylènes de plus), des assemblages supramoléculaires totalement différents ont été obtenus à partir du même clip $[Cu_2(\mu_2\text{-dppm})_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$. Tandis que le polymère de coordination C4 possède des propriétés particulières de thermochromisme, solvatochromisme et mécanochromisme en luminescence, ce métallacycle C6 est discret et certes émissif mais, ne partage pas ces mêmes caractéristiques. La structure et la taille des ligands connecteurs organiques sont donc des paramètres clefs qui vont en quelque sorte contrôler ces synthèses et ainsi permettre d'obtenir des dérivés présentant des comportements photophysiques différents. Un ligand connecteur de longueur similaire mais, cette fois aliphatique a alors été testé pour cette fois évaluer le rôle et l'importance du système aromatique au sein du ligand.

IV. Assemblage supramoléculaire luminescent C7 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-}dppm)_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur aliphatique 1,6-dicyanohexane

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C7

Ainsi, le ligand 1,6-dicyanohexane a été utilisé comme connecteur à partir de cette même approche supramoléculaire. A la différence du 1,4-phénylènediacétonitrile utilisé pour la synthèse du complexe C6, ce ligand connecteur présentant une longueur comparable, est aliphatique.

Le protocole mis en place pour synthétiser ce composé est exactement le même que pour les dérivés C4, C5 et C6. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de la solution brute du mélange réactionnel montre un large signal centré à -9,2 ppm, suggérant aussi un équilibre entre plusieurs espèces en solution. Après cristallisation homogène sous vapeurs de pentane, les cristaux correspondant à l'assemblage supramoléculaire C7 sont obtenus avec un très faible rendement de 6 % (Schéma 60). Le temps de cristallisation étant long, les cristaux sont récupérés dès lors qu'une quantité suffisante pour les analyses réalisées est obtenue. Après séchage à température ambiante, l'échantillon polycristallin recueilli est blanchâtre à la lumière du visible et ne semble pas être émissif sous irradiation UV.

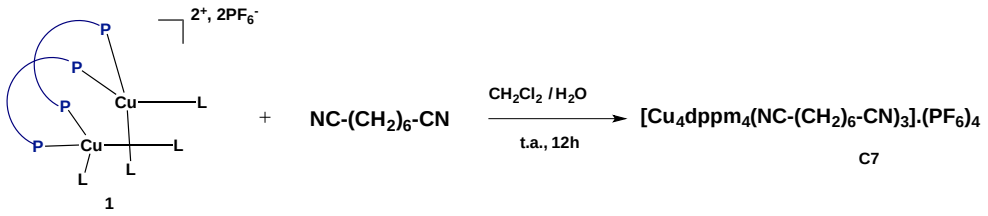


Schéma 60. Assemblage supramoléculaire C7 à partir du clip Cu_2dppm_2 et du 1,6-dicyanohexane.

Ce dérivé C7 est soluble dans les solvants polaires usuels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$) et est stable à l'état solide à température ambiante, à l'abri de l'humidité.

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C7 enregistré dans le CD_2Cl_2 montre un singulet à -7,9 ppm ; il n'y a donc pas de ligand dppm libre en solution. Le spectre RMN ^1H des cristaux C7 est quant à lui composé d'un multiplet entre 1,58 et 1,76 ppm (représentant les méthylènes du 1,6-dicyanohexane) et un large signal à 3,31 ppm (correspondant aux méthylènes des ligands dppm). Dans la partie aromatique se trouvent plusieurs multiplets entre 7,16 et 7,42 ppm (associés aux phényles des ligands dppm). Aussi, aucun signal ne permet de suggérer la présence de molécules d'acétonitriles dans cette structure.

Le spectre infrarouge de ce dérivé C7 révèle la présence de groupements cyano (ν(C≡N)) avec une bande à 2271 cm^{-1}, suggérant alors une substitution des ligands acétonitriles labiles par des ligands 1,6-dicyanohexane (ν(C≡N) = 2245 cm^{-1}) coordinés aux centres métalliques Cu(I).

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C7

Des études de diffraction par rayons X ont été réalisées sur des monocristaux du dérivé C7 à 150 K. Ce dernier cristallise selon une maille monoclinique du groupe d'espace d'espace $P2_1/n$. Du fait des éléments de symétrie associés à ce groupe d'espace, l'unité asymétrique du complexe C7 est composée de deux ions Cu(I), deux ligands dppm et de 1,5 ligands 1,6-dicyanohexane.
La maille comporte aussi deux ions PF_6^- et deux molécules de CH_2Cl_2.

La structure du dérivé C7 est très analogue à celle du complexe C6 et se base sur un métallacycle formé par la jonction de deux fragments Cu_2dppm_2 connectés entre les atomes de cuivre Cu(2)-Cu(1') et Cu(1)-Cu(2') par deux ligands 1,6-dicyanohexane (Figure 115). Le dernier ligand connecteur 1,6-dicyanohexane situé au centre du métallacycle, relie les atomes de cuivre Cu(1')-Cu(2). En conséquence, différents types de sphères de coordination du cuivre(I) sont rencontrés dans cette structure, avec deux ions Cu(I) trigonaux distordus plans Cu(1) et Cu(2') reliés à deux atomes de phosphore des ligands dppm et un des atomes d'azote des ligands 1,6-dicyanohexane formant le métallacycle. Les deux autres atomes de cuivres Cu(1') et Cu(2) sont tétraédriques distordus et coordinés aussi à deux atomes de phosphore des ligands dppm, un atome d'azote des ligands connecteurs 1,6-dicyanohexane « périphériques » et un atome d'azote du ligand aliphatique situé à l'intérieur du métallacycle.

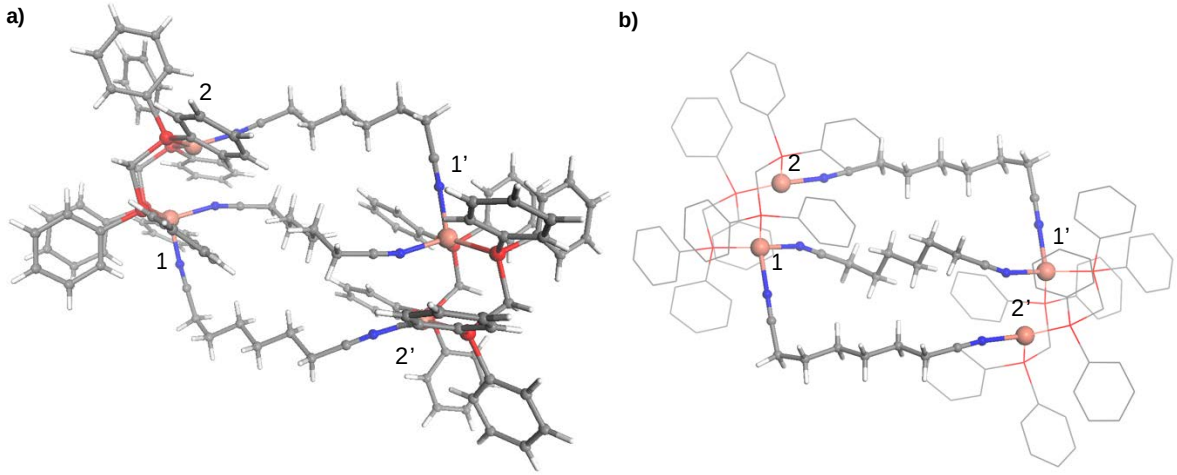


Figure 118. Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du métallacycle C7 : a) Vue globale ; b) Mise en évidence de la disposition des ligands les uns par rapport aux autres (les contre-ions et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté).

Ainsi, de manière étonnante, l'organisation supramoléculaire globale observée pour le dérivé C6 se retrouve également dans ce dérivé, à la différence qu'aucune interaction secondaire de nature π-CH formée entre les connecteurs périphériques et le connecteur central n'est observée.

Les paramètres stériques de ce métallacycle dicationique C7 sont dans des ordres de grandeur connus dans la littérature avec des longueurs de liaisons Cu-P comprises entre 2,242(1) et 2,257(1) Å, et Cu-N comprises entre 1,985(3) et 2,043(3) Å. Les angles Cu-N≡C formant le métallacycle

mesurent deux à deux 171,4(2)° et 173,7(3)°, mais un angle plus petit de 162,1(2)° est observé pour les liens connectant les Cu(2) et Cu(1') avec le ligand 1,6-dicyanohexane situé au centre.
La large distance intermétallique Cu-Cu observée entre les ions Cu(1) et (2) (Cu(1')-Cu(2')) de 3,332(1) Å ne permet aucune interaction entre ces centres métalliques et est comparable à celle observée pour le complexe C6.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C7

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C7

Le spectre d'absorption UV-visible de ce dérivé C7 à l'état solide a été mesuré (Figure 119) et il présente une large bande ayant un maximum λ_{max} = 241 nm et deux épaulements à 220 nm et 300 nm. Il est également à noter que l'intensité du spectre d'absorption s'atténue fortement à partir de 310 nm mais ne voit son intensité s'annuler qu'aux environs de 500 nm. Ces bandes proviennent des cycles phényles des ligands dppm, le ligand connecteur 1,6-dicyanohexane étant aliphatique.

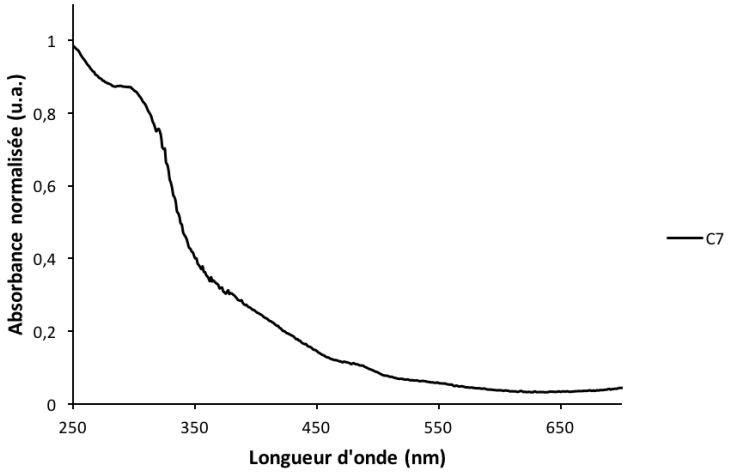


Figure 119. Spectre d'absorption du dérivé C7 à l'état solide à 290 K.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C7

A température ambiante, sous irradiation UV, le dérivé supramoléculaire C7 semble très faiblement émissif dans le jaune. Quand celui-ci est refroidi dans de l'azote liquide, à la même longueur d'onde d'excitation, il devient beaucoup plus émissif et émet une couleur verte. Lorsque l'échantillon est réchauffé à température ambiante, il redevient de moins en moins émissif et retrouve sa très faible émission jaune.
Tandis que le spectre d'émission à l'état solide du dérivé C7 à 290 K n'a pu être enregistré à cause de sa faible intensité de luminescence à cette température, celui-ci s'est avéré être notablement émissif à 80 K (Figure 120). En effet, celui-ci présente une bande d'émission centrée à 512 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 312 nm et associé à un temps de vie de l'état excité τ = 282 µs.

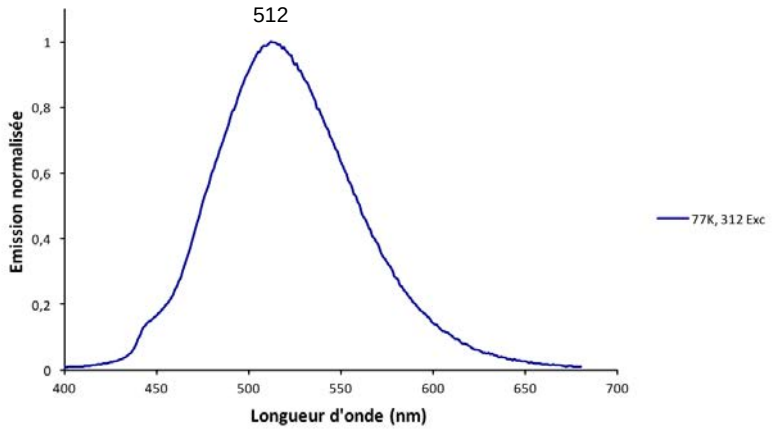


Figure 120. Spectre d'émission à l'état solide du dérivé C7 à 80 K (λ_{exc} = 312 nm).

La nature aromatique du ligand connecteur semble jouer un rôle important dans les propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire correspondant. En effet, tandis que le complexe C6 est émissif dans le bleu pâle avec un rendement quantique de 32% à 290 K, le complexe C7, de longueur analogue, forme quasiment le même métallacycle mais, lui n'est émissif qu'à basse température. Néanmoins, du point de vue de leur architecture moléculaire globale, ces deux dérivés C6 et C7 sont très similaires, plus particulièrement au niveau des centres métalliques.

Le dernier paramètre qui va être étudié est la taille de ce ligand connecteur à fonctions nitriles terminales. Un connecteur aliphatique plus long est alors testé pour étudier les conséquences sur la structure propre de l'assemblage supramoléculaire, mais aussi des propriétés de luminescence qui en découlent.

V. Assemblage supramoléculaire luminescent C8 utilisant le clip bimétallique $[Cu_2(\mu_2\text{-}dppm)_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le ligand connecteur aliphatique 1,7-dicyanoheptane

1. Synthèse du dérivé supramoléculaire C8

Après avoir synthétisé le complexe C7, notre intérêt s'est porté sur d'autres connecteurs aliphatiques à fonctions nitriles terminales comme le 1,7-dicyanoheptane présentant un fragment méthylène ($-CH_2$) de plus que le connecteur utilisé précédemment.

Le même protocole expérimental a été suivi : le clip bimétallique Cu_2dppm_2 a tout d'abord été préparé dans du dichlorométhane non anhydre puis, trois équivalents du ligand 1,7-dicyanoheptane ont été ajoutés à la solution. Après agitation durant une nuit, le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ du mélange réactionnel se compose d'un large signal à -9,6 ppm, suggérant la présence de plusieurs espèces en équilibre en solution. Après cristallisation en présence de vapeurs de pentane, l'assemblage supramoléculaire C8 est obtenu avec un rendement de 43 % (Schéma 61). Les cristaux recueillis secs à température ambiante sont incolores à la lumière du visible et deviennent émissifs dans le bleu pâle sous irradiation UV.

Ce polymère de coordination C8 n'est pas très soluble dans les solvants polaires conventionnels (CH_2Cl_2, THF, $CHCl_3$), mais est stable à l'état solide.

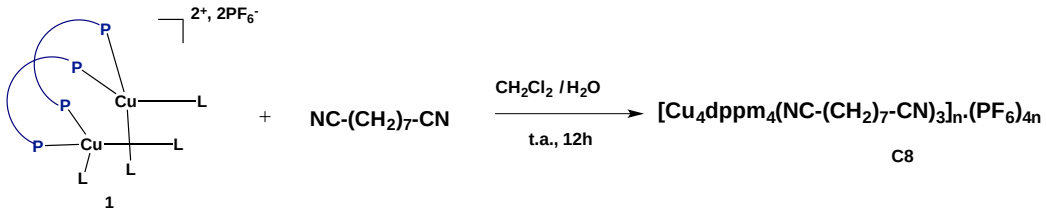


Schéma 61. Assemblage supramoléculaire C8 à partir du clip Cu_2dppm_2 et du 1,7-dicyanoheptane.

Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ des cristaux C8 dissous dans le CD_2Cl_2 montre un signal fin à -7,5 ppm ; il n'y a donc pas de ligand dppm ou de clip Cu_2dppm_2 en solution.

Le spectre ^1H des cristaux C8 enregistré dans les mêmes conditions représente un multiplet entre 1,36 - 1,51 ppm (protons centraux, NC-CH_2-CH_2-(CH_2)$_3$-CH_2-CH_2-CN), un autre multiplet entre 1,63 - 1,73 ppm (protons en béta de la fonction nitrile, NC-CH_2-CH_2-(CH_2)$_3$-CH_2-CH_2-CN), un triplet à 2,62 ppm (protons en alpha de la fonction nitrile, NC-CH_2-CH_2-(CH_2)$_3$-CH_2-CH_2-CN) et un autre multiplet entre 3,37 - 3,44 ppm (protons des méthylènes des ligands dppm). Dans la partie aromatique, sont observés deux multiplets entre 7,22 et 7,41 ppm représentant les protons des groupements phényles des ligands dppm.

Le spectre infrarouge de ce dérivé C8 montre une large bande centrée à 2260 cm^{-1}, caractéristique des groupements cyano ; ce qui permet de suggérer une substitution des ligands acétonitriles labiles par des ligands 1,7-dicyanoheptane (ν(C≡N) = 2246 cm^{-1}, pour le ligand libre).

2. Structure à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C8

Des monocristaux du complexe C8 ont été analysés par diffraction des rayons X à 150 K. Celui-ci cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Le dérivé C8 est un polymère de coordination unidimensionnel qui se propage en enchaînant des métallacycles (Figure 121).
L'unité asymétrique est composée de deux fragments Cu_2dppm_2 indépendants (noté « A » pour celui associé aux ions Cu(1) et Cu(2) ; « B » pour celui associé aux ions Cu(3) et Cu(4), de trois ligands connecteurs 1,7-dicyanoheptane et est complétée par quatre contre-ions PF_6^- et 6,5 molécules de solvants CH_2Cl_2 incluses.

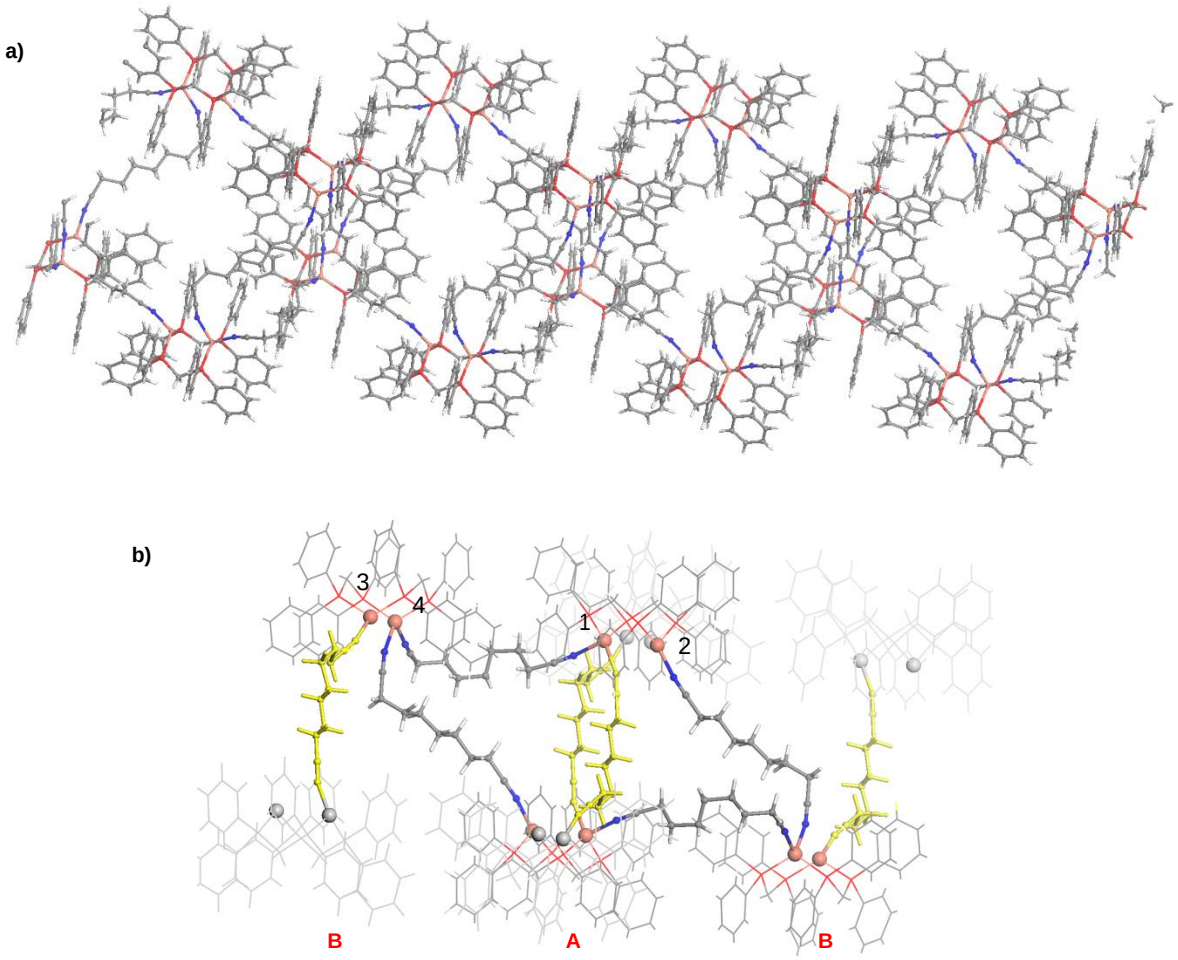


Figure 121. Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du polymère de coordination en spirale C8. a) Vue globale selon l'axe b ; b) Mise en évidence de la disposition des ligands connecteurs les uns par rapport aux autres (les contre-ions et les molécules de solvants ont été enlevés par souci de clarté).

A la différence des dérivés cycliques discrets obtenus avec les ligands 1,4-phénylènediacétonitrile et 1,6-dicyanohexane, dans le cas de la réaction entre le précurseur $[Cu_2(\mu_2\text{-}dppm)_2(CH_3CN)_4].(PF_6)_2$ et le 1,7-dicyanoheptane, un polymère de coordination unidimensionnel C8 est formé avec un motif de connexion complexe associant les différents fragments Cu_2dppm_2.
Les paramètres métriques associés aux fragments Cu_2dppm_2 sont tout à fait comparables à ceux observés dans les composés précédemment obtenus dans ce travail, avec en particulier des

distances intermétalliques trop importantes pour indiquer des interactions entre les ions Cu(I) (distance Cu(1)-Cu(2) = 3,2283(6) Å ; distance Cu(3)-Cu(4) = 3,1572(6) Å). La coordination locale des ligands connecteurs 1,7-dicyanoheptane est analogue à celle observée au sein des deux précédents dérivés tétramétalliques C6 et C7. Ainsi pour chacun des fragments Cu_2dppm_2, un des centres métalliques est tétraédrique en étant coordiné à deux ligands 1,7-dicyanoheptane (Cu(1) et Cu(4)), tandis que l'autre est trigonal plan distordu étant lié à un seul ligand connecteur (Cu(2) et Cu(3)). Dans ce cadre, on peut définir sur chaque dimère : deux positions de coordination « extérieures » et une position de coordination « centrale » pour faciliter la description de la structure étendue.

D'une manière globale, ce polymère C8 peut être décrit comme un enchaînement de métallacycles dont la description se doit d'être faite par étapes.
Un premier métallacycle peut être identifié, associant deux fragments Cu_2dppm_2 « B » à deux fragments Cu_2dppm_2 « A » par quatre ligands connecteurs (Figure 121b). Dans ce métallacycle, deux centres métalliques Cu(1) et Cu(2) du fragment Cu_2dppm_2 « A » sont impliqués, alors que la coordination des ligands connecteurs sur le Cu_2dppm_2 « B » implique uniquement le centre métallique Cu(4) : soit une coordination sur une les positions « extérieures », et sur la position « centrale » du fragment « B ». La structure polymérique est alors formée en connectant ces métallacycles deux à deux par la coordination du troisième ligand ditopique 1,7-dicyanoheptane (fragment « B », Cu(3)), qui implique les positions libres des ions Cu(I) du métallacycle. La position « extérieure » libre est connectée à la position « centrale » restante du fragment « A », formant un autre métallacycle associé par quatre fragments Cu_2dppm_2 (deux de type « A » et deux de type « B ») et quatre ligands connecteurs. Du fait de ces liens, le polymère de coordination C8 est constitué par l'enchaînement de ces métallacycles qui se propagent selon l'axe b.
Pour finir, ses paramètres métriques tels que les longueurs de liaisons Cu-P (2,2249(9) Å -2,2571(9) Å), Cu-N (1,973(4) Å – 2,536(4) Å) et les angles CuC≡N (152,5(2)° - 169,6(4)°) sont dans des ordres de grandeurs connus dans la littérature.

3. Propriétés photophysiques à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C8

a) Propriétés optiques de l'assemblage supramoléculaire C8

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe C8 à l'état solide à 290 K présente une large bande ayant un maximum à λ_{max} = 297 nm, avec deux épaulements aux alentours de 245 nm et 360 nm (Figure 122) et une absorption qui demeure significative jusqu'à 400 nm environ. Cette bande correspond à une transition centrée sur les fragments aromatiques des ligands dppm car, le ligand 1,7-dicyanoheptane aliphatique n'absorbe pas dans le visible.

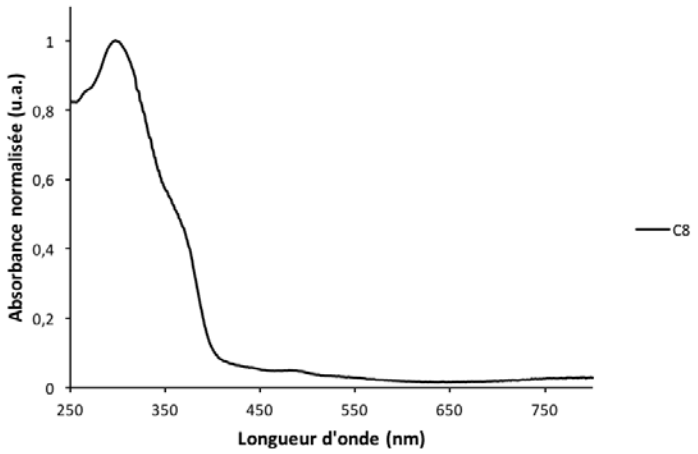


Figure 122. Spectre d'absorption à l'état solide du complexe C8 à 290 K.

b) Propriétés d'émission de l'assemblage supramoléculaire C8

A température ambiante, sous irradiation UV, le complexe C8 à l'état solide est un émetteur bleu pâle (sous forme cristalline ou amorphe). Quand ce dernier est refroidi dans de l'azote liquide, il semble plutôt émissif dans le bleu-vert à la même longueur d'onde d'excitation. Lorsque que ce dérivé C8 se trouve de nouveau à température ambiante, il retrouve progressivement son émission dans le bleu pâle ; ce qui indique qu'il pourrait posséder des propriétés de thermochromisme en luminescence.

Le spectre d'émission à l'état solide de l'assemblage supramoléculaire C8 à 290 K représente une bande intense centrée à λ_{em} = 490 nm pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} = 330 nm (Figure 123), traduisant bien une émission bleu pâle.

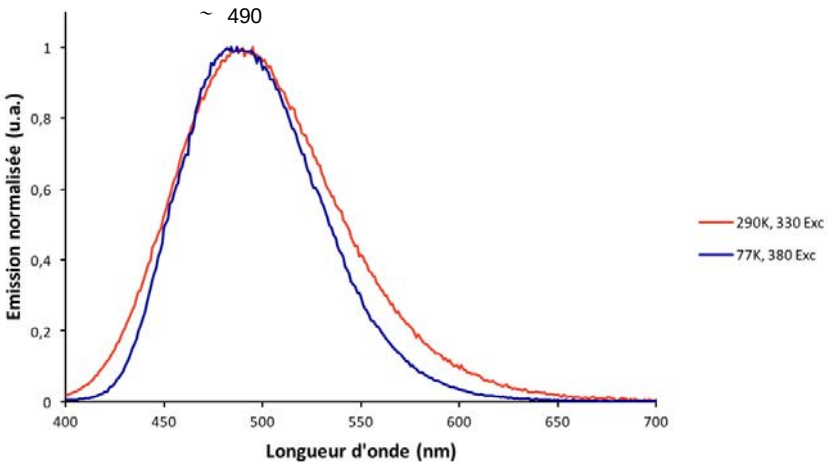


Figure 123. Spectres d'émission à l'état solide du dérivé C8 à 290 K et 77 K (avec λ_{exc} = 330 nm et 380 nm respectivement).

Son rendement quantique ϕ à température ambiante à l'état solide est de 67 % et le temps de vie τ de l'état émissif est de 83 µs.

Son spectre d'émission à l'état solide à 77 K garde quasiment le même maximum (avec λ_{em} = 484 nm pour λ_{exc} = 380 nm), avec une bande moins large qu'à température ambiante mais, un temps de vie plus long de 137 µs.
Ainsi, la structure polymérique complexe de ce dérivé C8 présente des propriétés de luminescence remarquable, malgré la nature aliphatique du ligand connecteur 1,7-dicyanoheptane (comparé au métallacycle C7 basé sur le 1,6-dicyanohexane non émissif à température ambiante).

A ce stade de l'étude, il est difficile de corréler de manière rationnelle les propriétés photophysiques de ces dérivés et leurs structures moléculaires.
Il a été cependant observé que les distances intermétalliques étaient légèrement plus faibles dans les dimères Cu_2dppm_2 du composé C8. Une exaltation de la luminescence de ce dérivé par rapport au complexe C7 pourrait être expliquée par ce paramètre.
A l'opposé, les dérivés C6 et C7 présentent des structures moléculaires très analogues et la luminescence observée pour le complexe C6 pourrait être due à la présence du fragment aromatique de son ligand connecteur.

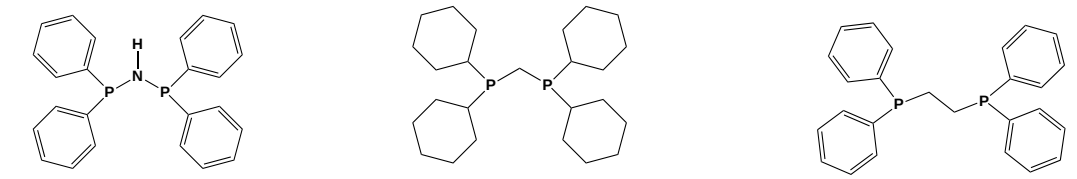
VI. Conclusion

Dans cette partie, il a été mis en évidence que la réaction du précurseur bimétallique Cu_2dppm_2 conduit à l'obtention d'édifices moléculaires présentant des architectures et des propriétés variées.

L'utilisation du ligand 1,4-dicyanobenzène engendre un résultat particulier, puisqu'il est nécessaire d'avoir de l'eau dans le milieu réactionnel pour obtenir un polymère de coordination unidimensionnel qui se propage en zigzag. Les dérivés C4 et C5 obtenus présentent à l'état solide des propriétés d'émission remarquables (thermochromisme, solvatochromisme, voire mécanochromisme selon la structure). En effet, la variation du contre-ion associé au Cu(I) dans cette réaction permet d'obtenir des dérivés présentant des architectures supramoléculaires comparables, mais ayant des propriétés photophysiques bien différentes.
La compréhension des phénomènes observés nécessite des études plus approfondies dans les domaines de la photophysique et de la chimie théorique.

A l'opposé, lorsque des ligands connecteurs plus longs sont utilisés, des dérivés où le fragment Cu_2dppm_2 est exclusivement associé à ces ligands à terminaisons nitriles sont obtenus. Là encore, des architectures variées sont mises en évidence : des métallacycles comme les dérivés C6 et C7, ou un polymère de coordination comme le complexe C8.

Au bilan de ces résultats, l'attractivité de cette approche supramoléculaire consistant à utiliser des précurseurs préassemblés du Cu(I) stabilisés par des ligands polyphosphines (dppm et dpmp), est confirmée. Des structures polymétalliques complexes sont obtenues de manière directe et présentent des propriétés d'émission remarquables, révélant toute la richesse des phénomènes photophysiques pouvant s'instaurer à partir de ces dérivés de Cu(I).
En plus d'études plus approfondies visant à mieux comprendre ces phénomènes, de larges champs d'études synthétiques s'ouvrent. Une multitude de nouveaux dérivés peuvent être élaborés en modifiant la nature du ligand assembleur polyphosphine (dppa, dppe ou dcpm par exemple ; Figure 124), du ligand connecteur en faisant varier la source de cyano, ou encore du ligand multitopique organique à terminaisons nitriles.



dppa : *bis*-(diphénylphosphino)-amine dcpm : *bis*-(dicyclohexylphosphino)-méthane dppe : *bis*-(diphénylphosphino)-éthane

Figure 124. Exemples de ligands assembleurs diphosphines à tester.

EXPERIMENTAL PART OF THE CHAPTER IV

For all these next reactions, not anhydrous solvents were used so, all the procedures were performed under air, in a simple flask. Commercially available reagents were used as received without further purification. ^{1}H and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker AV400 or 300 spectrometers. ^{1}H chemical shifts were reported in parts per million (ppm) relative to TMS as external standard. ^{31}P NMR downfield chemical shifts were expressed with a positive sign, in ppm, relative to external 85% H_3PO_4. The UV-Visible spectra were recorded at room temperature on a *Perkin Elmer Lambda 650* spectrophotometer and the solid-state luminescence spectra were recorded at different temperatures using *Perkin Elmer* LS55 or *Horiba Jobin-Fluorolog III* spectrofluorimeters with a xenon lamp. The quantum yields were calculated at room temperature using a *Horiba Jobin-Fluorolog III* in an integrating sphere (F3018). The infrared spectra were recorded at room temperature on a *Perkin Elmer Frontier* FT-IR (MIR ATR). The PXRD diagrams were collected using a *PanalyticalX'Pert Pro* diffractometer equipped with an X'Celerator detector. The scanning electron microscopy (SEM) pictures were obtained by using a *Hitachi TM1000*, EDS Oxford Instrument.

Single-crystal data collection was performed using an APEX II Bruker-AXS (Centre de Diffractométrie, University of Rennes 1). The reflections were indexed, Lorentz polarization corrected and integrated using the DENZO program of the KappaCCD software package. The data-merging process was performed using the SCALEPACK program. Structure determinations were performed by direct methods using the SIR97 solving program, which revealed all the non-hydrogen atoms. The SHELXL program (G. M. Sheldrick, SHELX97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997) was used to refine the structures by full-matrix least-squares based on F^2. All of the non-hydrogen atoms were re ned with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were included in idealized positions and re ned with isotropic displacement parameters. Atomic scattering factors for all of the atoms were taken from International Tables for X-Ray Crystallography. Details of the crystal data and structural refinements are provided in this section.

Synthesis of derivative C4

One equivalent of 1,4-dicyanobenzene (0.007 g, 0.05 mmol) was added to the derivative $Cu_2dppm_2.PF_6$ 1 still in the dichloromethane solution (0.070 g, 0.05 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The crude solution was then left upon pentane vapour diffusion, affording after crystallization the derivative C4 (0.038 g, 0.028 mmol, 55% yield) as an air-stable colourless solid.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.33 – 3.44 (m, 4H, P*CH*$_2$P), 6.98 (t, 8H, J = 7.5 Hz, H_{arom} in the *para* position relative to the phosphorus atom), 7.18 (t, 16H, J = 7.7 Hz, *meta* H_{arom}), 7.32 (d, 16H, J = 7.1 Hz, *ortho* H_{arom}), 7.79 (s, 4H, protons of the 1,4-dicyanobenzene).

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = -8.8 (broad s), -150.0 (sept., PF_6^-).

IR (ν(C≡N)): 2253 cm^{-1}.

Synthesis of derivative C5

The same belong reaction was done by changing the counter-anion of the $[Cu_2dppm_2].BF_4$ derivative was used to perform the reaction with the 1,4-dicyanobenzene. After crystallization upon pentane vapour diffusion, the derivative C5 was obtained (0.011 g, 0.008 mmol, 46 % yield) as an air-stable pale yellow solid.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.65 – 3.69 (m, 8H, P*CH*$_2$P), 6.98 – 7.16 (m, 16H, H_{arom} in the *para* position relative to the phosphorus atom), 7.17 – 7.33 (m, 32H, *meta* H_{arom}), 7.32 (m, 32H, *ortho* H_{arom}), 7.76 (s, 4H, protons of the 1,4-dicyanobenzene).

^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = -3.3 (broad s).

IR (ν(C≡N)): 2252 cm^{-1}.

Synthesis of derivative C6

The 1,4-phenylenediacetonitrile (0.009 mg, 0.055 mmol) was added to the complex 1 still in the dichloromethane solution (0.070 g, 0.05 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The crude solution was then left upon pentane vapour diffusion, affording after crystallization the derivative C6 (0.044 g, 0.016 mmol, 56% yield) as an air-stable colourless solid.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.39 (s, 12H, CH_2 of the 1,4-phénylènediacétonitrile), 6.91 – 7.62 (m, 92H, all H_{arom}).

IR (ν(C≡N)): 2245 cm^{-1}.

Synthesis of derivative C7

The 1,6-dicyanohexane (0.023 mL, 0.156 mmol) was added by syringe to the complex 1 still in the dichloromethane solution (0.070 g, 0.05 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The crude solution was then left upon pentane vapour diffusion, affording after crystallization the derivative C6 (0.002 g, 0.011 mmol, 6% yield) as an air-stable colourless solid.

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.58 – 1.76 (m, 36H, -CH_2 of the 1,6-dicyanohexane), 3.26 – 3.36 (m, 8H, P*CH*$_2$P), 7.16 – 7.42 (m, 80H, H_{arom}).

^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = -7.9 (s), -144.4 (sept., PF_6^-).

IR (ν(C≡N)): 2271 cm^{-1}.

Synthesis of derivative C8

The 1,7-dicyanoheptane (0.026 mL, 0.156 mmol) was added by syringe to the complex 1 still in the dichloromethane solution (0.070 g, 0.05 mmol). This reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The crude solution was then left upon pentane vapour diffusion, affording after crystallization the derivative C7 (0.025 g, 0.011 mmol, 43% yield) as an air-stable colourless solid.

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.36 – 1.51 (m, 36H, NC-CH_2-CH_2-*(CH$_2$)$_3$*-CH_2-CH_2-CN), 1.63 – 1.76 (m, 24H, NC-CH_2-*CH$_2$*-$(CH_2)_3$-*CH$_2$*-CH_2-CN), 2.62 (t, 24H, J = 6.9 Hz, NC-*CH$_2$*-CH_2-$(CH_2)_3$-

CH_2-*CH_2*-CN), 3.37 – 3.44 (m, 14H, P*CH_2*P), 7.22 – 7.30 (m, 110H, H_{arom}), 7.35 – 7.41 (m, 30H, H_{arom}).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = -7.5 (s), -144.2 (sept., PF_6^-).

IR (ν(C≡N)): 2260 cm^{-1}.

Table 15. Crystal data and structure refinement for the complexe C4.

	C4.2PF$_6$
Molecular formula	C_{58} H_{50} Cu_2 F_{12} N_2 O P_2
Molecular weight	1331.90
a (Å)	13.258(1)
b (Å)	22.179(1)
c (Å)	20.689(2)
α (°)	90
β (°)	91.153(2)
γ (°)	90
V (Å^3)	6082.2(9)
Z	4
*D*c (g.cm^{-3})	1.454
Crystal system	Monoclinic
Space group	*P*21/*c*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.4*0.33*0.22
μ (mm^{-1})	0.934
F (000)	2704
θ limit (°)	1.35 - 26.40
Index ranges *hkl*	-11 ≤ *h* ≤ 16
	-27 ≤ *k* ≤ 27
	-25 ≤ *l* ≤ 25
Reflections collected	25533
Independant reflections	12378
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	7932
Data / restraints / parameters	12378 / 0 / 731
Goodness-of-fit on F^2	1.031
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0615
	*wR*2= 0.1435
R indices (all data)	*R*1= 0.1043
	*wR*2= 0.1739
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.006 and -0.754

Table 16. Crystal data and structure refinement for the complex C5 (before and after « squeeze treatment »).

	$C5.4BF_4.8CH_2Cl_2$	$C5.4BF_4$
Molecular formula	$C_{124}\ H_{104}\ B_4\ Cl_{16}\ Cu_4\ F_{16}\ N_4\ O_2\ P_8$	$C_{116}\ H_{100}\ B_4\ Cu_4\ F_{16}\ N_4\ O_2\ P_8$
Molecular weight	3098.47	2431.16
a (Å)	16.382(5)	16.382(1)
b (Å)	20.955(5)	20.955(1)
c (Å)	21.607(5)	21.607(1)
α (°)	88.269(5)	88.269(2)
β (°)	79.113(5)	79.113(2)
γ (°)	74.528(5)	74.528(2)
V ($Å^3$)	7018(3)	7018.3(6)
Z	2	2
*D*c ($g.cm^{-3}$)	1.466	1.150
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1	*P*-1
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.22*0.15*0.07	0.22*0.15*0.07
μ (mm^{-1})	1.064	0.752
F (000)	3128	2480
θ limit (°)	2.15 - 27.53	2.55 - 27.28
Index ranges *hkl*	$-21 \le h \le 21$	$-21 \le h \le 21$
	$-27 \le k \le 25$	$-27 \le k \le 25$
	$-28 \le l \le 28$	$-28 \le l \le 28$
Reflections collected	153534	153534
Independant reflections	32235	32235
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	19797	20267
Data / restraints / parameters	32235 / 0 / 1658	32235 / 0 / 1387
Goodness-of-fit on F^2	1.015	0.991
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	*R*1= 0.0842	*R*1= 0.0583
	*wR*2= 0.2160	*wR*2= 0.1298
R indices (all data)	*R*1= 0.1456	*R*1= 0.1057
	*wR*2= 0.2562	*wR*2= 0.1450
Largest diff peak and hole ($e\ Å^{-3}$)	2.905 and -4.381	1.208 and -0.887

Table 17. Crystal data and structure refinement for the complex C6 (before and after « squeeze treatment »).

	$C6.2PF_6.6CH_2Cl_2$	$C6.2PF_6$
Molecular formula	$C_{142}\ H_{124}\ Cl_{24}\ Cu_4\ F_{24}\ N_6\ P_{12}$	$C_{130}\ H_{112}\ Cu_4\ F_{24}\ N_6\ P_{12}$
Molecular weight	3847.07	2840.06
a (Å)	12.6455(9)	12.6455(9)
b (Å)	15.2264(11)	15.2264(11)
c (Å)	21.8202(15)	21.8202(15)
α (°)	83.048(2)	83.048(2)
β (°)	83.485(2)	83.485(2)
γ (°)	71.767(2)	71.767(2)
V ($Å^3$)	3948.3(5)	3948.3(5)
Z	1	1
*D*c ($g.cm^{-3}$)	1.618	1.194
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1	*P*-1
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.58*0.17*0.12	0.58*0.17*0.12
μ (mm^{-1})	1.139	0.723
F (000)	1938	1446
θ limit (°)	3.05 - 27.48	2.44 - 27.46
Index ranges *hkl*	$-16 \le h \le 16$	$-16 \le h \le 16$
	$-19 \le k \le 19$	$-19 \le k \le 19$
	$-28 \le l \le 28$	$-28 \le l \le 28$
Reflections collected	77965	77965
Independant reflections	18062	18062
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	12666	12550
Data / restraints / parameters	18062 / 0 / 978	18062 / 0 / 795
Goodness-of-fit on F^2	1.031	1.070
Final *R* indices [$I>2\sigma(I)$]	*R*1= 0.0884	*R*1= 0.0623
	*wR*2= 0.2345	*wR*2= 0.1700
R indices (all data)	*R*1= 0.1252	*R*1= 0.0894
	*wR*2= 0.2643	*wR*2= 0.1837
Largest diff peak and hole (e $Å^{-3}$)	2.050 and -2.050	0.823 and -0.774

Table 18. Crystal data and structure refinement for the complex C7.

	C7.2PF_6.4CH_2Cl_2
Molecular formula	C_{128} H_{132} Cl_8 Cu_4 F_{24} N_6 P_{12}
Molecular weight	3119.80
a (Å)	16.492(5)
b (Å)	15.863(5)
c (Å)	27.380(5)
α (°)	90
β (°)	104.445(5)
γ (°)	90
V (Å^3)	6937(3)
Z	2
*D*c (g.cm^{-3})	1.494
Crystal system	Monoclinic
Space group	*P*21/*n*
Temperature (K)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069
Crystal size (mm)	0.15*0.12*0.06
μ (mm^{-1})	0.980
F (000)	3180
θ limit (°)	2.34 - 26.39
Index ranges *hkl*	-20 ≤ *h* ≤ 20
	-16 ≤ *k* ≤ 19
	-34 ≤ *l* ≤ 34
Reflections collected	94049
Independant reflections	14181
Reflections [*I*>2σ(*I*)]	9914
Data / restraints / parameters	14181 / 0 / 820
Goodness-of-fit on F^2	1.027
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.0476
	*wR*2= 0.0902
R indices (all data)	*R*1= 0.0861
	*wR*2= 0.1043
Largest diff peak and hole (e Å^{-3})	1.257 and -0.924

Table 19. Crystal data and structure refinement for the complex C8 (before and after « squeeze treatment).

	$C8.4PF_6.6.5CH_2Cl_2$	C8
Molecular formula	$C_{134}\ H_{134}\ Cl_{13}\ Cu_4\ F_{24}\ N_6\ P_{12}$	$C_{127}\ H_{130}\ Cu_4\ N_6\ P_8$
Molecular weight	3442.02	2242.29
a (Å)	17.962(1)	17.962(1)
b (Å)	18.664(2)	18.664(2)
c (Å)	25.306(2)	25.306(2)
α (°)	70.071(2)	70.071(2)
β (°)	78.726(2)	78.726(2)
γ (°)	86.458(2)	86.458(2)
V ($Å^3$)	7821.6(11)	7821.6(11)
Z	2	2
*D*c ($g.cm^{-3}$)	1.461	0.656
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1	*P*-1
Temperature (K)	150(2)	150(2)
Wavelenght Mo-Kα (Å)	0.71069	0.71069
Crystal size (mm)	0.2*0.10*0.08	0.2*0.10*0.08
μ (mm^{-1})	0.992	0.656
F (000)	3494	2340
θ limit (°)	2.12 - 27.51	2.31 - 27.47
Index ranges *hkl*	$-23 \le h \le 23$	$-23 \le h \le 23$
	$-24 \le k \le 24$	$-24 \le k \le 24$
	$-32 \le l \le 29$	$-32 \le l \le 29$
Reflections collected	172448	172448
Independant reflections	35889	35889
Reflections [$I>2\sigma(I)$]	25871	25287
Data / restraints / parameters	35889 / 0 / 1901	35889 / 0 / 1308
Goodness-of-fit on F^2	1.633	1.069
Final *R* indices [I>2σ(I)]	*R*1= 0.1194	*R*1= 0.0696
	*wR*2= 0.3714	*wR*2= 0.2087
R indices (all data)	*R*1= 0.1507	*R*1= 0.0931
	*wR*2= 0.4009	*wR*2= 0.2248
Largest diff peak and hole (e $Å^{-3}$)	2.742 and -1.760	0.899 and -0.587

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*, Sauer, M. ; Hofkens, J. ; Enderlein, J. : Weinheim, 2011, Wiley-Vch Ed.

[2] Shan, X.-C. ; Jiang, F.-L. ; Chen, L. ; Wu, M.-Y. ; Pan, J. ; Wan, X.-Y., Hong, M.-C., *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 4339.

[3] Beyer, M. K. ; Clausen-Schaumann, H., *Chem. Rev*., 2005, 105, 2921.

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, durant ces trois années de thèse, j'ai pu travailler sur deux thématiques différentes. Pour la première partie concernant le Chapitre I, il a fallu développer différentes voies de synthèse multi-étapes pour obtenir de nouveaux systèmes π-conjugués à base de phosphole. Ensuite, par ingénierie moléculaire, il a été possible de modifier leurs propriétés selon l'application visée. Dans le Chapitre II, ces dérivés phospholes ont été utilisés comme ponts connecteurs entre deux centres métalliques, afin de mettre en évidence leurs propriétés redox (couple Fe(II)/Fe(III)) ou de luminescence (Pt(II) et Au(I)) au sein de ces systèmes π.

Dans les Chapitres III et IV, des assemblages supramoléculaires assez complexes et variés de Cu(I) ont été développés à partir de synthèses assez simples mais pas toujours contrôlées. De plus, il a été remarqué que ces complexes possédaient des propriétés de luminescence de manière assez systématique, et de nombreuses études photophysiques ont été effectuées dans le but de comprendre ces phénomènes.

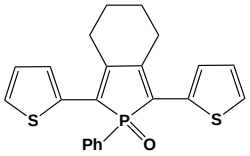
Ces deux aspects différents de la chimie m'ont ainsi permis de développer des compétences très variées durant cette thèse, passant de la synthèse organique et/ou organométallique à la caractérisation photo-physique.

Systèmes π-conjugués et assemblages supramoléculaires organophosphorés : synthèse et propriétés physico-chimiques.

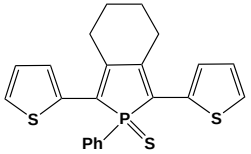
Ce manuscrit décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux systèmes moléculaires à base de phosphore : dans la première partie sont étudiés des dérivés π-conjugués du cycle phosphole et la seconde partie fait état d'assemblages supramoléculaires à ligands phosphines. Tout d'abord, une introduction à la chimie du phosphole (historique, méthodes de synthèse, insertion dans des systèmes π-conjugués) est présentée. Le premier chapitre décrit la synthèse et l'étude physico-chimique de dérivés phospholes possédant un système π étendu afin de les utiliser en tant qu'émetteurs oranges-rouges dans des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Différentes modifications chimiques de la triple liaison sont ensuite mises en place pour modifier les propriétés optiques des dérivés synthétisés en déplaçant leurs maximas d'absorption et/ou d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. Le chapitre II décrit la synthèse et l'étude de complexes utilisant une brique phosphole acétylénique comme connecteur conjugué entre deux centres métalliques. De nouveaux complexes de Fe(II), Pt(II) et d'Au(I) ont ainsi été développés et la communication électronique entre les métaux est étudiée. La deuxième partie de ces travaux de thèse commence avec un historique sur les complexes de Cu(I) luminescents, qu'ils soient mono- ou polynucléaires, qu'ils possèdent une structure de forme cubane ou autres. Dans le chapitre III, sont présentées les synthèses, les études structurales et optiques de nouveaux assemblages supramoléculaires émissifs à l'état solide synthétisés à partir de clips moléculaires de Cu(I) préassemblés et stabilisés par des ligands phosphines (dppm ou dpmp) avec des ligands connecteurs de type cyano CN^-. Ensuite, le dernier chapitre utilise cette même stratégie de synthèse en utilisant des ligands connecteurs organiques à fonctions nitriles terminales et de nouveaux complexes de Cu(I) discrets ou étendus sont caractérisés. Tout au long de cette deuxième partie, les propriétés de luminescence des dérivés de Cu(I) sont étudiées en fonction de leur environnement extérieur et des phénomènes de thermochromisme, de vapochromisme et de mécanochromisme sont mis en évidence chez certains d'entre eux.

Summary

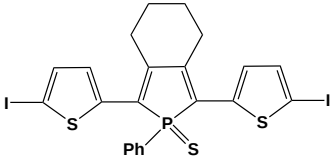
This manuscript describes the synthesis and characterization of new molecular systems based on phosphorus atom: we developed and studied π-conjugated systems based on phosphole and secondly supramolecular assemblies with phosphine ligand have been studied. Firstly, an introduction to the phosphole chemistry (history, synthesis methods, integration into π-conjugated systems) is presented. The first chapter describes the synthesis and physico-chemical study of phospholes derivatives having an extended π-system for the development of orange-red emitters in organic light-emitting diodes (OLEDs). Different molecular engineering involving the triple bond leads to modifications of the optical properties of the synthesized compounds by red-shifting their absorption and/or emission maxima. Chapter II describes the synthesis and the physical properties of complexes using phosphole based π-systems as linkers between two metal centers. New Fe (II), Pt (II) and Au (I) complexes have been developed and the electronic communication between the two metals is studied. The second part of the thesis work starts with a review on the emissive Cu(I) complexes. In Chapter III, are presented the syntheses, the structural and optical studies of new solid-state emissive supramolecular assemblies synthesized from pre-assembled Cu(I) molecular clips and stabilized by phosphine ligands (dppm or dpmp) with cyano ligands as linkers. Then in the final chapter new Cu(I) complexes are synthesized by using organic ligands with terminal nitrile functions as linkers. The solid-state luminescence properties of these new Cu(I) derivatives are studied according to their external environment and thermochromism, vapochromism and mechanochromism phenomena have been demonstrated for some of them.



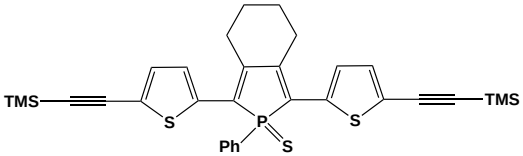
7a



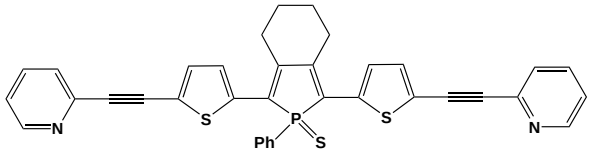
7b



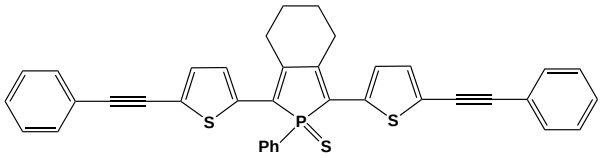
43



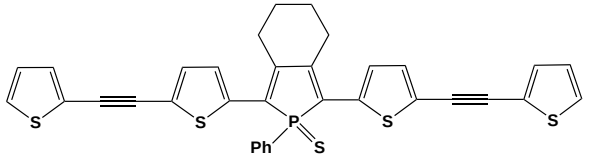
A0



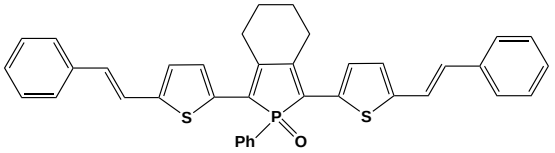
A1



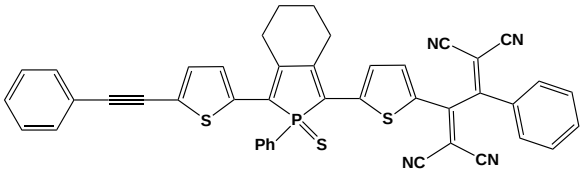
A2



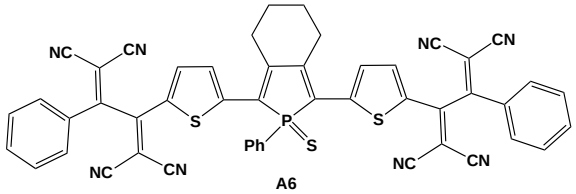
A3



A4

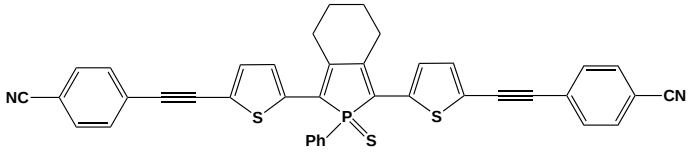


A5

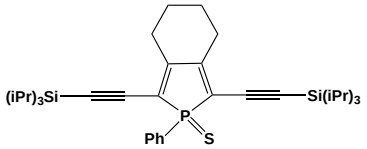


A6

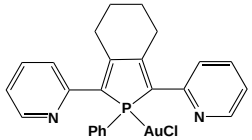
Structures moléculaires des composés 7a, 7b, 43 et A0-6.



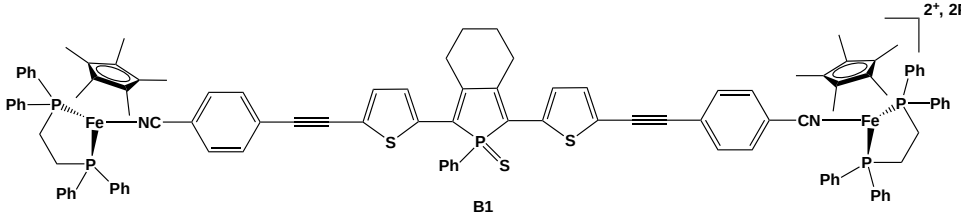
A7



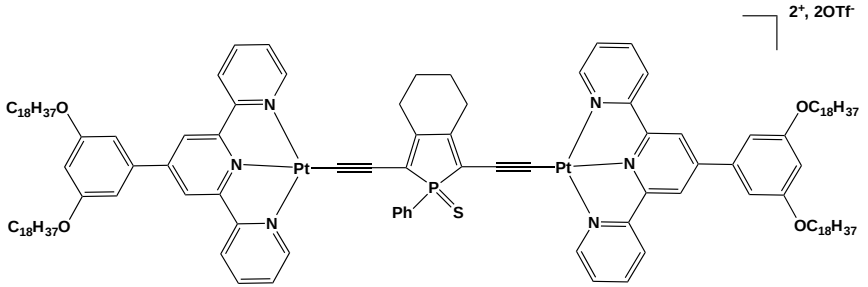
A8



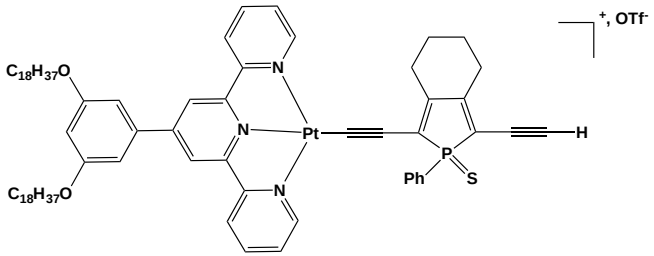
44



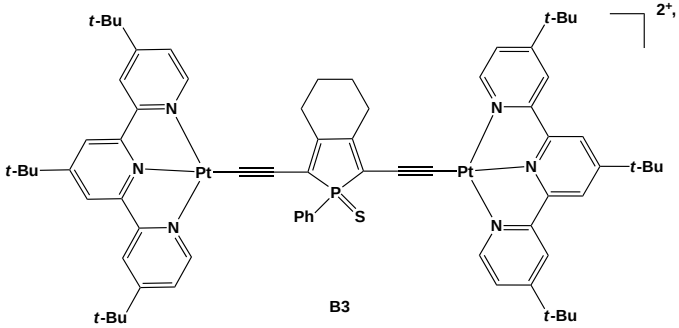
B1



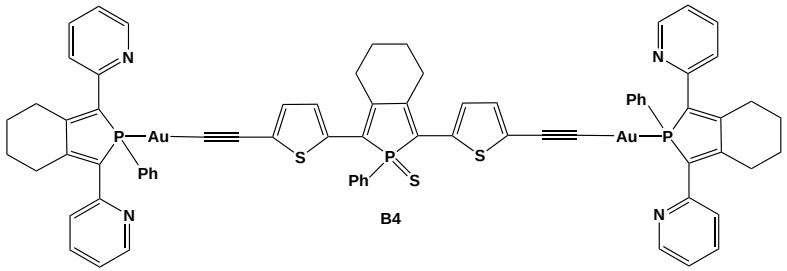
B2



B2'

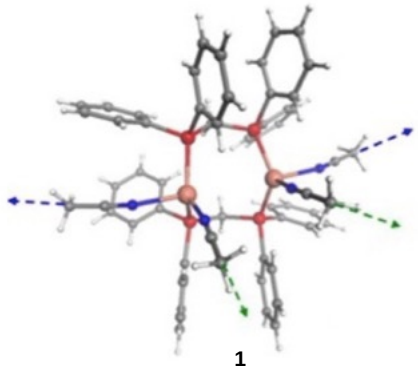


B3

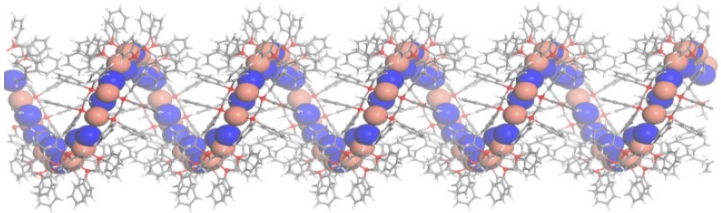


B4

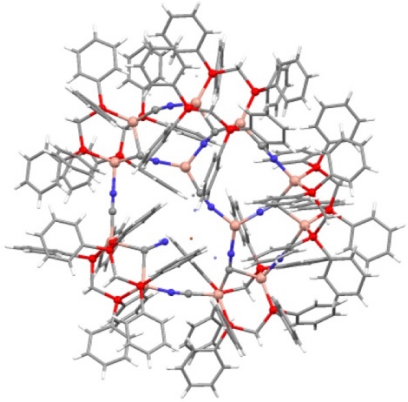
Structures moléculaires des composés A7, A8, 44 et B1-4.



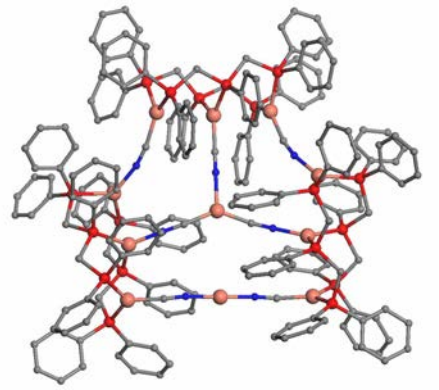
1



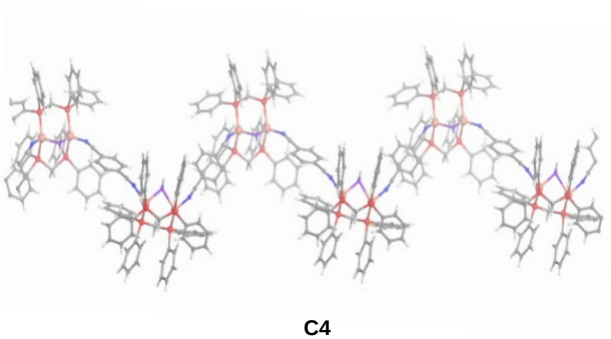
C1



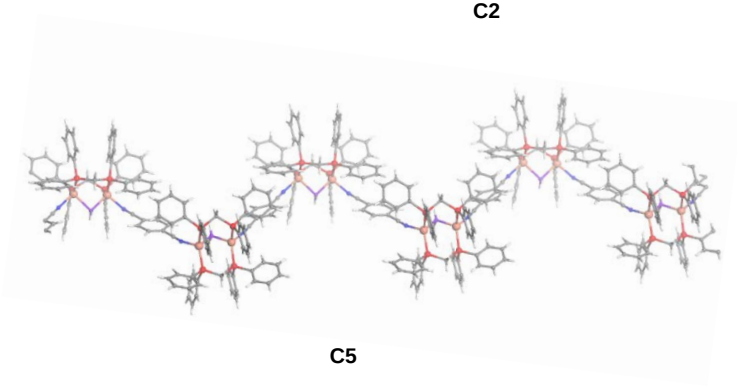
C2



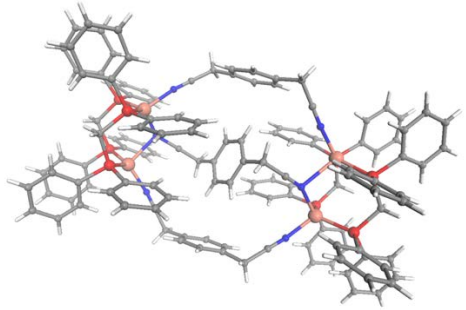
C3



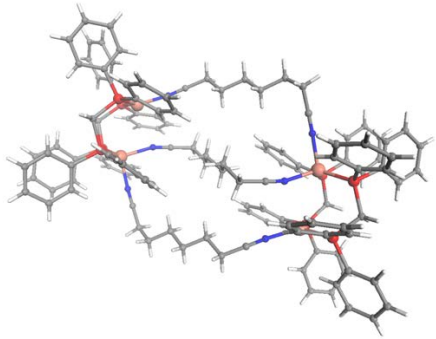
C4



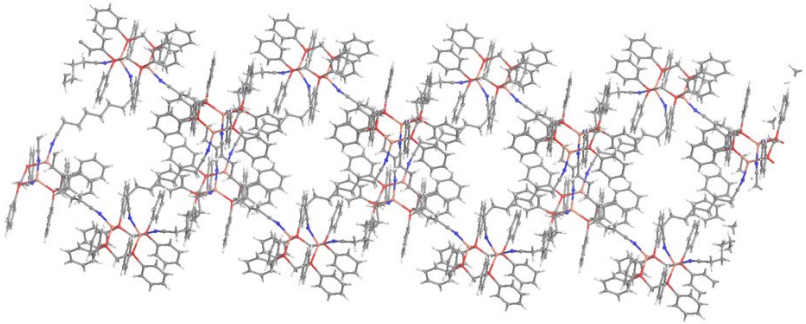
C5



C6



C7



C8



Structures moléculaires déterminées par diffraction des rayons X du clip moléculaire 1 et des complexes C1-8.

	290 K				80 K		Temps de vie τ			
Complexes	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	Φ	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	290K	250K	150K	80K
C1	320	538	375	23 %	468	320	50 µs	-	-	237 µs
C2	323	527	360	19 %	519	332	36 µs	-	-	14 – 208 µs
C3	377	530	350	9 %	556	350	22 µs	-	-	268 µs
C4	321	474	370	20 %	443 (474)	350	38 µs	79 µs	115 µs	336 µs
C4 (+ DCM)	-	502	350	7 %	-	330	13 µs	15 µs	81 µs	713 µs
C4 (+ EtOH)	-	504	323	7 %	445 (546)	320	8 µs	8 µs	19 µs	76 – 96 µs
C4 (broyé)	-	489	326	5 %	527	326	17 µs	36 µs	71 µs	214 µs
C5	371	523	350	11 %	465 (492)	320	9 µs	50 µs	230 µs	248 µs
C6	290	523	333	32 %	523	333	100 µs	-	-	131 -405 µs
C7	241	non émissif	-	-	512	312	-	-	-	282 µs
C8	297	490	330	67 %	490	380	83 µs	-	-	137 µs

Propriétés photophysiques des complexes C1-8 : longueur d'onde maximale d'absorption λ_{max} (nm) ; longueur d'onde maximale d'émission λ_{em} (nm) à 290 K et à 80 K ; rendement quantique d'émission à l'état solide Φ (%) ; temps de vie associé à l'état excité τ (μs) à 290 K, 250 K, 150 K et 80 K.

Complexes	η	^{31}P brut	^{31}P (CD_2Cl_2)	ν (cm^{-1})	Maille	d(Cu-Cu)	d(Cu-CN)	d(Cu-P)	Angle Cu-C≡N
C1	67 %	-16,6 ppm	-13,9 ppm	2072 – 2116	Hexagonale *P*65	3,481(2) Å	1,971(5) – 1,976(6) Å 2,110(2) – 2,640(1) Å	2,249(4) – 2,271(4) Å	157,1° - 177,9(5)°
C2	13 – 40 %	-16,6 ppm	-13,9 ; -16,1 ppm	2071 – 2119	Monoclinique *P*21/*c*	2,9171(8) – 3,421(1) Å	1,912 – 2,388 Å	2,227(1) – 2,280(1) Å	153,4° - 179°
C3	86 %	-15,4 ppm	-19,7 ; -15,9 ; -13,7 ; -12,2 ppm	2112 – 2133 (2188)	Monoclinique *P*2/*c*	3,189 – 6,746 Å	1,854 – 1,983 Å	2,234(2) – 2,275(1) Å	167,1° - 180,0°
C4	55 %	-9,1 ppm	-8,8 ppm	2253	Monoclinique *P*21/*c*	3,130(9) Å	2,008 – 2,022(4) Å	2,229(1) – 2,273(1) Å	154,6(4)° - 158,6(4)°
C5	46 %	-9,5 ; -14,4 ppm	-3,3 ppm	2252	Triclinique *P*-1	3,108(6) – 3,128(6) Å	2,007(3) – 2,047(3) Å	2,231(1) – 2,264(1) Å	151,3(3)° - 171,9(3)°
C6	56 %	-	-	2245	Triclinique *P*-1	3,329(5) Å	1,989(3) – 2,037(4) Å	2,229(9) – 2,259(1) Å	170,6(2)° - 172,3(3)°
C7	6 %	-9,2 ppm	-7,9 ppm	2271	Monoclinique *P*21/c	3,332(1) Å	1,985(3) – 2,043(3) Å	2,242(1) – 2,257(1) Å	162,1(2)° - 173,7(3)°
C8	43 %	-9,6 ppm	-7,5 ppm	2260	Triclinique *P*-1	3,332(1) Å	1,985(3) – 2,043(3) Å	2,242(1) – 2,257(1) Å	162,1(2)° - 173,7(3)°

Données caractéristiques des complexes C1-8 : rendement de réaction (%) ; RMN ^{31}P brut et enregistré dans le CD_2Cl_2 (ppm) ; nature de la maille et groupe d'espace ; longueurs de liaisons (Å) ; valeurs d'angles (°) sélectionnées.