

Titre: Nouveaux matériaux fluorescents pour diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) émettant dans le proche infrarouge
Title: organiques (OLEDs) émettant dans le proche infrarouge

Auteur: Alexandre Malinge
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Malinge, A. (2019). Nouveaux matériaux fluorescents pour diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) émettant dans le proche infrarouge
Citation: [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/4049/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/4049/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Stéphane Kéna-Cohen, & William Skene
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Nouveaux matériaux fluorescents pour diodes électroluminescentes
organiques (OLEDs) émettant dans le proche infrarouge**

ALEXANDRE MALINGE

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie physique

Août 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Nouveaux matériaux fluorescents pour diodes électroluminescentes
organiques (OLEDs) émettant dans le proche infrarouge**

présenté par **Alexandre MALINGE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Clara SANTATO, présidente

Stéphane KÉNA-COHEN, membre et directeur de recherche

William SKENE, membre et codirecteur de recherche

Garry HANAN, membre externe

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon directeur de recherche Stéphane Kéna-Cohen et mon co-directeur de recherche William Skene pour m'avoir encadré tout le long de mon projet et répondu à mes questions quand j'en avais besoin. Je remercie également Lei Hu pour m'avoir permis de développer mes compétences en synthèse et Julien Brodeur pour ton expertise et ton talent indéniable dans l'utilisation de l'évaporateur.

Je remercie Abdel Al-Ahmad pour ta bonne humeur et les cafés partagés en ta compagnie et tous les autres membres du groupe Skene avec qui j'ai partagé de longues soirées de synthèse, Michael Lerond, Chengzhang Yao, Hu Zhang et Yohan Gautier.

Je remercie également Fabrice Simo Defo pour ta participation à ce projet et Afshin Shahalizad pour avoir apporté ton expertise et stressé avec moi durant toutes les périodes incertaines de codéposition à l'évaporateur (« No worries »).

Je tiens finalement à remercier ma famille pour le soutien inconditionnel qu'ils m'ont toujours apporté durant mes études et dans mes projets. Même à l'autre bout du monde, vous avez toujours été là pour m'encourager et me soutenir.

RÉSUMÉ

Les diodes électroluminescentes organiques (*organic light-emitting diodes* : OLEDs) sont des dispositifs électroluminescents utilisant la fluorescence des molécules organiques comme mécanisme d'émission de lumière. Bien que le phénomène d'électroluminescence organique soit connu depuis 1953, les dispositifs OLED n'ont pas suscité un grand engouement au niveau de la recherche scientifique avant le début des années 1990. La faible viabilité de ces dispositifs, nécessitant alors une forte tension de fonctionnement pour de faibles performances, a grandement limité leur utilisation. Il faut attendre les travaux de Tang et Van Slyke en 1987 et le développement des structures multicouches pour que la OLED puisse être perçue comme une véritable alternative aux dispositifs inorganiques. Depuis, de nombreuses innovations ont permis d'obtenir des OLED efficaces dans le domaine du visible. Cependant, de nouvelles perspectives d'utilisation de la OLED dans le proche infrarouge (*near infrared* : NIR) comme la vision nocturne, les biosenseurs ou encore la photochimie, nécessitent le développement à la fois d'émetteurs performants dans le proche infrarouge et de nouvelles stratégies de conception. Les émetteurs NIR sont généralement très peu efficaces puisque les mécanismes de désexcitation par relaxation vibrationnelle sont favorisés, ce qui les rend alors peu émissifs. De plus, ils sont souvent très sensibles aux interactions intermoléculaires, notamment à l'état solide, ce qui limite leurs performances lorsqu'ils sont utilisés dans des OLEDs. Le développement de OLEDs NIR présente donc un véritable challenge au vu de ces considérations.

Pour répondre à cette demande, des molécules organiques présentant une forte émission dans le NIR ont tout d'abord été synthétisées. Différentes stratégies de conception ont été mises en place afin de réduire les phénomènes de relaxation vibrationnelle et d'agrégation dans ces molécules, tout en présentant une forte émission dans le NIR. En utilisant conjointement un émetteur dérivé de cyanine pyrrolopyrrole complexée au difluorure de bore (BCPP-F₂) avec un matériau présentant un phénomène de fluorescence retardée activé thermiquement (*thermally activated delayed fluorescence* : TADF), une OLED montrant une efficacité quantique externe (EQE) de 5.3% à 790 nm a été fabriquée.

Par la suite, afin de décaler l'émission de ces émetteurs vers les plus hautes longueurs d'ondes, les fluors liés au bore ont été remplacés par des groupements phényles. La molécule obtenue (BCPP-

Ph) a montré une émission à 835 nm, mais une plus faible stabilité thermique. Une OLED montrant une EQE de 1% pour des photons de longueurs d'onde supérieures à 800 nm a été fabriquée.

Enfin, des dérivés de curcuminoïdes, ciblées au vu de leur potentiel effet TADF, ont été synthétisés (CMB-F et CMB-Ph). Une étude de polarité et de concentration a montré un fort effet solvatochromique suggérant un état de transfert de charge caractéristique d'un effet TADF. Ces molécules ont également montré une forte émission à l'état solide pour des couches dopées dans un hôte de CBP. Un rendement maximal de photoluminescence de 58% à 727 nm pour le CMB-F et de 77% à 700 nm pour le CMB-Ph a été obtenu.

ABSTRACT

Organic light-emitting diodes (OLEDs) are electroluminescent devices that use the fluorescence of organic molecules as a light-emitting mechanism. Although the phenomenon of organic electroluminescence has been known since 1953, OLED devices did not generate a great excitement in scientific research before the beginning of the 1990s. The poor performance of OLEDs, requiring high voltage and possessing low efficiencies, greatly limited their use. However, with the work of Tang and Van Slyke in 1987 and the development of multilayer structures, OLEDs started to be considered as a viable alternative to inorganic devices. Significant innovations have been made to obtain highly efficient OLED devices in the visible. Nevertheless, the use of OLEDs in the near infrared region (NIR) for applications such as night vision, biosensors or photochemistry, requires the development of NIR emitters and new architecture for OLEDs. NIR emitters are generally very inefficient due to non-radiative decay processes. Moreover, they are very sensitive to intermolecular interactions, particularly in the solid state, that limit their performance when used in OLEDs. Therefore, the development of NIR OLEDs remains an important challenge.

To meet this challenge, organic molecules, having a high emission in the NIR region, were synthesized. In order to obtain a strong NIR emission, different design strategies have been exploited to reduce the vibrational relaxation and aggregation. By using a BF_2 pyrrolopyrrole cyanine complex (BCPP-F₂) with a thermally activated delayed fluorescence (TADF) material, an OLED showing an external quantum efficiency (EQE) of 4.8% at 790 nm has been obtained.

Then, in order to shift the emission of the emitters towards higher wavelengths, the fluorine groups on the boron have been replaced by phenyl groups. The molecule (BCPP-Ph) showed an emission at 835 nm but exhibits a lower thermal stability. An OLED showing an EQE of 1% at wavelengths above 800 nm has been made.

Finally, curcuminoid derivatives were synthetized (CMB-F and CMB-Ph). These molecules have been targeted for their potential as TADF emitters and have shown a strong NIR emission. The effect of polarity and concentration on the emission of the emitters were studied, showing a strong positive solvatochromism consistent with charge-transfer states in TADF molecule. These molecules exhibit a strong emission in CBP doped film. A maximum photoluminescence quantum

yield (PLQY) of 58% at 727 nm for the CMB-F and 77% at 700 nm for the CMB-Ph has been obtained.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
LISTE DES ANNEXES	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Phénomène de conjugaison	4
2.2 Théorie de la fluorescence.....	5
2.2.1 Mécanisme de fluorescence	5
2.2.2 État singulet et triplet	7
2.2.3 Cinétique de désactivation	8
2.2.4 Transfert d'énergie	9
2.2.5 Transfert d'électron photoinduit.....	11
2.2.6 Effet d'agrégation et de concentration	12
2.2.7 Rendement quantique de photoluminescence	14
2.3 Fluorescence retardée activé thermiquement (<i>Thermally activated delayed fluorescence : TADF</i>) ¹⁶	16
2.3.1 Théorie du TADF	16
2.3.2 Création d'émetteurs TADF	17

2.3.3 Mécanisme du rISC	17
2.4 Fonctionnement des OLEDs	19
2.4.1 Structure des OLEDs.....	19
2.4.2 Caractérisation et efficacité des OLEDs	21
2.4.3 Annihilation des excitons	23
2.4.4 OLEDs TADF	24
CHAPITRE 3 CONCEPTION D'ÉMETTEURS FLUORESCENTS NIR	27
3.1 Synthèse des émetteurs.....	27
3.2 Caractérisation photophysique du BCPP-F ₁ et BCPP-F ₂	29
3.3 Dispositifs OLED à base de BCPP-F ₁ et BCPP-F ₂	32
3.4 Caractérisation photophysique du BCPP-Ph.....	35
3.5 Dispositifs OLED à base de BCPP-Ph.....	36
CHAPITRE 4 CONCEPTION D'ÉMETTEURS TADF NIR	40
4.1 Synthèse des molécules TADF	40
4.2 Caractérisation photophysique du CMB-F et CMB-Ph	41
CHAPITRE 5 CONCLUSION	46
RÉFÉRENCES	48
ANNEXES	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Évolution du rendement quantique de la molécule dans une couche mince de PMMA en fonction de la concentration massique de BCPP-F ₁	30
Tableau 3.2 Résumé des résultats des OLEDs à base de BCPP-F ₂ (<i>issue du mémoire de J. Brodeur</i>)	34
Tableau 4.1 Absorption, émission et fluorescence du CMB-F et CMB-Ph dans différents solvants.	42
Tableau 4.2 Longueur d'onde d'émission et PLQY du CMB-F et CMB-Ph pour des couches minces dopés à différentes concentrations dans du CBP (a) ou du DFCzPO (b).....	44

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 a) Hybridation sp^2 des orbitales atomiques en carbone b) Formation de liaison σ et π entre les atomes de carbone hybridés sp^2 c) Diagramme énergétique de la liaison entre deux orbitales $2p_z$ du carbone	5
Figure 2.2 a) Mécanisme de fluorescence b) Illustration du principe de Franck-Condon. Les transitions entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité (v et v') sont proportionnelles au recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles des deux niveaux. c) Représentation schématique des spectres d'absorption et d'émission arbitraire illustrant le principe de Frank-Condon et le phénomène de convolution. [13]	7
Figure 2.3 Mécanisme de transfert d'énergie a) radiatif b) de Förster c) de Dexter d'un donneur (D) excité à un accepteur (A) au niveau d'énergie fondamental avec (*) l'état excité.....	11
Figure 2.4 Mécanisme de PET où la molécule excitée est a) accepteur ou b) donneur.....	12
Figure 2.5 Mécanisme d'absorption et d'émission des agrégats de type H et J. CI : conversion interne, μ représente le moment dipolaire de transition. [29]	13
Figure 2.6 Sphère d'intégration utilisée pour le calcul du rendement quantique. En bleu le rayon issu de la source et en rouge l'émission de l'échantillon [36].	15
Figure 2.7 a) Mécanisme de couplage entre les états triplets et singulet, HF est l'interaction hyperfine et CSO correspond au couplage spin-orbite b) Schéma énergétique représentant le mécanisme menant à une émission TADF ainsi que les autres processus de désexcitation. k_f et k_{fr} représentent respectivement le taux de fluorescence et de fluorescence retardé, k_{nr} représente le taux de désexcitation non radiative et k_{ph} le taux de phosphorescence.	19
Figure 2.8 a) Structure d'une OLED où l'émission se fait vers le bas (anode) et b) Niveaux énergétiques des différentes couches d'une OLED, la formation de l'exciton se produit sur l'EML. [9]	21
Figure 2.9 Mécanisme de fluorescence d'un exciton singulet formé par TTA.....	24
Figure 2.10 Mécanisme radiatif des OLEDs de 1 ^{ère} 2 ^e et 3 ^e génération.....	25

Figure 2.11 Mécanisme de fluorescence et de transfert d'énergie dans les dispositifs TADF-émetteur proche-infrarouge.....	26
Figure 3.1 Émetteurs fluorescents synthétisées. De gauche à droite, BCPP-F ₁ , BCPP-F ₂ et BCPP-Ph.....	27
Figure 3.2 : Schéma réactionnel de la synthèse de BCPP-F ₁ , BCPP-F ₂ et BCPP-Ph.....	28
Figure 3.3 a) Spectre d'absorption, d'excitation et d'émission du BCPP-F ₁ dans du THF à 298K b) Évolution de la fluorescence en fonction de la concentration en BCPP-F ₁	29
Figure 3.4 a) Spectre d'émission normalisé du BCPP-F1 dans des couches minces de différentes épaisseurs (noir : 160nm, rouge : 340nm, bleu : 1100nm, vert : 2500nm) b) Structure moléculaire du BCPP-F ₁ obtenu par diffraction des rayons X.....	31
Figure 3.5 Voltamogramme cyclique du BCPP-F ₁	32
Figure 3.6 a) Structure moléculaire du TPA-DCPP. b) Émission du TPA-DCPP dopé à 20% dans une couche mince de B3PYMPM et absorption et émission du BCPP-F ₂ dans une solution THF.	33
Figure 3.7 a) Structure et niveaux d'énergie de la OLED optimisée à base de BCPP-F ₂ b) EQE du dispositif.....	34
Figure 3.8 Spectres normalisés d'absorption, d'excitation et d'émission du BCPP-Ph dans du THF à 298K	35
Figure 3.9 De gauche à droite : ATG du BCPP-F ₁ , BCPP-F ₂ et du BCPP-Ph.	36
Figure 3.10 Spectre d'émission normalisé de films minces de BCPP-Ph à différentes concentrations dans un co-hôte de 20% TPA-DCPP dans du DFCzPO (excitation à 480nm).	37
Figure 3.11 Structure de la OLED à base de BCPP-Ph (gauche) et diagrammes des niveaux d'énergie des couches du dispositif (droite).....	38
Figure 3.12 Structure du PEDOT:PSS, du DFCzPO et du PVK.....	38
Figure 3.13 Spectre d'électroluminescence normalisé à différentes densités de courant et b) EQE de la OLED à base de BCPP-Ph à 0.8%.	39
Figure 4.1 Structure des molécules de CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite).....	40

Figure 4.2 Schéma réactionnel de la synthèse du CMB-F et CMB-Ph.....	41
Figure 4.3 Spectres normalisés de l'absorption, l'excitation et l'émission du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite) dans du DCM à 298K.	42
Figure 4.4 Spectres d'émission normalisés du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite) dans différents solvants à 298K.	42
Figure 4.5 TGA du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite).	43
Figure 4.6 Spectres d'émission normalisés des couches minces de CMB-F et CMB-Ph à différentes concentrations dans du CBP ou du DFCzPO.	44

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACN	Acétonitrile
AIE	Aggregation-induced emission
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCPP	Boron cyanine pyrrolopyrrole
B3PYMPM	Bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine
CBP	4,4'bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
CMB	Curcuminoïde de bore
CSO	Couplage spin-orbite
CPP	Cyanine pyrrolopyrrole
CT	Charge-transfer
DCM	Dichlorométhane
DFCzPO	9-(8-(Diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]furan-2-yl)-9H-carbazole
EQE	Efficacité quantique externe
ETL	Electron transport layer
HAT-CN	1,4,5,8,9,11-hexaaazatriphenylene-hexacarbonitrile
HF	Hyperfine Interaction
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole transport layer
ISC	Intersystem crossing
ITO	Indium-tin oxide
LE	Local-excited
LED	Light-emitting diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

NIR	Near-infrared
OLED	Organic light-emitting diode
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PET	Photoinduced electron transfert
PLQY	Photoluminescence quantum yield
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PSS	Poly(styrene sulfonate) de sodium
PVK	Poly(N-vinylcarbazole)
rISC	Reverse intersystem crossing
TADF	Thermally activated delayed fluorescence
TCTA	4,4',4''-tri (N-carbazolyl) triphenylamine
THF	Tetrahydrofuran
TPA-DCPP	Triphenylamine- 2,3-dicyanopyrazino phenanthrene
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Protocoles de synthèse	55
Annexe B Spectroscopie rmn et de masse des composés finaux	60

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La fluorescence est caractérisée par une émission lumineuse qui survient à la suite de l'absorption d'une radiation. La première observation de ce phénomène fut rapportée par N. Monardes, docteur à Séville au XVIe siècle, dans son *Historia Medicinal* en 1565. Il y rapporte la fluorescence bleutée d'une infusion de bois, utilisée par les peuples aztèques dans la vallée de Mexico, le *Lignum nephriticum*, servant à traiter des problèmes urinaires et rénaux [1]. Cette fluorescence provient de la matlaline, une molécule issue de l'oxydation des flavonoïdes produits par cet arbre. Le terme de fluorescence n'apparaît cependant qu'en 1852 à la suite des travaux de J. Herschel et G. G. Stokes afin de rapporter l'émission bleue d'une solution de sulfate de quinine: « a beautiful celestial blue colour » [2].

En 1907, H. J. Round publie un article traitant pour la première fois du phénomène d'électroluminescence en appliquant une tension de 10V à 110V à travers un cristal du carbure de silicium (SiC). Bien que ce phénomène ne soit alors pas encore interprété, Round publie ses observations dans le *Journal Electrical Work* [3]. Par la suite, l'inventeur russe Oleg Vladimirovich Lossev tente d'élucider les propriétés d'électroluminescence du SiC et publie ses premiers articles en 1923. En 1940, il attribue l'émission lumineuse d'une diode électroluminescente à la recombinaison de porteurs de charges et à l'implication d'une jonction entre un matériau de type p et un matériau de type n. Kurt Lehovec sera ensuite le premier à donner une explication correcte du fonctionnement d'une jonction p-n à travers l'exemple du SiC en 1951 [4]. Les recherches sur les diodes électroluminescentes (*light-emitting diode : LED*) connaissent ensuite un véritable essor suite à la compréhension des mécanismes d'électroluminescence. En 1962, la première LED rouge est développée par N. Holonyak Jr. alors qu'il est chercheur à General Electric. En 1972, la LED jaune est créée par G. Crawford puis la LED bleue en 1979 par S. Nakamura.

Les premières observations d'électroluminescence au sein de matériaux organiques ont été rapportées par André Barnanose en 1953 [5]. Il y rapporte l'étude de deux molécules organiques émettrices: la gonacirine et l'orangé d'acridine, déposées sur des feuilles de cellulose. Sous l'action d'un champ électrique alternatif, la première électroluminescence provenant de molécules

organiques est observée. Par la suite, en 1963, Martin Pope rapporte le phénomène d'électroluminescence de cristaux d'anthracène et détaille les exigences énergétiques nécessaires à l'injection des porteurs de charges dans le matériau [6]. L'électroluminescence organique présente cependant à cette époque peu d'intérêt pour une véritable application pratique. En effet, un champ électrique puissant est nécessaire pour obtenir une faible émission lumineuse et une faible efficacité. Il faut attendre 1987 et les travaux de C.W Tang et S.A Van Slyke de Kodak pour voir apparaître un renouveau dans le domaine de la diode électroluminescente (*organic light-emmiting diode : OLED*).

Le dispositif créé par Tang et Van Slyke consiste en une structure à deux couches, l'une pour le transport de trous et l'autre pour le transport d'électrons permettant la recombinaison des porteurs de charges et l'émission lumineuse dans la couche organique [7]. Cette architecture a permis de diminuer drastiquement la tension de fonctionnement puisqu'une luminance de plus de 1000 cd/m² pour une tension de moins de 10V a été obtenue. À la suite de cette découverte, les OLEDs ont bénéficié d'un attrait grandissant à la fois dans la communauté scientifique et dans l'industrie.

Un premier brevet est déposé à la suite des dispositifs de Tang et Van Slyke par Kodak en 1987, suivie d'une première application commerciale pour un autoradio en 1997 par Pioneer. Le panel d'application des OLEDs s'est ensuite considérablement développé depuis le début des années 2000. Des applications pour l'éclairage domestique sont développées en 2011 par Lumiotech, des téléviseurs OLEDs à écran incurvé voient le jour en 2013, développés par LG, Samsung, Sony ou encore Panasonic, et des écrans de téléphones pliables sont développés en 2018 par Royole, suivie par Samsung en 2019. Plus de 15 milliards USD ont été investis entre 2016 et 2018 et le marché total de la OLED représentait 25.5 milliards USD en 2018 avec une estimation à la hausse pour 2019. Les secteurs principaux sont la téléphonie qui représente 88% du marché, la télévision avec 8% et l'électronique portable avec 2%.

Les avantages de la technologie OLED sont multiples. Il est tout d'abord possible d'utiliser des substrats divers tels que le verre ou le plastique, permettant à la fois une réduction des coûts et également une adaptabilité quant aux applications possibles [8]. L'utilisation de polymères comme substrat peut par exemple permettre d'acquérir de la flexibilité et de la transparence, propriétés très recherchées dans le domaine de l'optoélectronique. La technologie OLED profite également d'une faible consommation énergétique et d'un contraste bien meilleur que les dispositifs à cristaux

liquides. En effet, la lumière étant émise directement par la molécule, aucun rétroéclairage n'est nécessaire. Cela diminue la consommation énergétique et augmente le contraste de l'image puisqu'un pixel noir d'OLED n'est pas rétroéclairé. La OLED permet également un meilleur temps de réponse et un plus grand angle de vue [9].

Des OLEDs performantes ont déjà vu le jour dans la gamme du visible, mais la création de OLED bleue et proche infrarouge efficace reste un challenge. Des avancées dans le domaine de la OLED infrarouge sont souhaitées pour leur potentielle utilisation dans un vaste champ d'application tel que les réseaux de communication, la bio-imagerie, la vision nocturne, les senseurs ou les caméras thermiques [10] [11] [12].

L'objectif de ce projet consiste donc à répondre à la demande de dispositifs OLED infrarouge à travers la synthèse d'émetteurs et la fabrication de OLEDs efficaces. Ces émetteurs NIR souffrent d'une faible efficacité dû à un faible gap d'émission et des stratégies de conception sont mises en place afin de favoriser le processus de fluorescence et de limiter les mécanismes de désexcitation non radiatif ainsi que le phénomène d'agrégation. Le mécanisme TADF est également exploité afin de dépasser la limite théorique d'efficacité au sein des OLEDs fluorescentes.

Dans un premier temps, les processus et les mécanismes de fluorescence et de fluorescence retardée sont décrits. Le fonctionnement, la conception et la caractérisation des OLEDs sont également présentés. Ensuite, la synthèse de trois émetteurs NIR à base de cyanines pyrrolopyrrole (CPP) est rapportée et leurs propriétés photophysiques sont exposées. Deux OLEDs montrant respectivement une émission à 790 nm avec une EQE de 5.3% et une émission à 835 nm avec une EQE de 1% sont obtenues en utilisant conjointement nos émetteurs avec une molécule exploitant le mécanisme TADF. Enfin, la synthèse deux émetteurs NIR TADF dérivés de curcuminoïde de bore (CMB) et l'étude de leurs propriétés photophysiques en solution et au sein de couches minces dopées sont présentées.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Dans cette section, les mécanismes permettant la compréhension du phénomène de fluorescence des molécules organiques et les avancés quant à l'explication de l'effet TADF sont présentées. Le fonctionnement et la caractérisation d'un dispositif OLED ainsi que les considérations nécessaires à la conception d'émetteurs et d'OLEDs TADF efficaces dans l'infrarouge sont décrits.

2.1 Phénomène de conjugaison

Une molécule fluorescente est principalement composée d'atomes de carbone liés entre eux par une alternance de liaisons simples et doubles. Cette alternance de liaison permet une délocalisation des électrons sur la molécule à travers un système chimique appelé système conjugué.

La formation de liaison double provient de la structure électronique de valence du carbone. Un phénomène d'hybridation de ses orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ entraîne la formation d'orbitales sp^2 (Figure 2.1a) [13]. Le recouvrement axial de deux orbitales atomiques sp^2 de deux atomes de carbone entraînent la formation de deux orbitales moléculaires σ (liante) et σ^* (anti-liante) et le recouvrement latéral des orbitales non hybridées $2p_z$ restantes entraîne quant à lui la formation de deux orbitales moléculaires π (liante) et π^* (anti-liante) (Figure 2.1b et c). Les orbitales moléculaires ne peuvent contenir qu'un maximum de deux électrons de spins opposés et doivent être remplies par ordre d'énergie. Les orbitales liantes σ et π , de plus faible énergie, vont ainsi être remplies par les électrons participant à la liaison carbone-carbone. L'orbitale occupée de plus haute énergie est l'orbitale π et est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie est l'orbitale π^* et est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Si une continuité d'atomes de carbone présente des orbitales non-hybridées $2p_z$ alors un système de recouvrement latéral forme un réseau π étendu et permet une délocalisation électronique sur la molécule.

La transition HOMO-LUMO est à l'origine des phénomènes de fluorescence au sein des molécules organiques et un système conjugué plus étendu entraîne généralement un plus faible gap d'énergie dû à un nombre accru d'interaction entre orbitales p_z dans la molécule [14].

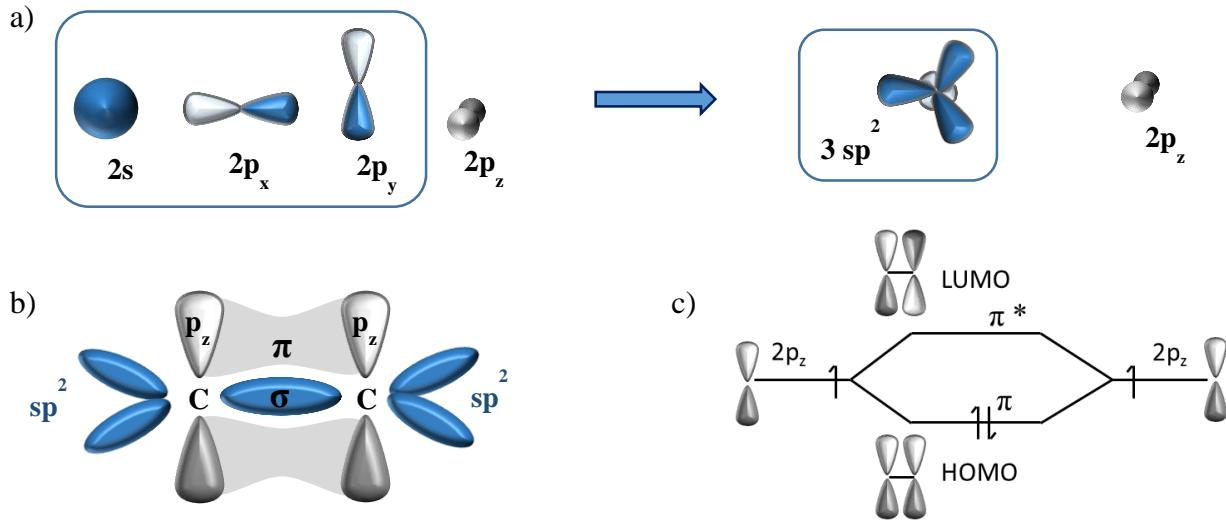


Figure 2.1 a) Hybridation sp² des orbitales atomiques en carbone b) Formation de liaison σ et π entre les atomes de carbone hybridés sp² c) Diagramme énergétique de la liaison entre deux orbitales 2p_z du carbone

2.2 Théorie de la fluorescence

2.2.1 Mécanisme de fluorescence

La fluorescence est un processus d'émission de lumière qui survient à la suite de l'absorption d'une radiation par la molécule. Une expérience typique de fluorescence est présentée à la Figure 2.2a. Un photon est absorbé et un électron de la HOMO est promu dans la LUMO, la molécule passe ainsi dans un état excité. Pour que cela soit possible, l'énergie du photon incident doit être égale ou supérieure à la différence d'énergie entre ces deux niveaux et le taux de transition W entre l'état initial i et l'état final f est donné par la règle d'or de Fermi [15] :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \rho_f$$

$$V = -\mu \cdot E$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, ρ_f est la densité d'états finaux, V est l'hamiltonien d'interaction perturbatif, μ est l'opérateur dipolaire et E est le champ électromagnétique.

Il est possible que l'électron se retrouve dans un état excité de plus haute énergie si l'énergie du photon est suffisante mais un processus non radiatif appelé conversion interne entre les états excités de même symétrie entraîne une relaxation vers l'état électronique excité le plus bas. Ce processus est très rapide ($10^{-14} - 10^{-11}$ s) dû au faible écart énergétique entre les niveaux vibrationnels des deux états excités [16]. L'interaction entre l'électron et le trou laissé dans le niveau HOMO entraîne la création d'une quasi-particule appelée exciton. Des collisions vibrationnelles non radiatives entraînent ensuite une perte d'énergie et l'électron se retrouve dans le niveau vibrationnel de plus basse énergie de l'état excité. La relaxation vibrationnelle est un mécanisme plus rapide que le processus d'émission, et est par conséquent favorisée pour dissiper l'énergie [17].

La molécule se désexcite ensuite vers l'un des états vibrationnels du niveau fondamental en émettant un photon, entraînant la recombinaison de l'exciton. En effet, si le niveau d'énergie excité et le niveau fondamental sont trop éloignés pour que les vibrations puissent dissiper l'énergie de la molécule alors la désexcitation se fait par émission d'un photon. Finalement, la molécule se relaxe vers le niveau vibrationnel fondamental.

L'électron peut se retrouver dans différents états vibrationnels quantifiés après l'absorption ou l'émission du photon, ce qui correspond à différentes énergies de transition. Selon le principe de Franck-Condon et Born-Oppenheimer, le phénomène d'absorption étant très rapide (10^{-15} s), les mouvements des noyaux sont négligeables et les transitions dans les diagrammes d'énergie se font de manière « verticale » [18]. Les facteurs de Franck-Condon permettent de déterminer la probabilité d'absorption et donc l'intensité de la transition pour chaque niveau vibrationnel. Cette probabilité dépend de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelle du niveau excité et celles du niveau fondamental (Figure 2.2b) et est lié au déplacement de la position d'équilibre nucléaire entre l'état fondamental et l'état excité (facteur de Huang-Rhys) [19]. La convolution des pics de transition pour différents niveaux vibrationnels explique la large bande d'absorption et d'émission observée dans les molécules organiques fluorescentes (Figure 2.2c).

Les pics de transition 0-0 sont équivalents en énergie pour l'absorption et l'émission puisqu'il n'y a pas de perte d'énergie par relaxation vibrationnelle. Cependant, cela est seulement valable dans le cas où l'interaction entre le soluté et le solvant est la même à l'état fondamental et excité. En effet, il est possible que la stabilisation énergétique apportée par la solvatation ne soit pas la même à l'état fondamental et excité. Les effets de relaxation dus au solvant peuvent donc stabiliser l'état

excité après l'absorption et l'état fondamental après l'émission conduisant à un décalage de l'émission du composé [20].

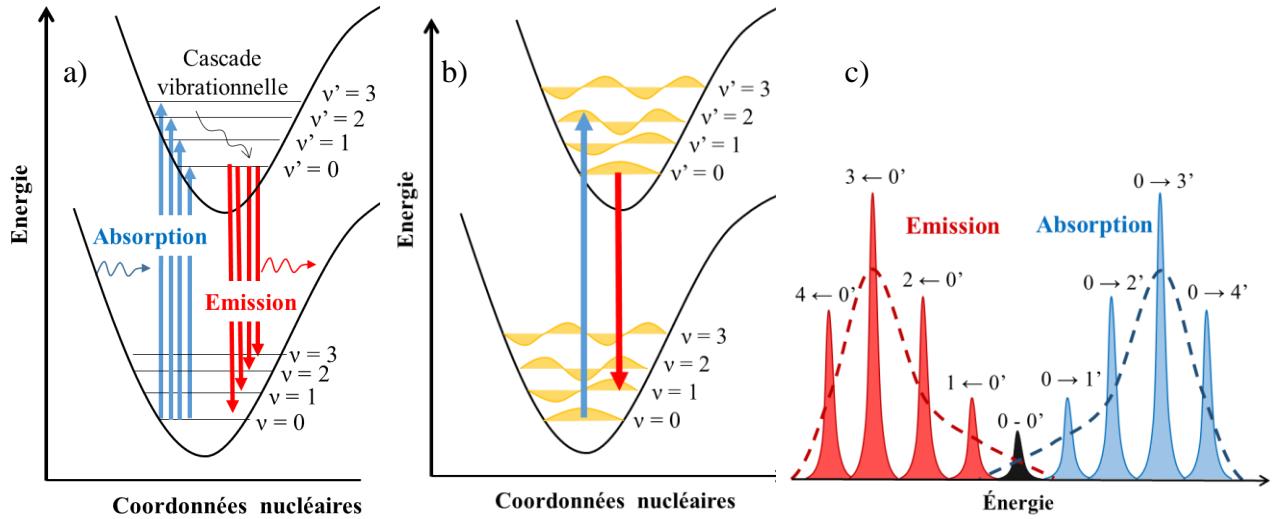


Figure 2.2 a) Mécanisme de fluorescence b) Illustration du principe de Franck-Condon. Les transitions entre les niveaux vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité (v et v') sont proportionnelles au recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles des deux niveaux. c) Représentation schématique des spectres d'absorption et d'émission arbitraire illustrant le principe de Frank-Condon et le phénomène de convolution. [13]

2.2.2 État singule et triplet

Lorsqu'une molécule est excitée, deux types d'états sont à considérer, les états singulets et triplets. Dans un système constitué de deux électrons, les états sont caractérisés par un nombre quantique de spin total (s) et de multiplicité de $2s + 1$ [21]. Les deux électrons peuvent être appariés et avoir un spin total nul, ce qui se traduit par un état ayant une multiplicité de 1, appelé état singule. Ils peuvent également avoir un spin total de 1, ce qui correspond à un état avec une multiplicité de 3, appelé état triplet. L'état fondamental est toujours singule par principe d'exclusion de Pauli. De plus, lorsqu'une molécule est excitée, l'électron qui change de niveau d'énergie voit son spin inchangé, ce qui le laisse en configuration singule. Le mécanisme radiatif de désexcitation à partir de ce niveau est rapide ($\sim 10^{-9}$ s) et est appelé fluorescence.

Il est parfois possible que le spin de l'électron excité s'inverse pour atteindre l'état triplet. Le passage d'un état singulet vers un état triplet est appelé conversion intersystème (*intersystem crossing* : ISC) et est favorisé par un fort couplage spin-orbite mélangeant les états triplet et singulet du système et s'il y a un changement de symétrie des orbitales entre l'état singulet et l'état triplet (règle d'El-Sayed). La transition du triplet vers l'état fondamental est interdite de spin et le processus radiatif est beaucoup plus long ($10^{-6} - 10^1$ s) [22]. Ce phénomène est appelé phosphorescence.

Le passage analogue d'un état triplet vers un état singulet est appelé conversion intersystème inverse (*reverse intersystem crossing* : rISC) et est à la base des OLEDs de troisième génération et des dispositifs présentés dans ce mémoire.

2.2.3 Cinétique de désactivation

L'émission d'un chromophore peut être inhibée en utilisant une molécule désactivante. Celle-ci peut agir comme désactivant par complexation (statique) ou par collision (dynamique) [23].

La désactivation statique provient de la complexation entre le chromophore et le désactivant. Cela entraîne donc une baisse de chromophore libre dans la solution. Le complexe n'étant pas fluorescent, l'intensité de fluorescence est réduite selon :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_s C$$

où I_0 est l'intensité de fluorescence sans molécule désactivante, I est l'intensité en présence d'une concentration C de désactivant et K_s est la constante de désactivation statique. Dans le cas d'une désactivation statique, le temps de vie de l'état excité reste inchangé puisqu'il s'agit d'une complexation à l'état fondamental.

Dans le cas d'une désactivation dynamique, une collision du chromophore excité avec une molécule désactivante permet un transfert d'énergie vers le désactivant. Le temps de vie de l'état excité du chromophore est réduit lorsque la concentration du désactivant augmente puisque la probabilité de collision augmente également.

La réduction de l'intensité de fluorescence pour une désactivation dynamique du chromophore est donnée par:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_d \tau_0 C = 1 + K_{SV} C$$

où τ est le temps de vie de l'état excité, K_d est la constante de désactivation dynamique et K_{SV} est la constante de Stern-Volmer.

Si la désactivation dynamique est contrôlée par la diffusion des espèces dans le milieu alors la constante de vitesse K_d est limité par la constante de diffusion bimoléculaire k_{dif} et peut être estimée par la relation de Smoluchowski où D est le coefficient de diffusion obtenu à partir de la relation de Stokes-Einstein [24] :

$$K_d = k_{dif} = \frac{4\pi R N_a D}{1000}$$

$$D = \frac{k_b T}{6\pi R \eta}$$

où R est le rayon de collision et peut être estimé comme la somme des rayons moléculaires du chromophore et du désactivant, N_a est la constante d'Avogadro, k_b est la constante de Boltzmann, η est la viscosité et T est la température.

Le tracé de I_0/I en fonction de C est appelé courbe de Stern-Volmer et sa pente peut ainsi permettre de déterminer et comprendre le mécanisme de désactivation ou encore de remonter au temps de vie de l'état excité.

2.2.4 Transfert d'énergie

Il est possible qu'une molécule à l'état excité puisse transférer son énergie à une autre molécule environnante. Ce transfert peut tout d'abord s'effectuer par un simple effet de réabsorption. Un transfert de photon a lieu entre un chromophore excité donneur et un accepteur à l'état fondamental, pouvant être du même type ou non que le donneur (Figure 2.3a). Ce type de transfert ne nécessite pas de contact entre les molécules, mais plusieurs conditions doivent être réunies pour qu'il se produise. Il faut que l'accepteur ait une zone d'absorption qui chevauche la zone d'émission du donneur et que le photon soit émis en direction de l'accepteur. Ce dernier doit également avoir une

bonne capacité d'absorbance et le donneur, une grande intensité de fluorescence. Au vu de ces considérations, ce phénomène est observé dans des solutions très concentrées en accepteur.

Il existe également des phénomènes de transfert d'énergie non radiatif ne faisant pas intervenir de photons dans le transfert d'énergie. Ce type de transfert nécessite un recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur afin que l'énergie issue de la désexcitation du donneur puisse être suffisante pour exciter l'accepteur. Ces deux transitions sont ainsi couplées et ce type de transfert est dit résonant. Il existe deux types de transfert non radiatif, un à longue distance appelé transfert d'énergie de Förster et un à courte distance appelé transfert d'énergie de Dexter [25] (Figure 2.3b et 2.3c).

Le transfert de Förster provient de l'interaction coulombienne de type dipôle-dipôle entre le donneur et l'accepteur. Ce type de transfert nécessite une bonne orientation des dipôles et ne permet pas le transfert d'état triplet à cause des transitions interdites de spin de l'état triplet vers l'état fondamental. La probabilité de transfert par unité de temps est donnée par :

$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

où τ est le temps de vie de l'état excité du donneur, R est la distance entre le donneur et l'accepteur et R_0 est le rayon de Förster, où lorsque $R = R_0$, la désexcitation spontanée ou par transfert du donneur soient équiprobales. Cette interaction dipolaire est observable pour des distances jusqu'à 10 nm [26].

Le transfert de Dexter provient quant à lui du recouvrement des nuages électroniques du donneur et de l'accepteur et ne peut donc s'effectuer qu'à courte distance. Il s'agit d'un transfert simultané d'un électron de l'état excité du donneur vers l'état excité de l'accepteur et d'un transfert d'un électron de l'état fondamental de l'accepteur vers le donneur.

Ce transfert n'entraîne pas de changement de spin de l'électron échangé et permet le transfert d'état triplet vers l'accepteur contrairement au transfert de Förster.

Le taux de transfert de Dexter est donné par :

$$k_D = \frac{2\pi}{h} \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) K \int \lambda^4 f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda$$

où h est la constante de Planck, L est la somme des rayons de van der Waals des molécules, K est une constante proportionnelle au recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur, λ est la longueur d'onde, R est la distance entre les molécules, f_D est la fluorescence normalisé du donneur et ε_A le coefficient d'absorption molaire normalisé. Ce transfert est observé pour des distances allant jusqu'à 10 Å, soit environ dix fois moins que le transfert de Förster.

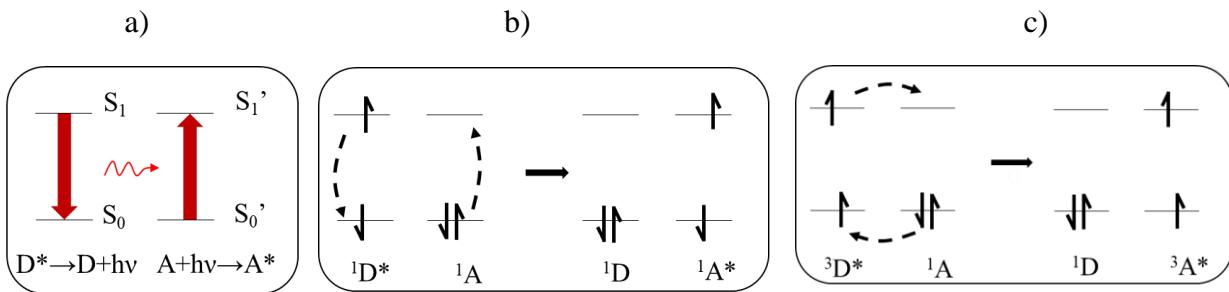


Figure 2.3 Mécanisme de transfert d'énergie a) radiatif b) de Förster c) de Dexter d'un donneur (D) excité à un accepteur (A) au niveau d'énergie fondamental avec (*) l'état excité.

2.2.5 Transfert d'électron photoinduit

Le transfert d'électron photoinduit (*photoinduced electron transfer*: PET) consiste en un transfert d'électron d'un donneur vers un accepteur entre une molécule excitée et une molécule à l'état fondamental [27]. Ce transfert électronique entraîne la création et la séparation de charges par un processus d'oxydoréduction. À la suite de l'absorption d'un photon, une molécule est excitée et forme un complexe de transfert de charge avec une autre molécule. Cette molécule excitée peut alors être le donneur ou l'accepteur selon les niveaux énergétiques relatifs des deux molécules.

Dans le premier cas où elle joue le rôle d'accepteur et est donc l'oxydant, un électron de la HOMO du donneur est transféré sur la HOMO de l'accepteur (Figure 2.4a). Dans le cas où la molécule

excitée est le donneur, elle transfère son électron du niveau LUMO vers le niveau LUMO de l'accepteur (Figure 2.4b).

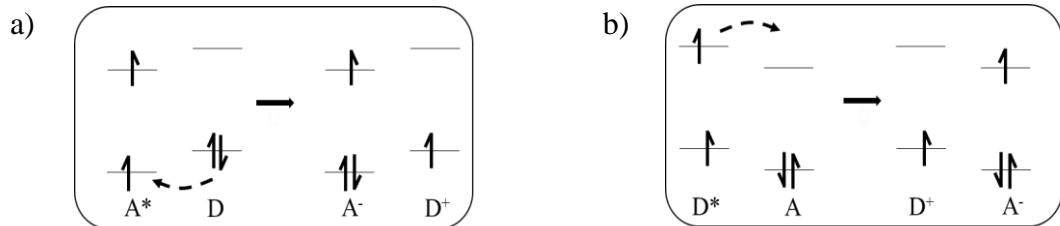


Figure 2.4 Mécanisme de PET où la molécule excitée est a) accepteur ou b) donneur.

2.2.6 Effet d'agrégation et de concentration

La fluorescence est un phénomène sensible aux effets de concentration et d'agrégation. La désactivation de la fluorescence due à l'augmentation d'interactions intermoléculaires est présente pour la plupart des composés aromatiques et limite l'utilisation des fluorophores à l'état solide [28].

Deux types d'agrégats peuvent être communément observés dans les chromophores. Les agrégats ou dimères de type H correspondent à un empilement où les molécules et les dipôles de transition des molécules sont face à face tandis que les agrégats de type J correspondent à une orientation tête à queue des molécules et des dipôles de transition.

Le couplage entre les deux moments dipolaires de deux molécules entraîne la formation de deux états, l'un correspond à un alignement en phase des dipôles de transition et l'autre à un alignement hors-phase [29]. Ce dernier entraîne l'annulation des moments dipolaires de transition et la transition vers ce niveau est donc interdite. Les agrégats de type H se caractérisent par une transition permise à plus haute énergie tandis que les agrégats J ont une transition dipolaire permise à plus faible énergie (Figure 2.5). Cependant, les agrégats de type H sont principalement non ou peu émissifs car la relaxation du système par conversion interne vers le niveau excité d'énergie plus faible entraîne une transition interdite de l'état excité vers l'état fondamental [30].

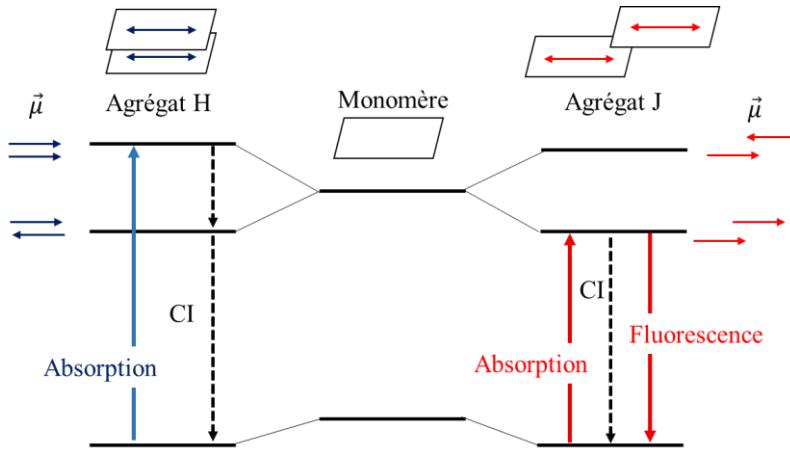


Figure 2.5 Mécanisme d'absorption et d'émission des agrégats de type H et J. CI : conversion interne, $\vec{\mu}$ représente le moment dipolaire de transition. [30]

Egalement, lorsque la concentration en solution du chromophore est suffisamment augmentée ou lorsqu'il se trouve en phase solide, la plus faible distance intermoléculaire peut entraîner la formation, à l'état excité, d'une liaison entre une molécule à l'état excité et une molécule à l'état fondamental. Cette espèce est appelée excimère pour une interaction entre des molécules identiques ou exciplexe pour des molécules différentes. Leur temps de vie très court ($\sim 10^{-9}$ s) est typique de l'état excité puisqu'ils sont dissociatifs à l'état fondamental dû à la répulsion entre les deux molécules. L'énergie de l'état excité de ces espèces est plus basse que le monomère correspondant et entraîne un décalage énergétique de l'émission. Les molécules fluorescentes présentent généralement une structure plane avec un système conjugué étendu favorisant les interactions et les empilements π , et facilitant la création d'excimères. Généralement, les excimères sont peu ou non émissifs et entraînent donc une baisse de la fluorescence.

En 2001, un phénomène contraire à la désactivation par effet de concentration est observé par le groupe de Tang, l'émission induite par agrégation (*Aggregation-induced emission* : AIE) [31]. Ce phénomène rend compte de l'augmentation de la fluorescence d'une molécule lorsque celle-ci est sous état agrégé. Lorsqu'une molécule est en phase solide, ses mouvements intramoléculaires sont restreints. Les rotations libres et les vibrations dans la molécule lui permettant de dissiper son énergie de manière non radiative en solution sont empêchées à l'état solide. Ces molécules se désexcitent alors par émission de photons et leur agrégation augmente la fluorescence.

Des travaux ont montré que l'ajout d'une gêne stérique ou d'une géométrie non-planaire permet de limiter les effets d'empilement π ainsi que la formation d'excimères et permet de promouvoir l'effet AIE. Également, l'ajout de blocs moléculaires présentant des propriétés AIE sur une molécule très sensible à la concentration peut permettre à celle-ci d'acquérir un effet AIE tout en maintenant les propriétés fonctionnelles de la molécule [32] [33].

2.2.7 Rendement quantique de photoluminescence

L'une des mesures les plus utiles afin d'évaluer la fluorescence d'une molécule est le rendement quantique de photoluminescence (*photoluminescence quantum yield* : PLQY) ou de fluorescence (Φ_f). Celui se définit comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés ou entre le taux de désexcitation radiatif (k_r) par rapport au taux de désexcitation totale :

$$\Phi_f = \frac{\# \text{ photons émis}}{\# \text{ photons absorbés}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

où k_{nr} est le taux de désexcitation non radiatif. Deux types de méthode sont utilisés pour calculer le rendement quantique. La première est une méthode relative où un étalon de rendement quantique connu est utilisé. En utilisant les mêmes paramètres expérimentaux pour le calcul du rendement quantique de référence et en comparant l'absorption et l'émission des composés, il est possible de remonter au rendement quantique en solution de l'échantillon selon [34] :

$$\Phi_{f_{ech}} = \Phi_{f_{ref}} \frac{A_{ref}}{A_{ech}} \frac{\int I_{ech}(\lambda) d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda) d\lambda} \left(\frac{n_{ech}}{n_{ref}} \right)^2$$

où A est l'absorbance, I est l'intensité d'émission et n est l'indice de réfraction du solvant, l'indice ref représente la référence (étalon) et l'indice ech représente l'échantillon.

Cette technique présente cependant plusieurs désavantages. La longueur d'onde d'excitation de l'échantillon et de la référence doivent être les mêmes et le rendement quantique ainsi que l'émission de la référence doivent être proches de ceux de l'échantillon pour obtenir un calcul fiable. De plus, l'erreur intrinsèque de cette méthode est grande comparativement au calcul de rendement quantique absolu [35].

Pour le rendement quantique absolu, une sphère d'intégration est nécessaire. Il s'agit d'une sphère creuse recouverte à l'intérieur d'un matériau hautement réfléchissant permettant la réflexion des photons sur sa surface (Figure 2.6). Sa forme sphérique permet une diffusion uniforme de lumière [36]. Un trou d'entrée permet d'envoyer un rayon lumineux incident afin d'irradier l'échantillon dans la sphère et un trou permet la sortie des photons de la sphère vers le détecteur. Ainsi, les photons incidents sont soit collectés par le détecteur soit absorbés par l'échantillon et les photons émis par l'échantillon sont également collectés.

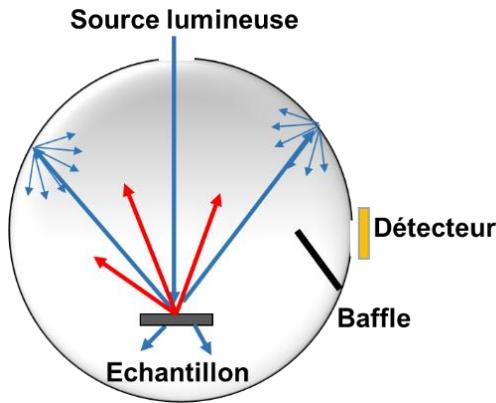


Figure 2.6 Sphère d'intégration utilisée pour le calcul du rendement quantique. En bleu le rayon issu de la source et en rouge l'émission de l'échantillon [37].

Le rendement quantique peut ainsi être calculé selon l'équation suivante [38]:

$$\Phi_{f_{ech}} = \frac{\int \lambda I_{em}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda [I_{ex}(\lambda) - I'_{ex}(\lambda)] d\lambda}$$

où c représente la célérité de la lumière, I_{em} est l'intensité de l'émission lumineuse de l'échantillon et I_{ex} et I'_{ex} sont respectivement l'intensité de la source d'excitation lumineuse sans et avec l'échantillon.

2.3 Fluorescence retardée activé thermiquement (*Thermally activated delayed fluorescence : TADF*)

2.3.1 Théorie du TADF

Un des problèmes majeurs lors de l'utilisation de fluorophores dans des dispositifs électroluminescents est la limite théorique d'efficacité de ces derniers. En effet, lorsqu'une tension est appliquée, l'injection d'électron dans la LUMO et de trou dans la HOMO entraîne, par combinaison de spin, la formation d'exciton à 75% sur l'état triplet, généralement non émissif, et à 25% sur l'état singulet. Pour permettre d'obtenir une meilleure efficacité, une approche consiste à transférer les excitons triplets vers l'état singulet du chromophore par rISC. Ce phénomène est appelé fluorescence retardée, car elle nécessite dans un premier temps le transfert de l'état triplet vers l'état singulet et demande donc plus de temps que la fluorescence conventionnelle. Ce concept est à la base des OLEDs de troisième génération et permet d'obtenir théoriquement la recombinaison radiative de tous les excitons.

Afin de maximiser le taux de rISC, il est nécessaire d'avoir un faible écart énergétique entre le niveau singulet et triplet [6] [7]. Cet écart énergétique est directement relié à l'intégrale d'échange J selon :

$$k_{rISC} \propto e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{K_b T}}$$

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$$

$$J = \iint \emptyset(r_1)\varphi(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \emptyset(r_2)\varphi(r_1) dr_1 dr_2$$

où k_{risc} est le taux de rISC, k_b est la constante de Boltzmann et T la température. \emptyset et φ sont respectivement les fonctions d'onde HOMO et LUMO et r_1 et r_2 sont des vecteurs de position.

Il apparaît donc que l'écart énergétique entre les niveaux singulet et triplet peut être réduit en minimisant l'intégrale d'échange entre la HOMO et la LUMO. Pour cela, une séparation spatiale des orbitales HOMO et LUMO permet de réduire le chevauchement des fonctions d'ondes de ces deux orbitales. Une autre considération provient de la règle d'El-Sayed qui stipule que pour obtenir

un rISC efficace, il doit y avoir un changement de symétrie des orbitales de l'état excité entre le triplet et le singulet (couplage spin-orbite).

2.3.2 Crédation d'émetteurs TADF

La structure de la molécule doit donc permettre de séparer les orbitales HOMO et LUMO spatialement. Pour cela, une méthode pour la conception de molécules TADF consiste à utiliser des groupements donneurs (D) et accepteurs (A) permettant de localiser spatialement les orbitales HOMO et LUMO à des endroits différents de la molécule. Ces unités peuvent être séparées par des ponts conjugués permettant d'éloigner l'accepteur du donneur et d'améliorer la séparation des orbitales. De plus, ces groupements peuvent être orientés de façon perpendiculaire afin de minimiser le chevauchement de la HOMO et de la LUMO [40]. Le couplage spin-orbite peut être par ailleurs augmenté par l'ajout d'atome lourd entraînant une amélioration de l'effet TADF des molécules. L'utilisation de métaux lourds n'est pas souhaitable pour des raisons de coût et d'environnement, mais l'ajout d'atomes relativement plus lourds comme le soufre peut permettre d'améliorer l'effet TADF des molécules organiques.

Ces molécules TADF, généralement de type D-A ou D-A-D, montrent donc un fort état de transfert de charges (*charge transfer* : CT) correspondant à une délocalisation étendue et une séparation des charges à l'état excité sur la molécule contrairement à un état localement excité (LE). Par conséquent, pour ce type de molécule, un fort dipôle est présent à l'état excité et son émission présente un important effet solvatochromique. En effet, plus le solvant a une forte polarité, plus l'interaction dipolaire entre la molécule et le solvant est grande, ce qui se traduit par un fort décalage de l'émission du composé vers les basses énergies dû à une stabilisation accrue.

2.3.3 Mécanisme du rISC

Le mécanisme du rISC dans les molécules TADF a tout d'abord été attribué à une transition entre un état de transfert de charge triplet (^3CT) et un état de transfert de charge singulet (^1CT) dans des molécules de type D-A [40] [41]. Par la suite, l'étude d'une molécule de type D-A-D a montré l'implication d'un état ^3LE puisque la phosphorescence de la molécule montrait un spectre vibrationnel caractéristique de cet état [42]. Il se situait à plus basse énergie que l'état CT impliquant une différence d'énergie singulet-triplet plus grande et donc un rISC défavorable.

Cependant, cette molécule montrait malgré tout un fort effet TADF. L'explication proposée était alors la présence d'une transition d'un état ^3LE vers un état ^3CT à plus haute énergie par conversion interne inversée entraînant une réduction de l'écart énergétique singulet-triplet et permettant un rISC vers le ^1CT . Cependant, la considération d'un phénomène rISC entre ces deux états de transfert de charge pose problème puisqu'aucun changement de symétrie des deux orbitales n'est observé ce qui contredit donc la règle d'El-Sayed. Le couplage spin-orbite est alors interdit car il ne peut pas y avoir un changement de spin sans changement de moment angulaire d'orbital, le moment angulaire total devant être conservé.

Cependant, la possibilité d'une interaction hyperfine entre les deux états de CT peut permettre une transition $^3\text{CT} \rightarrow ^1\text{CT}$ (Figure 2.7a). Cette interaction nécessite un très faible écart énergétique entre les états ($<<1\text{meV}$) [43] mais entraîne un taux de rISC beaucoup trop faible pour permettre d'expliquer le phénomène TADF. La transition directe d'état CT n'apparaît donc pas comme la principale cause d'un taux rISC effectif dans les molécules TADF.

Pour comprendre l'origine des transitions singulet-triplet, le niveau ^3LE doit être pris en compte. Les niveaux d'énergie ainsi que le gap entre les niveaux ^3CT et ^3LE peuvent être modulés par des effets de polarité ou de rigidité, un environnement polaire et des molécules faiblement rigides permettant la stabilisation des états de CT tandis que les états LE sont peu affectés.

Des simulations ont montré que le taux de rISC était principalement dû au couplage vibronique (couplage entre état vibrationnel et électronique) entre les états ^3CT et ^3LE (Figure 2.7b) et que la suppression de ce couplage entraînait la disparition du rISC [39]. Ces mêmes simulations ont montré que l'effet de la réduction du gap d'énergie entre le ^3CT et ^3LE entraîne un meilleur couplage vibronique des états et donc un meilleur rISC.

Le couplage vibronique associé au couplage spin-orbite permet alors un couplage indirect entre les niveaux ^3CT et ^1CT par l'intermédiaire de l'état ^3LE . L'énergie d'activation du rISC est alors médiée par la faible différence d'énergie entre les états ^3CT et ^1CT et permet de rendre le processus efficace.

Ainsi, lors de la conception de dispositifs à base de molécule TADF, la polarité et la rigidité des molécules environnantes doivent être ajustées afin de permettre un ajustement des niveaux ^3LE et ^3CT et un couplage efficace des états. De plus, l'importance des vibrations moléculaires dans la conception de molécules TADF doit être prise en compte puisque ces vibrations favorisent le

couplage entre les états triplets. Des expériences ont d'ailleurs montré l'effet d'une gêne stérique entre les groupements donneur et accepteur des molécules TADF. Une réduction de la mobilité intramoléculaire causée par l'ajout de ces groupements encombrants entraînait une extinction de l'effet TADF et une promotion de la phosphorescence corroborant une perte de transfert entre les états triplets LE et CT [44].

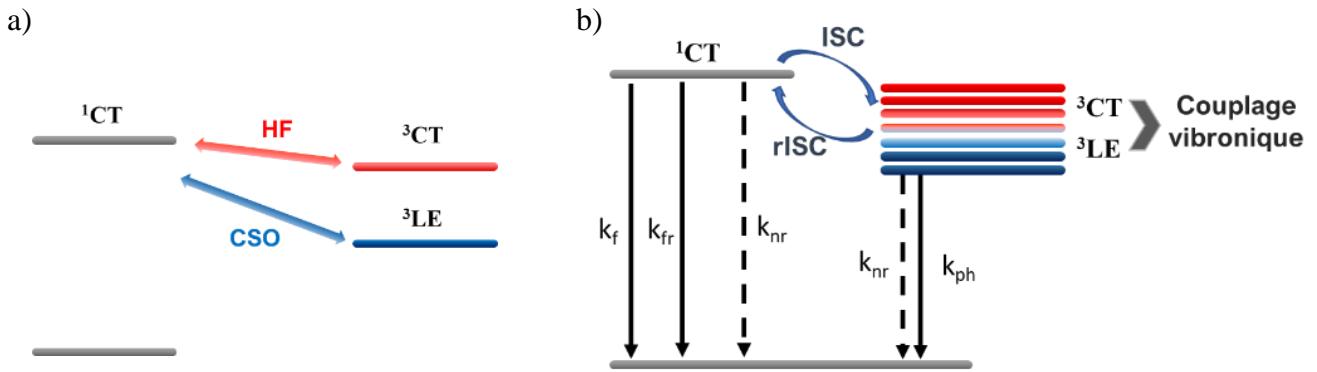


Figure 2.7 a) Mécanisme de couplage entre les états triplets et singulets, HF est l'interaction hyperfine et CSO correspond au couplage spin-orbite b) Schéma énergétique représentant le mécanisme menant à une émission TADF ainsi que les autres processus de désexcitation. k_f et k_{fr} représentent respectivement le taux de fluorescence et de fluorescence retardé, k_{nr} représente le taux de désexcitation non radiative et k_{ph} le taux de phosphorescence.[45]

2.4 Fonctionnement des OLEDs

2.4.1 Structure des OLEDs

Le fonctionnement basique d'une OLED consiste en l'injection de trous et d'électrons dans le dispositif entraînant la formation d'excitons dans la couche émettrice. Leur recombinaison sur l'émetteur entraîne un phénomène d'électroluminescence.

La structure typique de ces dispositifs consiste en une couche émettrice (*emitting layer* : EML) composée d'un émetteur et d'une molécule hôte. De part et d'autre de cette couche se trouve une couche de transport d'électrons (*electron transport layer* : ETL) et de trous (*hole transport layer* : HTL) puis deux électrodes, permettant l'injection des charges et jouant le rôle d'anode et de

cathode (Figure 2.8a). L'une de ces deux électrodes doit être transparente afin de permettre à la lumière de sortir du dispositif.

Les électrodes doivent être choisies afin de permettre une injection efficace des charges dans le dispositif. L'injection d'électrons nécessite un faible travail de sortie à l'électrode afin qu'ils soient transférés sur la LUMO de la couche de transport d'électrons et des cathodes métalliques comme de l'aluminium ou du magnésium sont des matériaux couramment utilisés. L'ajout d'une couche mince de LiF sur ces cathodes permet de faciliter l'injection des charges sur la LUMO de la couche d'ETL [46]. Cette couche isolante présente un fort moment dipolaire (6.3D) et entraîne une diminution du travail de sortie à la cathode permettant une plus grande injection de charge par effet tunnel [47].

Une anode très utilisée dans le domaine des OLEDs est l'ITO car elle possède un travail de sortie élevé et est également conductrice et transparente. L'injection de trous est généralement assurée par des molécules présentant un fort aspect d'accepteur d'électrons comme le 1,4,5,8,9,11-hexaaazatriphénylene-hexacarbonitrile (HAT-CN). La formation d'un fort dipôle à l'interface entraîne un alignement du niveau de Fermi de l'ITO avec le niveau LUMO du HAT-CN et permet de faciliter l'injection de charge dans la HOMO de la HTL [48].

Le transport des charges est assuré par des couches de transport de trous et de transport d'électrons. Leurs niveaux d'énergie doivent être judicieusement étudiés afin de permettre de réduire le gap entre les niveaux HOMO de l'HTL et de l'EML et les niveaux LUMO du l'ETL et l'EML et pour obtenir un transfert de charge efficace (Figure 2.8b). Des couches supplémentaires permettant de bloquer les trous et les électrons peuvent également être ajoutées afin de confiner les charges sur l'EML.

Les charges se rendent ainsi dans l'EML et forment un exciton sur la molécule émettrice ou sur la molécule hôte. L'exciton formé sur l'hôte peut être transféré par un mécanisme de transfert d'énergie de Förster ou Dexter vers l'émetteur.

La couche émettrice contient généralement une faible quantité d'émetteur car l'agrégation et la concentration des molécules émettrices entraînent une désactivation de la fluorescence. Cependant, l'effet AIE peut permettre un dopage plus important d'émetteur que pour des chromophores conventionnels.

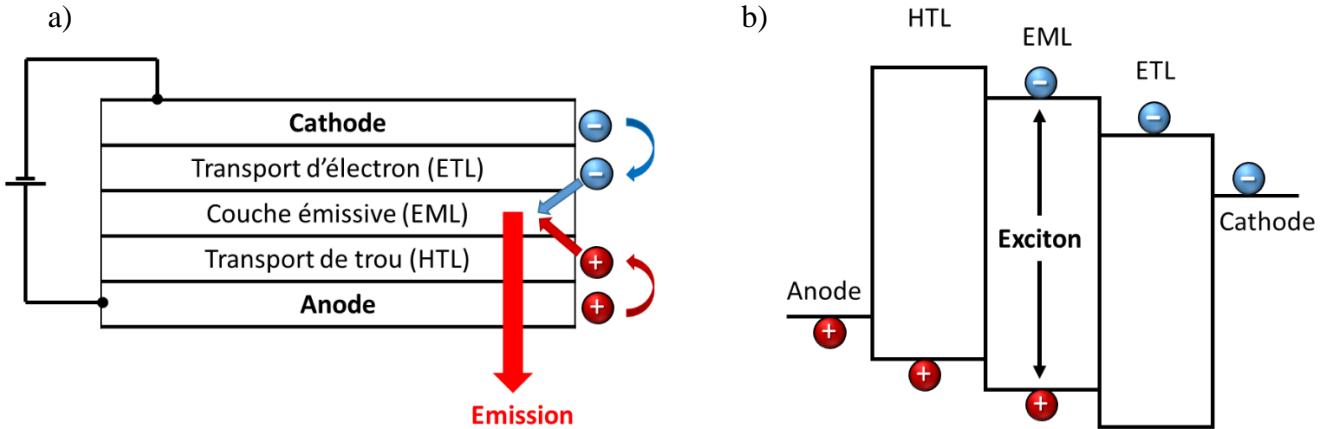


Figure 2.8 a) Structure d'une OLED où l'émission se fait vers le bas (anode) et b) Niveaux énergétiques des différentes couches d'une OLED, la formation de l'exciton se produit sur l'EML. [9]

2.4.2 Caractérisation et efficacité des OLEDs

Plusieurs facteurs peuvent être utilisés pour décrire la performance d'une OLED. L'efficacité quantique interne (IQE) consiste en un ratio entre le nombre de photons produits par le dispositif et le nombre de charges injectées. Elle dépend de la probabilité que les charges injectées forment un exciton ($\eta_{exciton}$), du rendement quantique de fluorescence (Φ_f) et de la probabilité de recombinaison radiative de l'exciton (χ) [49]. Cette dernière correspond généralement à la proportion de singulets produits et est donc limitée à 25% dans les dispositifs fluorescents. Elle peut cependant être augmentée par des effets de phosphorescence ou TADF.

$$IQE = \frac{\# \text{photons produits}}{\# \text{électrons injectés}} = \eta_{exciton} \Phi_f \chi$$

Le principal problème de l'IQE vient de la différence entre le nombre de photons produits et ceux sortant effectivement du dispositif.

Dans les dispositifs OLED, une partie de la lumière ne parvient pas à s'échapper et l'efficacité du couplage de sortie est généralement de 20% [50]. Ces pertes sont dues à la différence des indices de réfraction de l'air (1.0) du verre (1.5), de l'ITO (1.7) et des couches organiques (~1.8). Ces différences d'indice entraînent des réflexions internes totales aux interfaces entraînant un guidage d'onde dans les couches organiques et d'ITO et également dans le verre. Des effets de réabsorption

peuvent aussi apparaître dans les dispositifs mais ne constituent pas une cause principale de perte de couplage. Également, l'excitation des plasmons de surface de la cathode métallique due au couplage entre le photon et entre les électrons à la surface du métal entraîne une onde évanescante se propageant le long de l'interface cathode/couche organique. Cette interaction constitue un mécanisme de perte important dans les dispositifs OLED. Des méthodes peuvent permettre d'obtenir un meilleur couplage de sortie en utilisant par exemple des géométries de substrats ou de couches différentes afin d'éviter les réflexions internes ou encore en utilisant des lentilles aux interfaces afin de faciliter l'extraction de la lumière [51] [52].

L'efficacité quantique externe permet de prendre en compte le couplage de sortie correspondant à la fraction de photon s'échappant du dispositif (η_{out}) :

$$EQE = \frac{\# \text{photons s'échappant du dispositif}}{\# \text{électrons injectés}} = IQE \eta_{out}$$

Le calcul de l'EQE peut être effectué à l'aide d'un photodétecteur et d'une source de tension. En appliquant une tension aux deux électrodes de la OLED, les photons vont être émis et collectés par le photodétecteur [37]. Le rendement quantique externe peut ainsi être calculé à partir de :

$$EQE = \frac{q \int \lambda I_{det}(\lambda) d\lambda}{h c f I_{OLED} \int R(\lambda) d\lambda}$$

où q est la charge élémentaire, λ est la longueur d'onde, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière, R est la réponse du photodétecteur, I_{det} est le courant généré par le photodétecteur, f est la fraction de lumière atteignant le photodétecteur et I_{OLED} est le courant injecté dans la OLED.

Ces calculs d'efficacité présentent cependant un problème majeur, ils ne prennent pas en compte la sensibilité de l'œil humain aux différentes longueurs d'onde (réponse photopique). Une façon permettant de rendre compte de la perception lumineuse réelle est d'utiliser l'efficacité lumineuse ou la luminance.

Pour cela, une fonction d'efficacité lumineuse spectrale photopique $K(\lambda)$ permet la conversion entre le flux énergétique du rayonnement électromagnétique et le flux lumineux perçu par l'œil humain exprimé en lumen :

$$K(\lambda) = K_m \bar{y}(\lambda)$$

où $K_m = 683.002 \text{ lm/W}$ est l'efficacité lumineuse maximale photopique et \bar{y} est la réponse photopique normalisée de l'œil humain. L'efficacité lumineuse est alors défini par :

$$\eta_L = \frac{\int I_{det} K(\lambda) d\lambda}{I_{OLED} V \int R(\lambda) d\lambda}$$

où V est la tension appliquée aux bornes de la OLED

L'intensité lumineuse est quant à elle exprimée en candela. Le lumen et la candela sont deux grandeurs reliées puisque l'intensité lumineuse correspond au flux lumineux par unité d'angle solide. Pour une surface lambertienne, on peut alors exprimer l'intensité lumineuse I_L comme [53]:

$$I_L = \frac{1}{\pi} \frac{\int I_{det} K(\lambda) d\lambda}{\int R(\lambda) d\lambda}$$

L'intensité lumineuse permet de décrire des sources lumineuses ponctuelles, mais n'est pas adaptée pour des surfaces. La luminance L est alors définie comme l'intensité lumineuse par unité de surface et est plus adaptée pour des dispositifs OLEDs, elle s'exprime comme :

$$L = \frac{I_L}{S}$$

où S est la surface de la OLED.

2.4.3 Annihilation des excitons

Plusieurs phénomènes peuvent venir limiter la performance des OLEDs. L'un des processus majeurs limitant l'efficacité est la désactivation exciton-polaron [54]. Il s'agit d'un processus d'interaction entre l'exciton formé sur la couche émettrice et une molécule chargée appelée polaron. Un échange d'énergie a lieu entre l'exciton formé sur l'émetteur et le polaron, l'électron revient à son état fondamental et l'énergie excédentaire du polaron est dissipée par relaxation thermique.

Un autre mécanisme est l'annihilation exciton-exciton et est surtout dominé par des interactions singulet-triplet et triplet-triplet (*triplet-triplet annihilation* : TTA) dû à la grande densité d'excitons

triplets et au temps de vie court de l'état excité singulet [55]. Les annihilations de type singulet-singulet ou singulet-triplet sont principalement issus de transferts d'énergie de Förster [56] tandis que le TTA se fait par transfert d'énergie de Dexter.

Dans le cas d'une interaction singulet-triplet, le singulet est donneur car la transition de l'état triplet vers l'état fondamental est interdite. Ainsi, l'énergie est transmise à l'état triplet qui se retrouve alors à plus haute énergie. Une conversion interne le ramène ensuite à son état triplet d'origine et éventuellement à l'état fondamental [57].

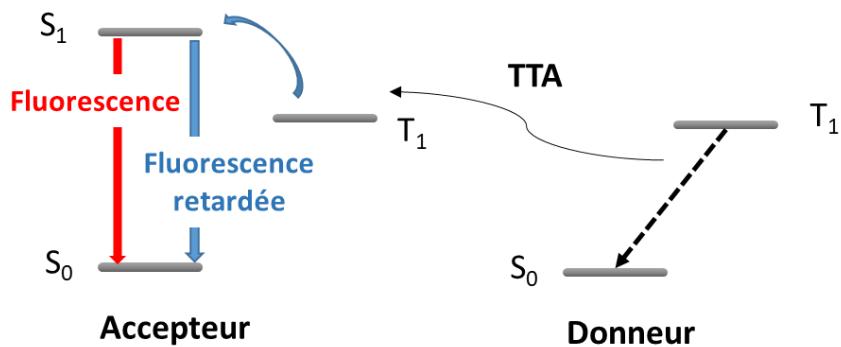


Figure 2.9 Mécanisme de fluorescence retardée d'un exciton singulet formé par TTA.

Le mécanisme de TTA peut quant à lui permettre la création d'exciton singulet ou d'exciton triplet par transfert d'énergie de Dexter. Il peut être favorable dans des dispositifs OLED fluorescents puisque la transition radiative du triplet est interdite de spin et leur collision peut potentiellement donner un exciton singulet produisant une fluorescence retardée (Figure 2.9), mais ils sont cependant très limitants dans le domaine des OLEDs phosphorescentes ou TADF où l'état triplet est impliqué dans le mécanisme d'émission [58].

2.4.4 OLEDs TADF

Différents types de OLED existent en fonction du type de matériau émissif et selon le processus radiatif mis en jeu (Figure 2.10). La première génération d'OLED était constituée de matériaux fluorescents, mais entraînait une limite théorique d'efficacité de 25% dû au 75% d'exciton triplet ne participant pas à la fluorescence de la molécule. La deuxième génération d'OLED se base sur le phénomène de phosphorescence et permet une désexcitation radiative des excitons triplets. Ces

dispositifs nécessitent cependant souvent l'utilisation d'atomes métalliques lourds permettant un fort couplage spin-orbite [59], mais sont non viables économiquement, polluants et potentiellement toxiques. La dernière génération de OLED utilise le phénomène TADF présenté précédemment et permet une conversion des excitons de l'état triplet vers l'état singulet.

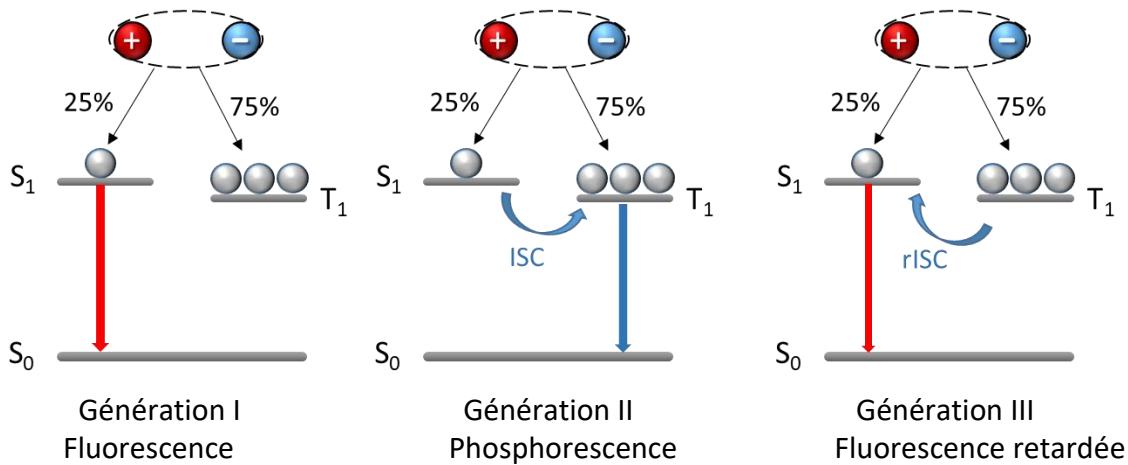


Figure 2.10 Mécanisme radiatif des OLEDs de 1^{ère}, 2^e et 3^e génération [40]

Des OLEDs TADF ont récemment permis d'obtenir des performances comparables aux OLEDs phosphorescentes. Une meilleure compréhension du phénomène de rISC a notamment permis de créer de meilleurs émetteurs et des dispositifs optimisés, notamment au niveau du choix des matériaux hôtes. Des dispositifs OLED TADF présentant des émissions dans le vert et le bleu avec une EQE de plus de 30% ont ainsi pu être développés [60] [61]. Également, des OLEDs rouges efficaces, pourtant plus difficile à obtenir dû à un faible gap HOMO-LUMO, ont été conçues avec une EQE de presque 30% [62].

Récemment, les OLEDs TADF non dopées et ne présentant donc qu'un matériau en tant que couche émettrice ont attiré l'attention pour leur simplicité de fabrication et leur plus haute stabilité. Bien que leurs performances ne dépassent pas celle des dispositifs dopés. Des molécules AIE et présentant une géométrie limitant les interactions intermoléculaires ont permis d'obtenir des OLEDs non dopées avec une EQE de plus de 20% dans le bleu-vert [63].

Dans le domaine infrarouge, afin d'éviter la relaxation vibrationnelle, les émetteurs TADF doivent avoir une structure très rigide. Ils doivent également comporter des unités ayant un fort caractère

donneur ou accepteur, ce qui entraîne respectivement, un faible niveau HOMO et un niveau LUMO profond [64] nécessaire afin d'obtenir une émission TADF infrarouge. Cependant, il est déjà complexe de concevoir avec de bons rendements de fluorescence, des émetteurs infrarouges non TADF. En effet, la « loi d'énergie du gap » indique que le taux de désexcitation non radiatif augmente à mesure que le gap est réduit dû à un meilleur couplage vibrationnelle entre l'état fondamental et excité [65]. La prise en compte des considérations supplémentaires quant à la structure et la géométrie nécessaire pour obtenir un rISC important limite fortement le développement d'émetteur TADF NIR. Cette difficulté de conception a donc entraîné la mise en place d'une autre stratégie pour la conception d'OLEDs NIR.

L'utilisation conjointe d'une molécule TADF et d'un émetteur NIR peut permettre d'obtenir une fluorescence retardée sur ce dernier. La molécule TADF va convertir les excitons triplets en excitons singulets et par un mécanisme de transfert d'énergie de Förster, transférer les excitons singulets vers l'émetteur infrarouge (Figure 2.11). Ils se recombinent ainsi sur l'émetteur entraînant une émission NIR. L'émission de la molécule TADF doit cependant présenter un bon recouvrement spectral de l'absorption de la molécule NIR afin de permettre un transfert de Förster efficace. De plus, les concentrations de l'hôte, de la molécule TADF et de l'émetteur doivent être optimisées de façon à réduire les effets de désactivation tout en maximisant le transfert des excitons.

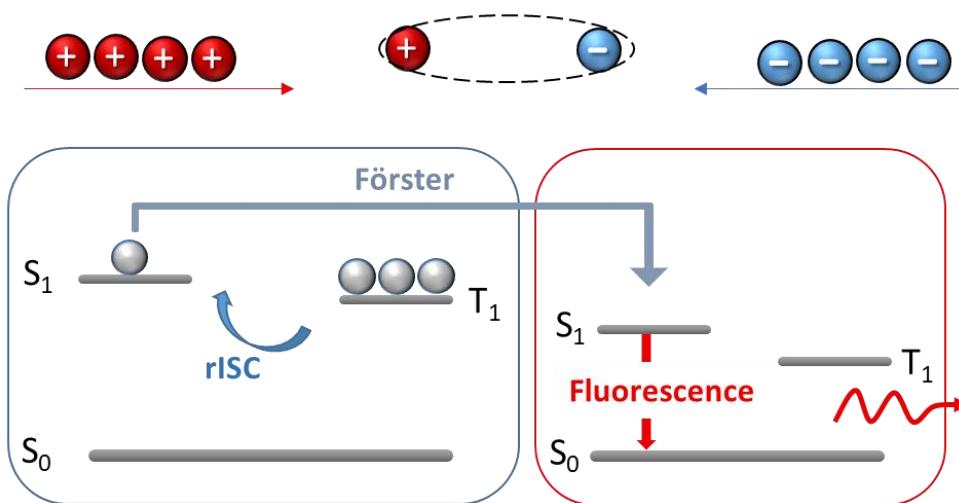


Figure 2.11 Mécanisme de fluorescence et de transfert d'énergie dans les dispositifs OLED où une molécule TADF est utilisée avec un émetteur proche infrarouge.

CHAPITRE 3 CONCEPTION D'ÉMETTEURS FLUORESCENTS NIR

La conception d'émetteurs fluorescents NIR efficaces présentant un rendement quantique suffisant est un véritable challenge au vu du faible gap entre la HOMO et la LUMO. Des études ont cependant montré le potentiel des pigments à bases de cyanine pyrrolopyrrole (CPP) présentant une forte émission dans le NIR [66] [67]. Trois nouveaux émetteurs fluorescents à base de CPP complexée par du bore ont été synthétisés (BCPP-F₁, BCPP-F₂, BCPP-Ph), caractérisés et intégrés dans des structures OLEDs.

3.1 Synthèse des émetteurs

Les émetteurs fluorescents synthétisés sont présentés en Figure 3.1. Ils consistent en un chromophore central CPP fonctionnalisé de part et d'autre par des groupes quinolines afin d'étendre le système conjugué de la molécule et de décaler l'émission vers le NIR. Une complexation au bore a été par la suite réalisée afin de verrouiller la configuration de la molécule dans le but d'éviter les pertes par vibration et par rotation. Des chaînes alkyles ont également été ajoutées à la structure pour limiter le phénomène d'agrégation en induisant une gêne stérique.

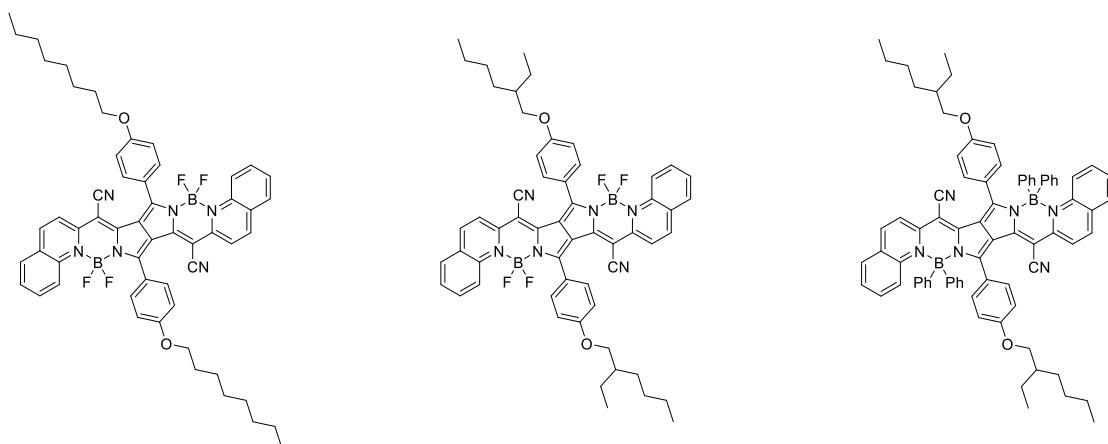


Figure 3.1 Émetteurs fluorescents synthétisés. De gauche à droite, BCPP-F₁, BCPP-F₂ et BCPP-Ph.

Le schéma réactionnel de la synthèse de ces molécules est présenté en Figure 3.2, les protocoles de synthèse ainsi que les spectres RMN et de masse sont disponibles en Annexe.

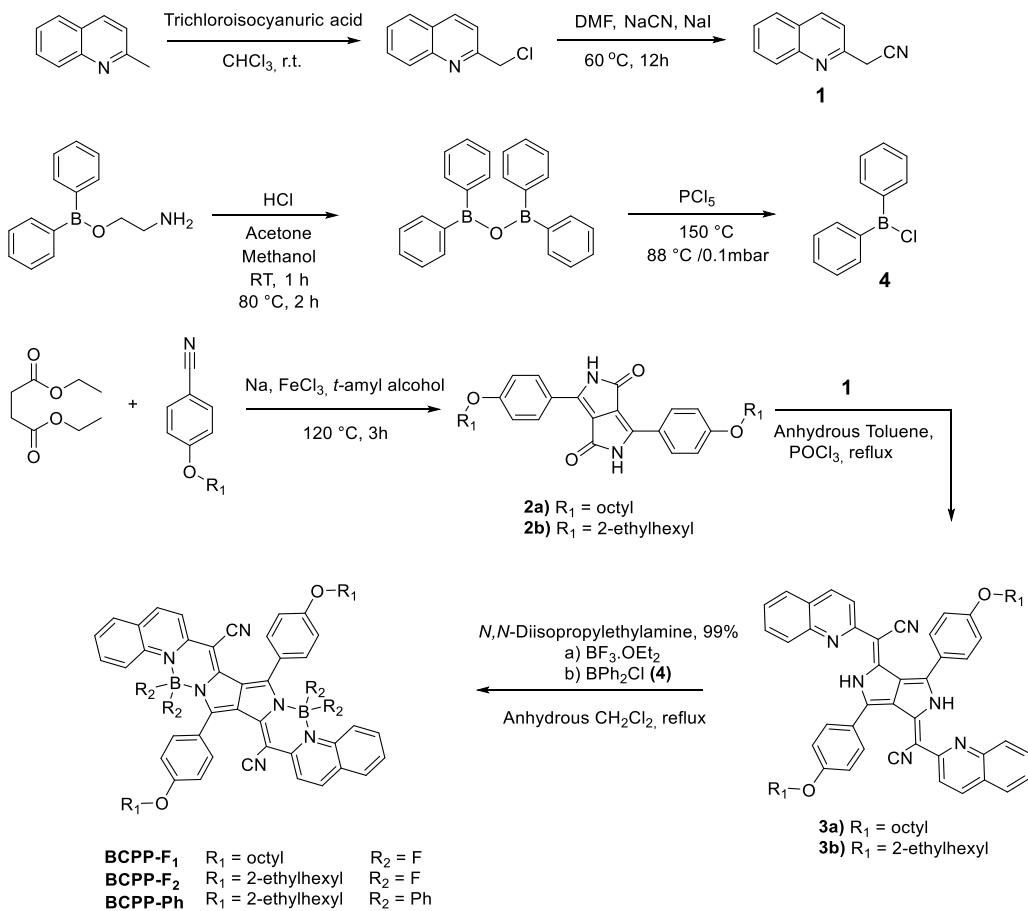


Figure 3.2 Schéma réactionnel de la synthèse de BCPP-F₁, BCPP-F₂ et BCPP-Ph.

L'hétéroarylacetonitrile (**1**) a tout d'abord été préparé par chloration de la quinaldine (3 g) par l'acide trichloroisocyanurique (1.33 g) permettant d'obtenir 2-chloromethylquinolone (2.18 g, 67%). Une substitution nucléophile du chlore du 2-chloromethylquinolone (1 g) par le groupement carbonitrile du sodium de cyanure (0.35 g) permet d'obtenir **1** (0.47 g, 50%) [68]. La condensation du succinate de diéthyle (0.5 g, 2.9 mmol) et d'un benzonitrile (1.46 g, 6.3 mmol) a permis d'obtenir le CPP (**2**) (0.65 g, 41%). La condensation entre le groupement méthylène de **1** (137 mg) et carbonyle de **2** (177 mg) a conduit au précurseur **3** (184 mg, 67%) [67]. La condensation des groupements borates du 2-aminoethoxydiphenyl borate (1.27 g) a permis d'obtenir le tetraphényldiboroxane (746 mg, 76%) [69]. Le produit obtenu a ensuite été distillé sous vide (1 g) dans du PCl₅ (602 mg) pour obtenir **4** (650 mg, 60%) [66]. Le produit final est obtenu par réaction

de complexation de **3** avec du $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ pour obtenir BCPP-F₁ (74%), BCPP-F₂ (80%) ou avec du BPh_2Cl (**4**) pour obtenir BCPP-Ph (58%).

Le BCPP-F₁ présente des chaînes linéaires octyles aux extrémités tandis que le BCPP-F₂ et BCPP-Ph montrent des chaînes ramifiées 2-éthylhexyle permettant une augmentation de la gêne stérique dans le but de limiter l'agrégation de la molécule.

3.2 Caractérisation photophysique du BCPP-F₁ et BCPP-F₂

Le spectre d'absorption du BCPP-F₁ montre deux pics d'absorption, l'un à 680 nm et un pic d'absorption plus intense à 750 nm. L'émission de la molécule est dans le NIR à 770 nm dans le THF avec un PLQY de 48%. Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du BCPP-F₁ sont présentés à la Figure 3.3a.

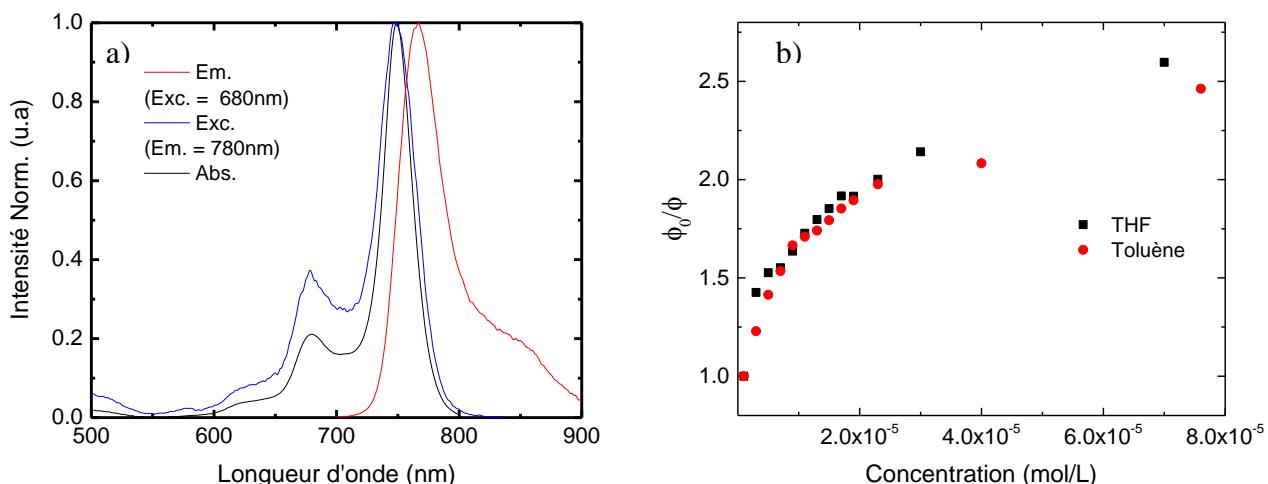


Figure 3.3 a) Spectre d'absorption, d'excitation et d'émission du BCPP-F₁ dans du THF à 298 K
b) Évolution de la fluorescence en fonction de la concentration en BCPP-F₁.

Afin d'étudier les effets de concentration de la molécule, l'évolution du rendement quantique (Φ) a été étudiée en faisant varier la concentration du BCPP-F₁ en solution (Figure 3.3b) dans du THF et du toluène. Le rendement quantique initial (Φ_0) est celui obtenu pour une solution de BCPP-F₁ à une concentration de 1.10^{-6} M .

Les propriétés d’agrégation et leurs effets sur la fluorescence de la molécule ont également été étudiés en préparant des couches minces de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) par spin-coating dopées à différentes concentrations de BCPP-F₁. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Évolution du rendement quantique de la molécule dans une couche mince de PMMA en fonction de la concentration massique de BCPP-F₁

Conc. BCPP-F ₁ (%)	0.25	0.5	1	5
PLQY (%)	10.8	8.1	6.9	1.5

Une diminution flagrante et rapide du rendement de fluorescente a été observée avec l’augmentation de la concentration, à la fois en solution et au sein d’une couche mince, ce qui suggère d’importantes interactions intermoléculaires et une importante autodésactivation de la fluorescence par le BCPP-F₁.

Des couches minces de BCPP-F₁ pures de différentes épaisseurs ont également été préparées par spin-coating. Les spectres d’émission de ces couches minces sont présentés en Figure 3.4a. Le pic d’émission correspondant au monomère est situé à 830 nm. Lorsque l’épaisseur de la couche augmente, on observe l’apparition d’une nouvelle bande d’émission aux alentours de 900 nm. L’intensité de celle-ci augmente lorsque l’épaisseur de la couche augmente, ce qui est caractéristique de la formation d’excimères par effet d’agrégation de la molécule.

Une explication possible de la grande facilité d’agrégation de la molécule vient de sa structure et sa géométrie. En effet, la molécule possède une structure rigide et plane, comme le montre la structure moléculaire obtenue par diffraction des rayons X (Figure 3.4b), qui couplée à son système conjugué très étendu permet un empilement par le biais d’interactions π entre les molécules. Un effet de filtre à plus haute concentration pourrait également permettre d’expliquer une baisse de la fluorescence. En effet, un faible déplacement de Stokes est observé et l’absorption et l’émission de la molécule se chevauchent ce qui pourrait induire une réabsorption du photon émis par une autre molécule émettrice à proximité et donc une baisse du rendement de fluorescence. Il est également possible qu’il y ait un phénomène de transfert d’énergie de Förster où l’interaction dipolaire des molécules entraîne un transfert singulet-singulet entre les chromophores et une baisse du rendement

de fluorescence. Il apparaît donc que la fluorescence du BCPP-F₁ est très sensible à la concentration et est fortement réduite lorsque celle-ci augmente. Ce phénomène est observé pour de très faibles concentrations et s'avère être un facteur très limitant quant à l'efficacité de l'émetteur pour la réalisation de dispositifs OLED.

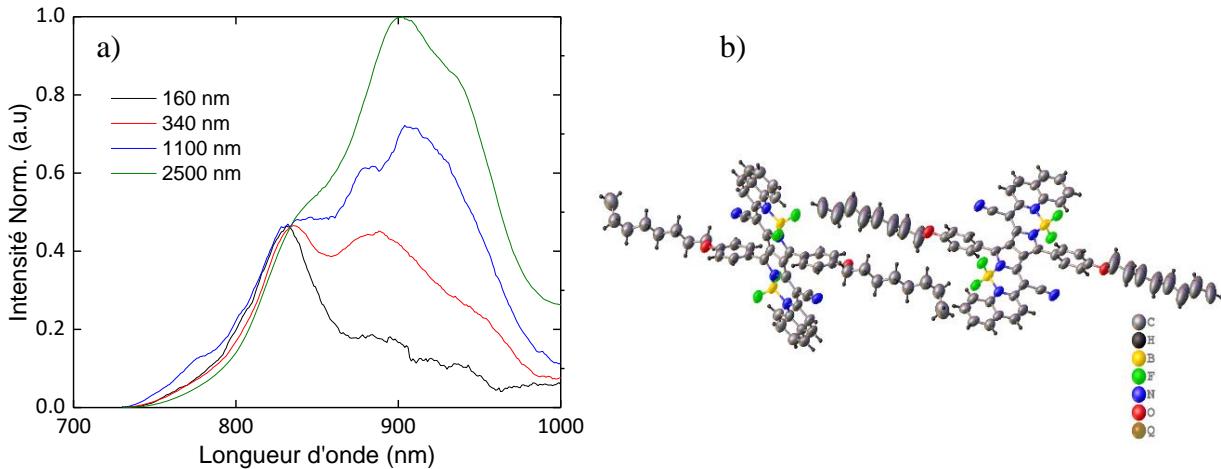


Figure 3.4 a) Spectre d'émission normalisé du BCPP-F₁ dans des couches minces de différentes épaisseurs (noir : 160 nm, rouge : 340 nm, bleu : 1100 nm, vert : 2500 nm) b) Structure moléculaire du BCPP-F₁ obtenu par diffraction des rayons X.

Les niveaux HOMO-LUMO du BCPP-F₁ ont également été estimés par voltampérométrie cyclique (Figure 3.5) en utilisant un électrolyte de TBAPF₆ à 0.1M dans du DCM anhydre et désoxygéné et un standard ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc⁺) possédant un niveau HOMO à -4.8 eV. En appliquant un potentiel réversible à l'électrode de travail, la molécule va être oxydée puis réduite ce qui va permettre de déterminer le niveau HOMO lors de l'oxydation et le niveau LUMO lors de la réduction [70] [71]. Ici, le pic de réduction n'est pas utilisé pour le calcul du niveau LUMO et les niveaux HOMO et LUMO du BCPP-F₁ sont calculés à partir des formules suivantes où E₀₋₀ correspond à la transition optique entre les niveaux vibrationnels v = 0 de l'état fondamental et de l'état excité [72] :

$$E_{\text{HOMO}} (\text{eV}) = - [E_{\text{ox}} (\text{BCPP-F}_1) - E_{\text{ox}} (\text{Fc/Fc}^+)] - 4.8$$

$$E_{\text{LUMO}} (\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} + E_{0-0}$$

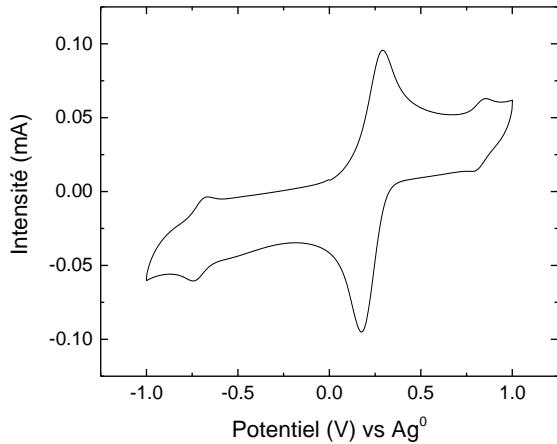


Figure 3.5 Voltamogramme cyclique du BCPP-F₁.

La détermination des niveaux d'énergie peut permettre d'optimiser la structure d'une OLED afin d'éviter par exemple que l'émetteur ne piège les charges, ce qui n'est pas souhaitable pour des OLEDs où les excitons doivent se former sur la molécule TADF. Les niveaux HOMO et LUMO de l'émetteur ont ainsi été estimés respectivement à -5.5 eV et -3.9 eV.

Le BCPP-F₂ a ensuite été synthétisé dans le but de réduire le phénomène d'agrégation en induisant une plus grande gêne stérique tout en conservant les propriétés d'émission du BCPP-F₁. Les caractéristiques photophysiques du BCPP-F₂ sont similaires au BCPP-F₁ et les spectres d'absorption et d'émission ne sont donc pas montrés ici, mais une baisse de la fluorescence en solution est observée puisqu'un PLQY de 38% est obtenu pour le BCPP-F₂.

3.3 Dispositifs OLED à base de BCPP-F₁ et BCPP-F₂

La conception d'OLEDs et de couches minces dopées à base de BCPP-F₁ et BCPP-F₂ présentés dans cette section a été menée par J.Brodeur [73]. Les effets d'agrégations sur l'émission des deux molécules ont été comparés et la concentration du TADF et de l'émetteur ainsi que la structure de la OLED ont été optimisées afin d'atteindre une meilleure performance dans le NIR.

La couche émettrice des dispositifs OLED présentés est constituée d'une molécule hôte, d'une molécule TADF cô-hôte et du chromophore. Le choix de la molécule TADF est important afin de permettre un transfert efficace des excitons sur l'émetteur par transfert d'énergie de Förster. Pour cela, l'émission du TADF doit chevaucher l'absorption de la molécule émettrice. Le TPA-DCPP

(Figure 3.6a) a été ciblé pour sa forte émission dans le NIR. Son émission dans un film mince de TPBi dopé à 10% se situe à 645 nm avec un PLQY de 50% [74]. L'utilisation d'un hôte B3PYMPM plus polaire que le TPBi a permis de décaler l'émission du TADF à 680 nm permettant un chevauchement efficace de la zone d'absorption du BCPP-F₁ et BCPP-F₂ (Figure 3.6b).

Les effets d'agrégation sur l'émission des deux molécules ont ensuite été étudiés. Des couches minces de BCPP-F₁ et BCPP-F₂ à 0.5% et 1% en masse ont été réalisées dans une matrice co-hôte de 20% TPA-DCPP:TPBi afin de comparer les effets de concentration et de déterminer la concentration optimale d'émetteur. Les résultats pour un dopage à 0.5% montrent un meilleur PLQY pour le BCPP-F₁ que le BCPP-F₂ (25.6% contre 17.5%) ce qui est cohérent puisque la molécule présente un meilleur PLQY en solution. Cependant, lors de l'augmentation de la concentration de l'émetteur, la diminution de la fluorescence du BCPP-F₂ est bien moindre que celle du BCPP-F₁. Cela suggère ainsi que l'utilisation de chaînes alkyles ramifiées a permis de limiter fortement l'agrégation de la molécule. A 1%, le BCPP-F₂ devient plus efficace que le BCPP-F₁ (14.8% contre 8.1%).

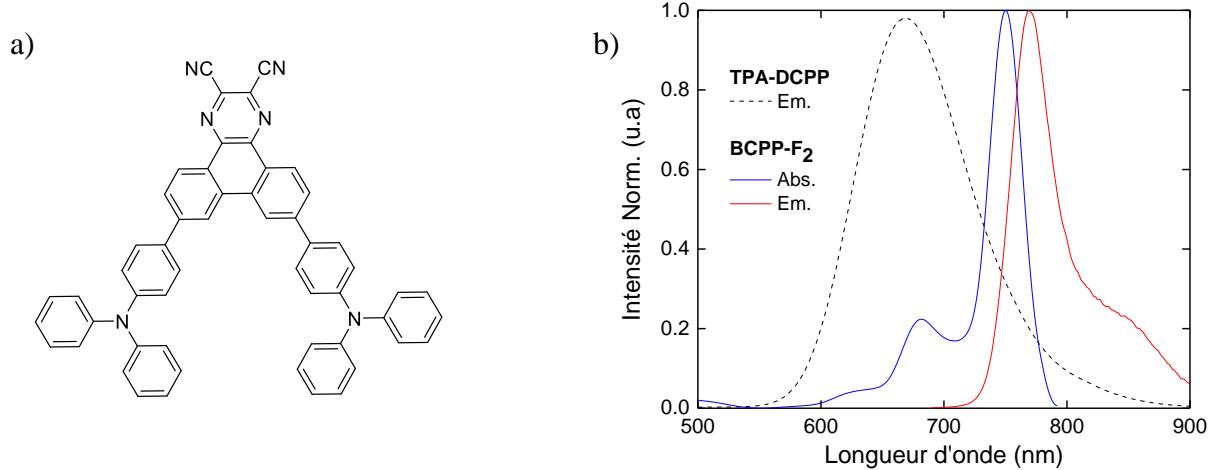
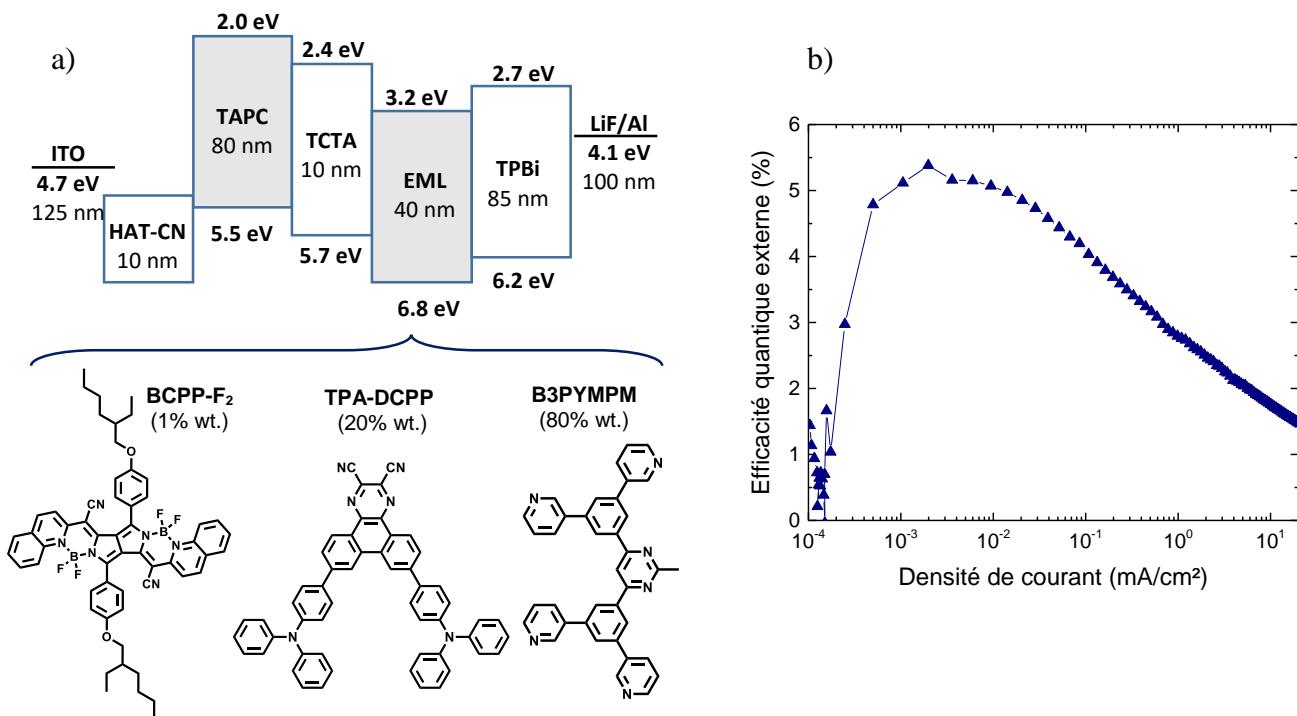


Figure 3.6 a) Structure moléculaire du TPA-DCPP. b) Émission du TPA-DCPP dopé à 20% dans une couche mince de B3PYMPM et absorption et émission du BCPP-F₂ dans le THF.

Le Tableau 3.2 résume les différentes structures et résultats des OLEDs à bases de BCPP-F₂ fabriquées par J. Brodeur [73]. Une OLED NIR présentant une EQE de 5.3% a ainsi été fabriquée en utilisant l'émetteur BCPP-F₂. La structure et l'EQE de cette OLED sont présentées à la Figure 3.7.

Tableau 3.2 Résumé des résultats des OLEDs à base de BCPP-F₂ (*issue du mémoire de J. Brodeur*)

Dispositif	Conc. BCPP-F ₂ (%)	Conc. TADF (%)	Hôte	RQ (%)	EQE max (%)	EQE IR (%)
1	1.0	20	TPBi	14.8	1.9	1.3
2	0.5	20	TPBi	17.5	3.2	2.2
3	0.25	20	TPBi	14.9	3.5	1.6
4	0.25	10	TPBi	8.5	6.7	1.8
5	0.5	20	CBP	21.0	2.4	1.5
6	0.5	20	B3PYMPM	14.9	3.1	2.7
7	0.8	20	B3PYMPM	N.D	5.3	4.8

Figure 3.7 a) Structure et niveaux d'énergie de la OLED optimisée à base de BCPP-F₂ b) EQE du dispositif.

3.4 Caractérisation photophysique du BCPP-Ph

Afin de décaler l'émission du BCPP-F₁ et du BCPP-F₂ vers des plus hautes longueurs d'onde, les groupements BF₂ ont été remplacés par des groupes BPh₂. Le BCPP-Ph montre une émission centrée à 835 nm et un PLQY en solution de 31% est obtenu dans le THF. Les spectres normalisés d'émission, d'excitation et d'absorption sont présentés à la Figure 3.8.

Un décalage d'émission vers les hautes longueurs d'onde a donc été observé comparativement au BCPP-F₁ et BCPP-F₂. Cet effet batochromique de 65 nm pourrait être dû à un système conjugué étendu, des effets de distorsions causés par l'ajout de groupes phényles ou par la différence d'effets σ-inductifs des groupements phényles [75] [76] [77]. Un autre aspect important du BCPP-Ph concerne la géométrie de la molécule et la position des groupes phényles du BPh₂. Ceux-ci sont situés au-dessus et en dessous du plan de la molécule permettant d'induire une gêne stérique et pouvant potentiellement réduire l'agrégation de la molécule.

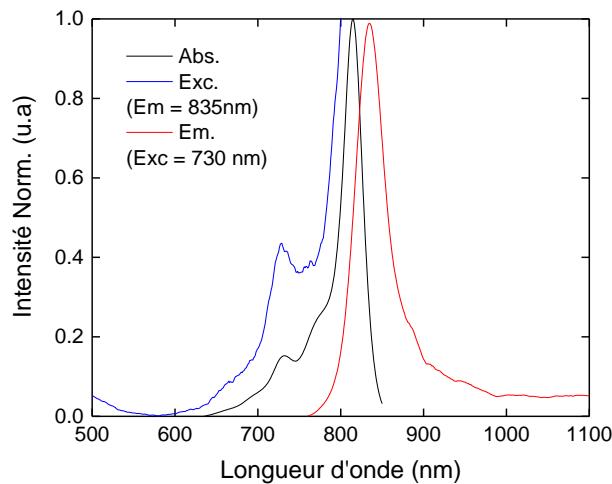


Figure 3.8 Spectres normalisés d'absorption, d'excitation et d'émission du BCPP-Ph dans du THF à 298 K.

Le BCPP-Ph s'est cependant avéré moins stable thermiquement avec une température de décomposition faible. Une analyse thermogravimétrique (ATG) comparative du BCPP-F₁, BCPP-F₂ et du BCPP-Ph, où la masse du composé est étudiée sous l'effet d'une augmentation de température, est montrée à la Figure 3.9. Une décomposition du matériau se traduit alors par une

perte importante de la masse du composé et la température de décomposition est déterminée par rapport au point d'inflexion de la dérivée de la masse par rapport à la température. Une décomposition à plus basse température du BCPP-Ph ($\sim 125^{\circ}\text{C}$) comparativement au BCPP-F₁ et BCPP-F₂ empêche l'utilisation de l'évaporation thermique résistive puisque la molécule se décompose avant son évaporation. La fabrication de la OLED est donc effectuée par spin-coating.

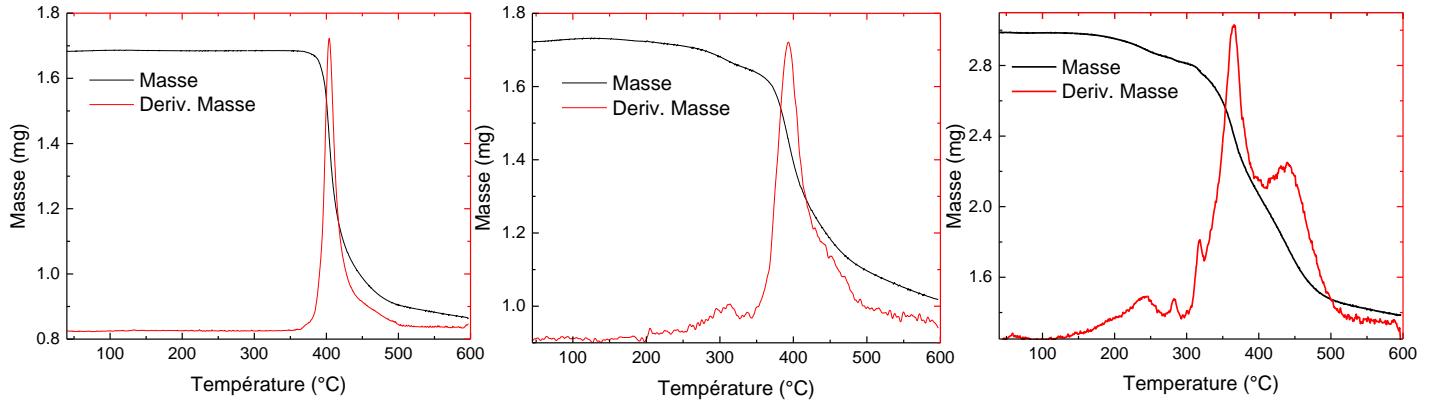


Figure 3.9 De gauche à droite : ATG du BCPP-F₁, BCPP-F₂ et du BCPP-Ph.

3.5 Dispositifs OLED à base de BCPP-Ph

Dans les dispositifs testés de BCPP-F₂, une baisse drastique de l'EQE a été observée lorsque le courant est augmenté. Une cause probable est la grande barrière énergétique entre la couche de transport de trou composée de TCTA et l'hôte de la couche émettrice composé de B3PYMPM. Celle-ci est de 1.1 eV et laisse envisager une accumulation de charges ainsi que la formation d'excitons à l'interface. Cette accumulation de charges et d'excitons augmente avec le courant et est problématique puisqu'elle favorise les interactions polaron-exciton et exciton-exciton entraînant une désexcitation non radiative et une baisse de l'EQE.

Pour le dispositif OLED à base de BCPP-Ph, l'utilisation d'une couche de poly(N-vinylcarbazole) (PVK) permettant de bloquer les électrons entraîne une barrière de potentiel de 1.3 eV entre les niveaux HOMO du PVK et du B3PYMPM, plus grande que pour le dispositif à base de BCPP-F₂. Le DFCzPO a donc été ciblé comme molécule hôte dans la couche émettrice car celui-ci permet de réduire la barrière d'énergie à 0.6 eV. Son niveau HOMO est situé à 6.1 eV et son niveau LUMO

à 2.6 eV. De plus, sa polarité similaire au B3PYMPM permet de décaler l'émission du TPA-DCPP vers les hautes longueurs d'onde (668 nm pour un dopage à 20% de TPA-DCPP) contrairement à des hôtes non polaires comme le TPBi.

Des couches minces de BCPP-Ph dans un co-hôte de 20% de TPA-DCPP dans du DFCzPO ont été fabriquées afin de déterminer la concentration optimale d'émetteur. Un PLQY de 21% pour la couche dopée à 1% de BCPP-Ph et une variation modérée du PLQY pour une couche dopée à plus haute concentration a été obtenue (16% pour un dopage à 2.5%). Le transfert entre la molécule TADF et le BCPP-Ph est efficace puisqu'après excitation du TPA-DCPP, pratiquement aucune émission du TADF n'est observée même pour une concentration d'émetteur de 1% (Figure 3.10).

Une OLED a ensuite été fabriquée à partir du BCPP-Ph, sa structure ainsi que les niveaux énergétiques des différents matériaux sont présentés à la Figure 3.11.

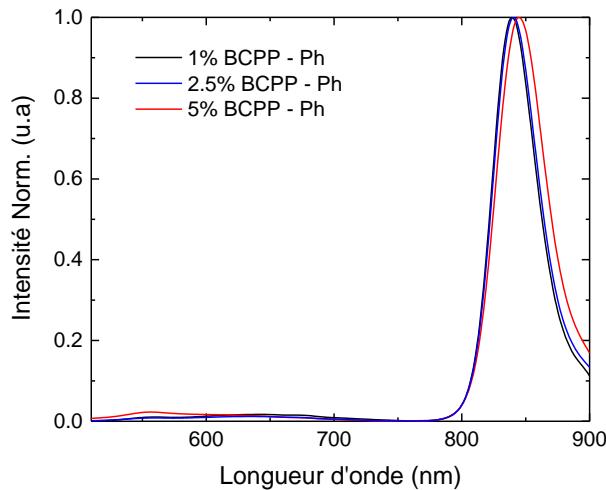


Figure 3.10 Spectre d'émission normalisé de films minces de BCPP-Ph à différentes concentrations dans un co-hôte de 20% TPA-DCPP dans du DFCzPO (excitation à 480 nm).

Ici, du PEDOT:PSS est utilisé comme couche d'injection et de transport de trou. Il s'agit d'un mélange de deux polymères de charges opposés (PEDOT et PSS) qui par interaction permet d'obtenir un complexe moléculaire transparent et flexible présentant une très bonne conductivité. Le PEDOT:PSS possède un potentiel d'ionisation de 5.1 eV, proche de la fonction de travail de l'ITO de 4.7 eV ce qui permet une bonne injection de trous dans la structure. Un inconvénient du PEDOT:PSS est son incapacité à pouvoir bloquer les électrons due à son niveau LUMO situé à 3.5

eV. Le PVK a donc été utilisé en tant que couche de bloqueur d'électrons dans notre structure puisqu'il présente un niveau LUMO de 2.2 eV.

Le B3PYMPM est utilisé comme couche de transport d'électron et comme couche de bloqueur de trous. La cathode est constituée de LiF/Al présentant un niveau de Fermi à 4.1 eV et permettant l'injection d'électron dans le dispositif. La couche émettrice est constituée d'un mélange de 20% TPA-DCPP dans du DFCzPO et dopé à 0.8% par le BCPP-Ph. Les structures moléculaires du PEDOT:PSS, DFCzPO et du PVK sont montrées à la Figure 3.12.

Le PEDOT:PSS, le PVK et l'EML sont déposés par spin-coating et les autres couches sont ensuite déposées par évaporation thermique sous vide.

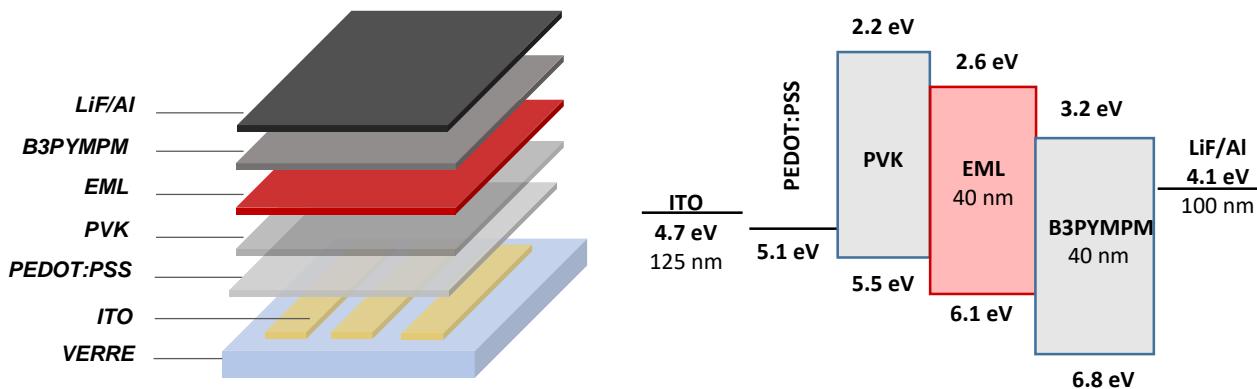


Figure 3.11 Structure de la OLED à base de BCPP-Ph (gauche) et diagrammes des niveaux d'énergie des couches du dispositif (droite).

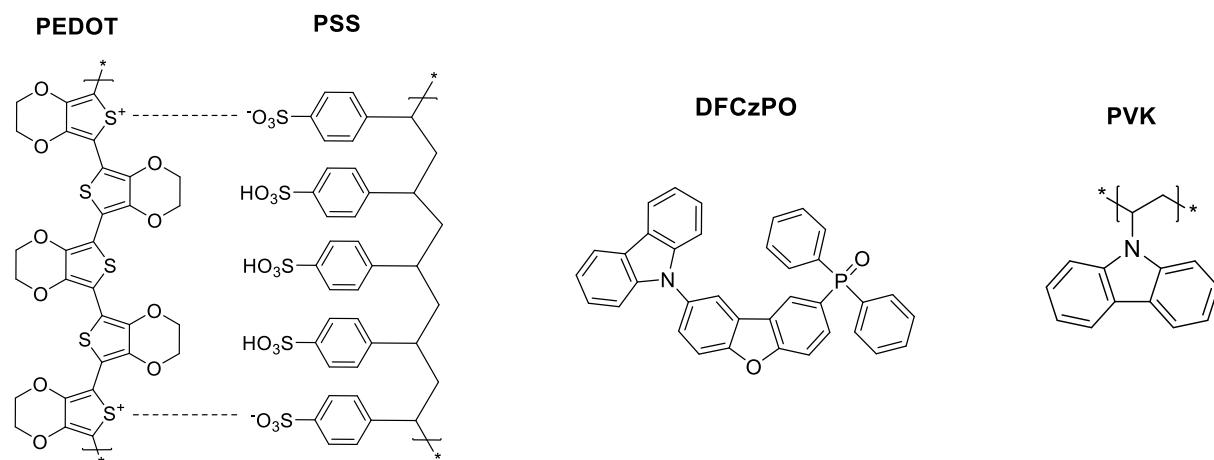


Figure 3.12 Structure du PEDOT:PSS, du DFCzPO et du PVK.

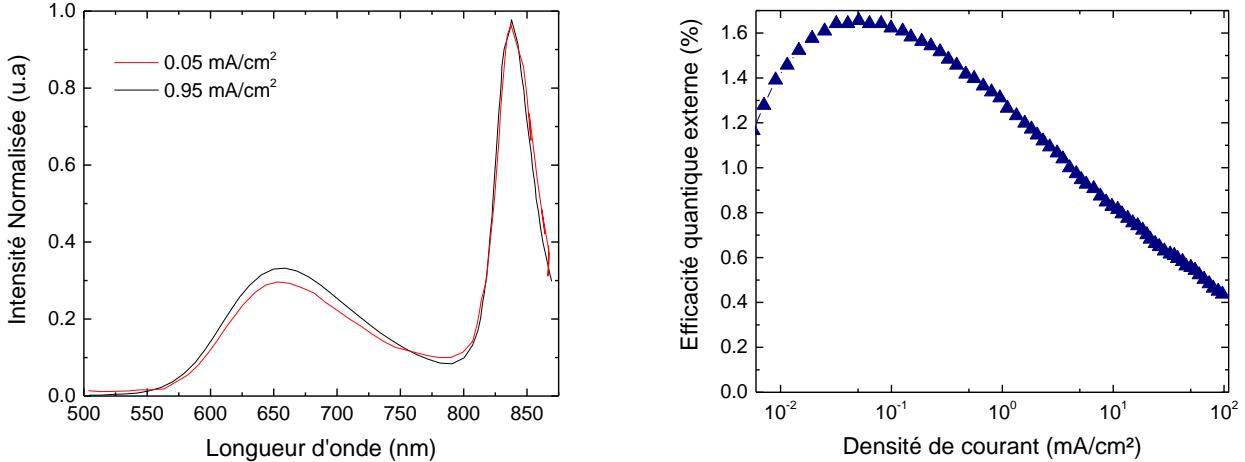


Figure 3.13 Spectre d'électroluminescence normalisé à différentes densités de courant et b) EQE de la OLED à base de BCPP-Ph à 0.8%.

Le spectre d'électroluminescence (Figure 3.13) montre un transfert partiel des excitons du TADF sur le BCPP-Ph contrairement à ce qui peut être observé sur le spectre de photoluminescence. De plus, on observe qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation relative de l'émission de TPA-DCPP. Cette tendance suggère que l'émetteur agit comme un piège de porteurs de charges. En effet, la formation d'excitons directement sur la molécule de BCPP-Ph entraîne une baisse du taux de transfert d'excitons du TADF vers le BCPP-Ph et une hausse de la désexcitation non radiative de l'émetteur à cause de la formation d'excitons triplets. Une EQE maximum de 1.7% dont 1% pour une émission de photons de longueurs d'onde supérieures à 800 nm correspondant à l'émission du BCPP-Ph est obtenue.

Une optimisation de la structure de la OLED est nécessaire afin d'améliorer l'efficacité de celle-ci. Le choix des matériaux, notamment dans la couche émettrice ainsi que l'épaisseur des différentes couches doivent être optimisés. Un meilleur alignement des niveaux d'énergie permettrait en effet d'éviter une accumulation de charges aux interfaces et d'agrandir la zone de recombinaison de l'EML. De plus, il est probable que la barrière énergétique entre le matériau TADF et le BCPP-Ph entraîne un piège de charges sur l'émetteur, comme il avait été suggéré pour la OLED à base de BCPP-F₂ [73]. Cependant, le choix de matériaux TADF NIR est limité puisqu'il existe peu de molécules TADF entièrement organiques présentant une émission au-dessus de 700 nm. Dans la partie suivante, nous nous intéresserons donc à la synthèse de molécules TADF NIR.

CHAPITRE 4 CONCEPTION D'ÉMETTEURS TADF NIR

Récemment, il a été démontré le potentiel de molécules à base de curcuminoïde de bore (CMB), montrant un effet TADF pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm [78]. Les CMB présentaient également un effet AIE à faible concentration, intéressant pour leur incorporation dans des OLEDs.

4.1 Synthèse des molécules TADF

Deux dérivés de curcuminoïdes ont donc été synthétisés et leurs structures sont présentées à la Figure 4.1.

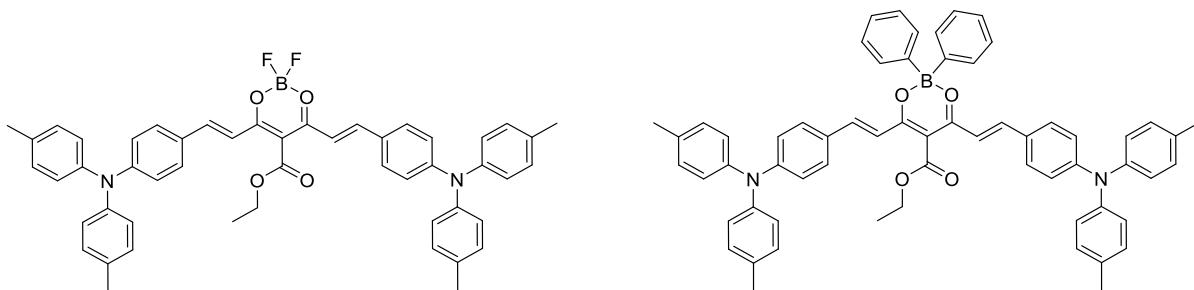


Figure 4.1 Structure des molécules de CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite)

Ces molécules présentent une structure D-A-D constituée de groupements donneurs de type diméthyltriphenylamine et d'un groupement accepteur central de type diacétylacétate d'éthyle de bore. La différence entre ces molécules provient des groupements liés à l'atome de bore, le premier comporte des groupements fluors (CMB-F) et le deuxième, des groupements phényles (CMB-Ph).

Le schéma réactionnel est présenté à la Figure 4.2 et les protocoles ainsi que les spectres RMN sont disponibles en Annexe.

La première étape de la synthèse consiste en une formylation du bis(4-méthylphényl)phénylamine (1.2 g) par réaction de Vilsmeier-Haack à l'aide de POCl_3 (0.86 mL) et de DMF (diméthylformamide) (6.0 mL). Une réaction de condensation entre l'aldéhyde obtenue (**1'**) (1.26 g, 95%) et le diacétoacétate d'éthyle (0.72 g) permet ensuite d'obtenir le dérivé de curcuminoïde (**2'**). La réaction de complexation avec le $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ permet finalement d'obtenir le CMB-F (74%) et la réaction avec le BPh_2Cl permet d'obtenir le CMB-Ph (57%) [78].

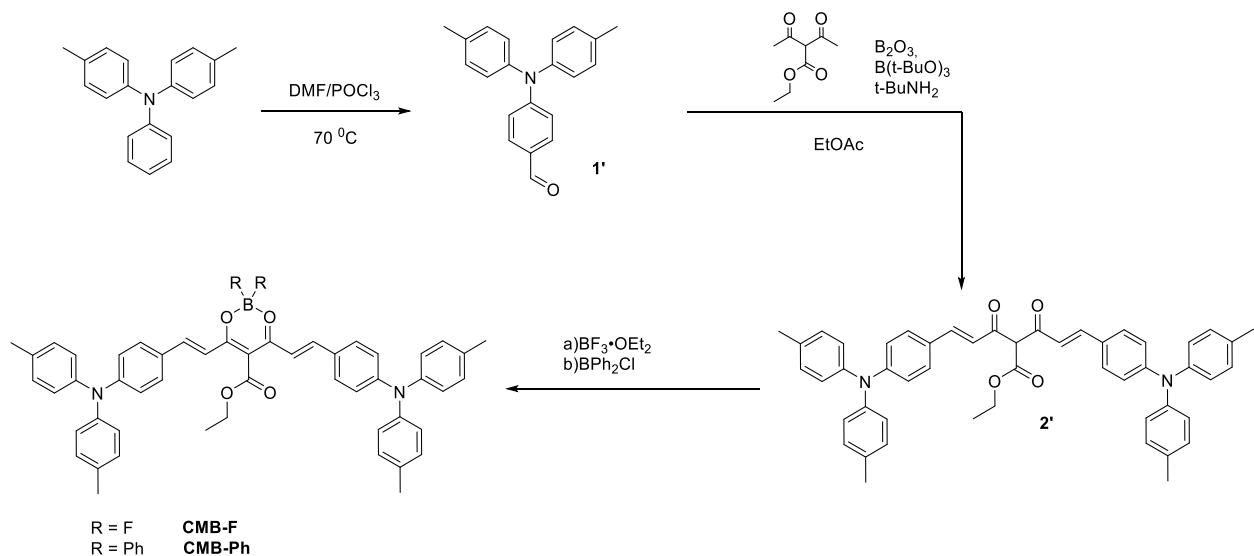


Figure 4.2 Schéma réactionnel de la synthèse du CMB-F et CMB-Ph

4.2 Caractérisation photophysique du CMB-F et CMB-Ph

Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des deux molécules dans le DCM sont présentés en Figure 4.3 et montrent une émission dans le NIR pour les deux composés. Le CMB-F a une émission centrée à 817 nm et le CMB-Ph, une émission à 866 nm. Ici, contrairement au BCPP-Ph les groupements phényles du bore entraînent un effet hypsochrome sur l'émission et l'absorption du CMB-Ph.

Les spectres d'émission ainsi que les rendements quantiques du CMB-F et du CMB-Ph dans différents solvants ont été mesurés (Figure 4.4, Tableau 4.1). Un fort décalage d'émission a été observé en fonction de la polarité du solvant. Des émissions de 672 nm (toluène) à 823 nm (acétonitrile) pour le CMB-F et de 652 nm (toluène) à 820 nm (acétonitrile) pour le CMB-Ph ont été obtenues, ce qui témoigne d'un important solvatochromisme positif. De plus, on observe que la bande d'émission s'élargit dans des solvants polaires. Ce comportement est cohérent avec un état de transfert de charge, fortement stabilisé dans des solvants polaires et typiquement observé dans les systèmes TADF.

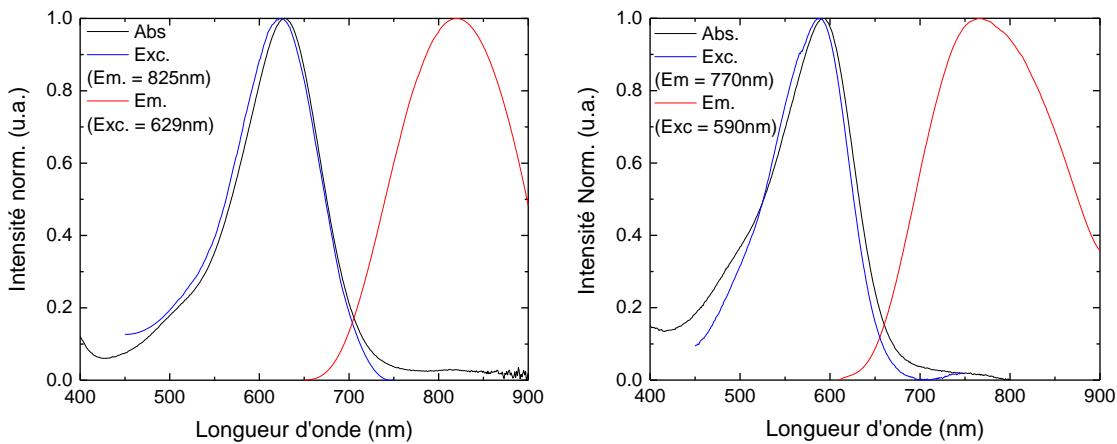


Figure 4.3 Spectres normalisés de l'absorption, l'excitation et l'émission du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite) dans du DCM à 298 K.

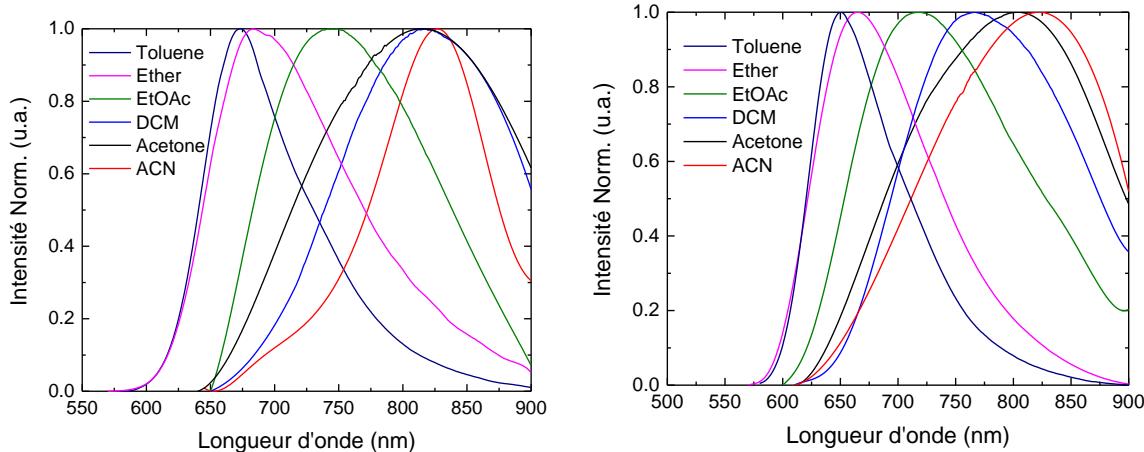


Figure 4.4 Spectres d'émission normalisés du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite) dans différents solvants à 298 K.

Tableau 4.1 Absorption, émission et fluorescence du CMB-F et CMB-Ph dans différents solvants.

Solvant	CMB-F			CMB-Ph		
	λ_{abs}	λ_{em}	Φ_f	λ_{abs}	λ_{em}	Φ_f
ACN	621	823	0 %	589	820	0 %
Acétone	615	820	0.4 %	585	810	0.2 %
DCM	630	817	1.2 %	594	766	2.9 %
EtOAc	603	750	2.2 %	578	720	3.3 %
Éther	593	687	52.1 %	573	661	72.1 %
Toluène	605	672	66.6 %	582	652	81.8 %

Une ATG a ensuite été effectuée afin d'étudier la température de décomposition des deux émetteurs et de déterminer si leur évaporation était possible (Figure 4.5). Le début de la décomposition a été estimé à 160°C, ce qui est trop faible pour utiliser l'évaporation thermique résistive comme méthode de dépôt.

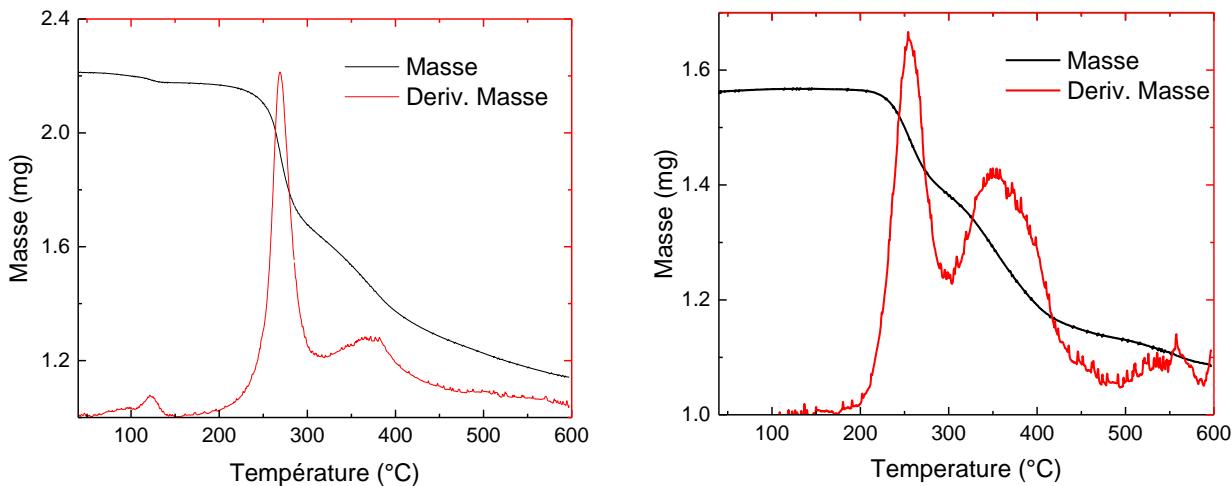


Figure 4.5 TGA du CMB-F (gauche) et CMB-Ph (droite).

Enfin, afin d'évaluer leur potentielle application dans des dispositifs OLED et de déterminer la concentration optimale d'émetteur dans le matériau hôte, des couches minces ont été réalisées par spin-coating. Deux hôtes différents ont été testés afin d'observer l'effet de polarité en couche mince sur le rendement de fluorescence et sur la longueur d'onde d'émission du composé.

Le CBP a été utilisé comme matériau hôte non polaire et le DFcZPO a été utilisé en tant qu'hôte polaire. L'effet de la polarité de l'hôte entraîne un effet batochrome de 30 nm sur l'émission des deux émetteurs accompagné d'une baisse importante de la fluorescence. Les spectres d'émission des émetteurs à différentes concentrations dans ces deux hôtes sont montrés en Figure 4.6 et les résultats sont résumés dans le Tableau 4.2.

Un PLQY de 58% à 727 nm pour une couche mince de CMB-F dopée à 2% dans du CBP et un PLQY de 77% à 700 nm pour une couche mince de CMB-Ph dopée à 6% dans du CBP ont été obtenus.

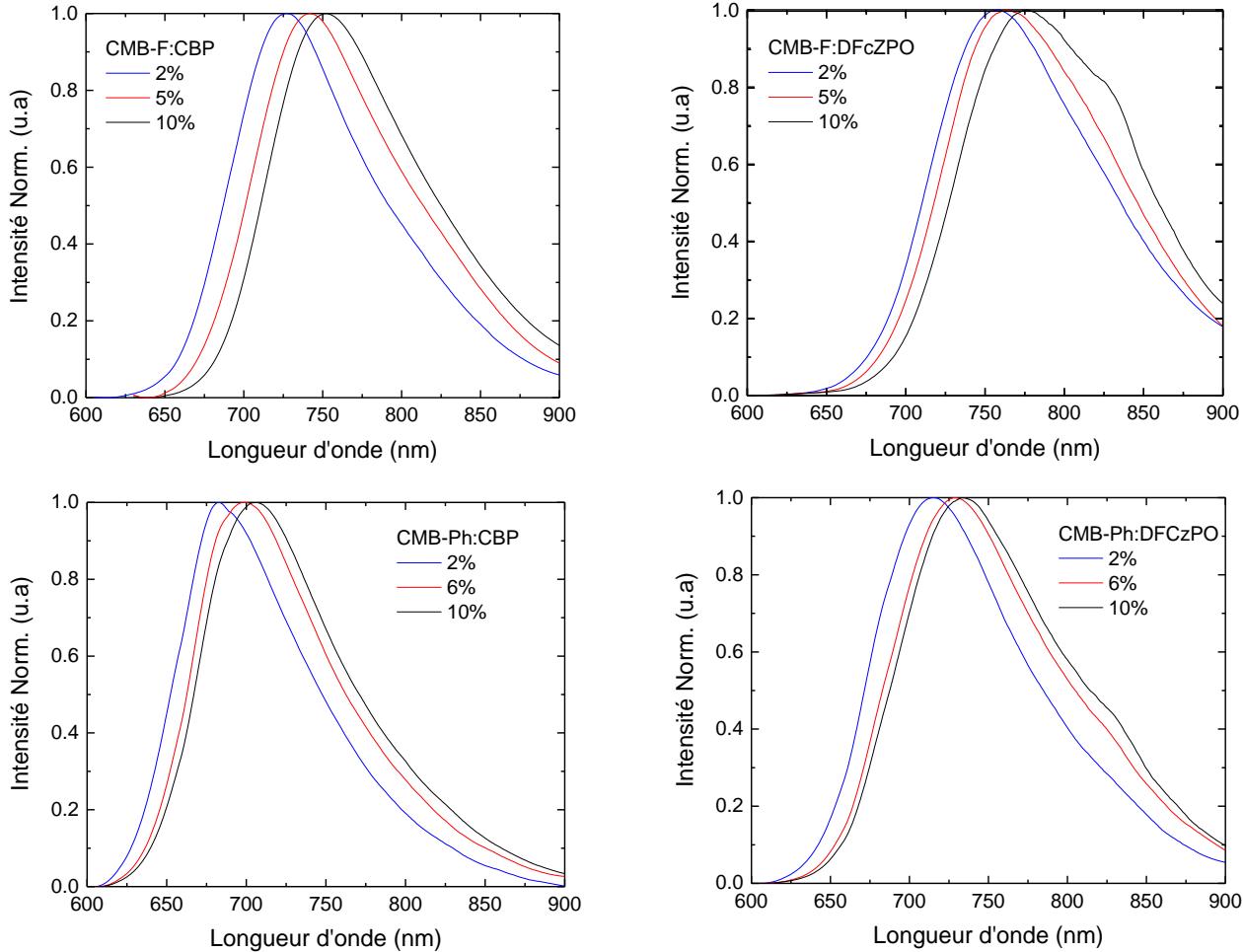


Figure 4.6 Spectres d'émission normalisés des couches minces de CMB-F et CMB-Ph à différentes concentrations dans du CBP ou du DFCzPO.

Tableau 4.2 Longueur d'onde d'émission et PLQY du CMB-F et CMB-Ph pour des couches minces dopés à différentes concentrations dans du CBP (a) ou du DFCzPO (b).

	%CMB	λ_{em} (nm) ^{(a)/(b)}	PLQY ^{(a)/(b)}
CMB-F	1	725/ -	0.25/ -
	2	727/758	0.58/0.25
	5	742/764	0.37/0.16
	10	752/777	0.25/0.13
CMB-Ph	2	683/715	0.74/0.35
	6	700/728	0.77/0.41
	10	706/737	0.54/0.30

La polarité joue donc un grand rôle dans la désactivation de la fluorescence de ces molécules. Le CMB ayant un fort moment dipolaire, une augmentation de sa concentration entraîne également un changement de polarité et par conséquent une diminution de la fluorescence ainsi qu'un décalage vers les hautes longueurs d'onde.

Le CMB-F montre un effet AIE à faible concentration avec une concentration optimale aux alentours de 2% et une fluorescence diminuant à plus haute concentration. Le CMB-Ph montre quant à lui un effet AIE plus marqué comparativement à la molécule de CMB-F puisque sa concentration optimale se situe aux alentours de 6% et son rendement de fluorescence est plus intense. La gêne stérique induite par les groupements phényles pourrait être responsable d'une plus faible désactivation par effet de concentration dans le CMB-Ph puisque l'encombrement induit par ces groupements peut potentiellement limiter les interactions intermoléculaires. De plus, il est possible que les groupements B-Ph₂ réduisent la force de l'accepteur dans la molécule à cause d'effets inductifs différents, ce qui entraîne un plus faible état de transfert de charge et expliquerait le plus grand gap d'émission dans la molécule.

Les molécules CMB synthétisées présentent une structure typique des molécules TADF. Elles sont composées d'une structure D-A-D entraînant un état de transfert de charge, confirmé par les effets de polarité observés sur les molécules et présentent une structure géométrique non-planaire entre les groupements donneur et accepteur. Une rotation de ces derniers est possible et nécessaire au couplage vibronique. Cependant, des études approfondies sur ces molécules, notamment le temps de vie des niveaux excités, sont nécessaires afin de déterminer et conclure quant à la présence et l'efficacité de l'effet TADF dans ces molécules.

Le CMB-F et le CMB-Ph semblent donc être des molécules prometteuses quant à une application en tant qu'émetteur TADF ou pouvant être conjointement utilisées comme une alternative au TPA-DCPP dans nos structures à base de BCPP. De plus, l'utilisation d'un matériau TADF sans utilisation supplémentaire d'émetteur pourrait permettre l'évaporation de deux hôtes différents présentant une bonne conductivité de trous et d'électrons, ce qui entraînerait une plus grande zone de recombinaison limitant la désexcitation non radiative aux interfaces par des interactions exciton-polaron ou exciton-exciton.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Différents types d'émetteur NIR ont été synthétisés afin de créer des dispositifs OLEDs efficaces. Tout d'abord, un émetteur à base de cyanine pyrrolopyrrole complexée par du difluorure de bore (BCPP-F₁) a permis d'obtenir une émission centrée à 770 nm dans le THF avec un rendement quantique de 48%. Cette molécule présentait cependant une désactivation de la fluorescence à faible concentration ce qui limitait son application dans des dispositifs OLEDs. En ajoutant judicieusement des groupements alkyles ramifiés sur la molécule, un composé (BCPP-F₂) présentant un rendement quantique de 38% et permettant une réduction du phénomène d'agrégation a pu être obtenu. Une OLED dans laquelle cet émetteur et une molécule TADF (TPA-DCPP) ont été conjointement utilisés, a montré une EQE de 5.3% à 790 nm.

Par la suite, les groupements de type BF₂ de l'émetteur ont été remplacés par des groupements BPh₂. La molécule obtenue (BCPP-Ph) a montré un fort effet batochrome avec une émission à 835 nm et un rendement quantique de 31%. Cette molécule a cependant perdu en stabilité thermique, ce qui a empêché son évaporation thermique. Une OLED a alors été fabriqué par spin-coating et une EQE de 1.7% dont 1% provenant uniquement du BCPP-Ph avec une émission à 835 nm a été obtenue. Une optimisation de la OLED comme un meilleur alignement des niveaux énergétique ou l'inclusion de matériaux présentant une bonne mobilité d'électrons et de trous dans la couche émissive permettrait une meilleure balance de charges et une meilleure EQE. De plus, le choix et la concentration de chaque composé dans la couche émettrice doivent être optimisés afin de permettre un transfert efficace entre le TADF et l'émetteur. Cependant, cela est limité par la faible disponibilité de molécules TADF NIR.

Des émetteurs dérivés de curcuminoïde (CMB-F et CMB-Ph) présentant une structure typique des molécules TADF et émettant dans le proche infrarouge ont également été synthétisés. Le fort effet solvatochromique de ces molécules a montré l'existence d'un état de transfert de charge, nécessaire dans le processus menant au TADF. Des couches minces de concentration et d'environnement polaire différents ont ensuite permis de déterminer le type d'hôte le plus adapté et la concentration optimale pour leur utilisation dans un dispositif OLED. Ces émetteurs sont très sensibles aux effets de polarité puisqu'un environnement polaire décale l'émission vers les hautes longueurs d'onde et réduit fortement la fluorescence. De plus, ces molécules présentant un grand moment dipolaire, un

effet similaire est observé lors de l'augmentation de la concentration. Ainsi, le choix d'un hôte polaire ou d'une plus grande concentration d'émetteur entraînera un dispositif moins efficace mais avec une émission décalée vers les hautes longueurs d'onde. Par ailleurs, le dérivé CMB-Ph diffère du CMB-F par sa fluorescence plus forte, par une désactivation de fluorescence à plus haute concentration et par un décalage d'émission vers les plus basses longueurs d'onde. Cette différence suggère que le groupement B-Ph₂ permet de réduire les interactions intermoléculaires par un effet stérique et que celui-ci diminue le caractère attracteur du groupement central.

Des études supplémentaires sont maintenant nécessaires afin de rendre compte d'un potentiel effet TADF dans ces molécules et d'évaluer son efficacité. Elles pourraient ainsi être utilisées en tant que molécules TADF pour les émetteurs BCPP permettant une optimisation plus poussée du dispositif et un choix différent de molécules hôte et TADF. Egalelement, de meilleures performances pourraient être obtenues si les composés étaient plus stables thermiquement et si des dispositifs pouvaient être créés par évaporation thermique. Pour cela, une nouvelle molécule à base de BCPP serait synthétisée en remplaçant les chaînes éthylhexyles par des groupements terbutyles afin d'augmenter la stabilité thermique. La gêne stérique serait alors assurée par les groupements BPh₂ et des OLEDs potentiellement plus performantes pourraient être fabriquées.

RÉFÉRENCES

- [1] A. U. Acuña and F. Amat-Guerri, “Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes,” 2007, p. 4.
- [2] G. G. Stokes, “On the change of refrangibility of light,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, p. 463, 1852.
- [3] H.-J. Round, “A note on carborundum,” *Electr. World*, vol. 49, p. 309, 1907.
- [4] E. F. Fred Shuber, “History of SiC light-emitting diodes,” in *Light-Emitting Diodes*, 2018, p. 1.
- [5] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, “Sur un nouveau mode d’émission lumineuse chez certains composés organiques,” *J. Chim. Phys.*, pp. 64–68, 1953.
- [6] M. Koden, “History of OLEDs,” *OLED Displays and Lighting*. pp. 1–11, 2017.
- [7] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, p. 913, 1987.
- [8] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*. p. 911, 2004.
- [9] T. Tsujimura, “OLED Display Structure,” in *OLED Displays*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 5–35.
- [10] D. Y. Kim, T. H. Lai, J. W. Lee, J. R. Manders, and F. So, “Multi-spectral imaging with infrared sensitive organic light emitting diode,” *Sci. Rep.*, 2014.
- [11] Q. Gang *et al.*, “Synthesis and application of thiadiazoloquinoxaline-containing chromophores as dopants for efficient near-infrared organic light-emitting diodes,” *J. Phys. Chem. C*, pp. 1589–1595, 2009.
- [12] A. H. Bonardi *et al.*, “High Performance Near-Infrared (NIR) Photoinitiating Systems Operating under Low Light Intensity and in the Presence of Oxygen,” *Macromolecules*, pp. 1314–1324, 2018.
- [13] P. W. Atkins and J. De Paula, “La structure moléculaire,” in *Chimie Physique 3e ed.*, 2008, pp. 363–378.

- [14] P. Scudder, *Electron Flow in Organic Chemistry: A Decision-Based Guide to Organic Mechanisms, 2nd Edition.* 2013.
- [15] D. P. Craig and T. Thirunamachandran, “Radiation–Molecule Interactions in Chemical Physics,” vol. 16, P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1982, pp. 97–160.
- [16] B. Wardle, “Principles and Applications of Photochemistry,” 2009, p. 51.
- [17] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles.* 2011.
- [18] H. Nishikawa, “Chapter 3 - Structures and properties of amorphous silicon dioxide—Issues on the reliability and novel applications,” H. S. B. T.-S.-B. M. and D. Nalwa, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, pp. 93–122.
- [19] M. A. Omary and H. H. Patterson, “Luminescence, Theory,” J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. B. T.-E. of S. and S. (Third E. Koppenaal, Eds. Oxford: Academic Press, 2017, pp. 636–653.
- [20] P. W. Atkins and J. De Paula, “Molecular spectroscopy : Electronic transitions,” in *Physical chemistry*, Oxford; New York: Oxford University Press, 2006, pp. 492–494.
- [21] B. M. Ham and A. MaHam, “Fluorescence and Phosphorescence Theory,” in *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician’s Toolkit*, 2015, p. 240.
- [22] J. R. Lakowicz, “Introduction to Fluorescence,” in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, pp. 1–26.
- [23] S. G. Schulman, “Photophysical processes in molecules in solution,” in *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, vol. 59, S. G. SCHULMAN, Ed. Pergamon, 1977, pp. 45–133.
- [24] M. Arik, N. Çelebi, and Y. Onganer, “Fluorescence quenching of fluorescein with molecular oxygen in solution,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, pp. 105–111, 2005.
- [25] A. Moliton, “Electronique et optoélectronique organiques,” in *Photophysique et processus optiques dans les milieux conjugués*, 2011, pp. 206–210.
- [26] S. Schols, “Introduction,” in *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices*, 2011, p. 25.

- [27] J. R. Lakowicz, “Mechanisms and Dynamics of Fluorescence Quenching,” in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, pp. 331–351.
- [28] J. B. Birks, “Photophysics of aromatic molecules,” *Wiley-Interscience*, p. 420, 1970.
- [29] N. J. Hestand and F. C. Spano, “Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer,” *Chemical Reviews*. pp. 7069–7163, 2018.
- [30] M. Bayda, F. Dumoulin, G. L. Hug, J. Koput, R. Gorniak, and A. Wojcik, “Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn(II) phthalocyanine,” *Dalt. Trans.*, pp. 1914–1926, 2017.
- [31] J. Luo *et al.*, “Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole,” *Chem. Commun.*, pp. 1740–1741, 2001.
- [32] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission,” *Chem. Soc. Rev.*, pp. 5361–5388, 2011.
- [33] B. Z. Tang and A. Qin, “Aggregation-Induced Emission Materials: the Art of Conjugation and Rotation,” in *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals*, 2013, pp. 127–151.
- [34] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, and U. Resch-Genger, “Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples,” *Nat. Protoc.*, pp. 1535–1550, 2013.
- [35] K. Rurack, “Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards,” in *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I*, 2008, pp. 101–145.
- [36] J. P. Dakin and R. Brown, “Principles of integrating sphere,” in *Handbook of Optoelectronics: Concepts, Devices, and Techniques (Volume One)*, p. 273.
- [37] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, and M. E. Thompson, “Measuring the efficiency of organic light-emitting devices,” *Adv. Mater.*, pp. 1043–1048, 2003.
- [38] Y. Kawamura, H. Sasabe, and C. Adachi, “Simple accurate system for measuring absolute photoluminescence quantum efficiency in organic solid-state thin films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, no. 43, pp. 7729–7730, 2004.

- [39] A. Monkman, “Photophysics of thermally activated delayed fluorescence,” in *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, 2018.
- [40] M. Y. Wong and E. Zysman-Colman, “Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 22, p. 1605444, Jun. 2017.
- [41] X.-K. Chen, S.-F. Zhang, J.-X. Fan, and A.-M. Ren, “Nature of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Light-Emitting Diode Emitters: Nonadiabatic Effect between Excited States,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 18, pp. 9728–9733, May 2015.
- [42] Q. Zhang *et al.*, “Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 14706–14709, 2012.
- [43] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, and A. P. Monkman, “Revealing the spin-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence,” *Nat. Commun.*, p. 13680, 2016.
- [44] T. J. Penfold and J. Gibson, “The Role of Vibronic Coupling for Intersystem Crossing and Reverse Intersystem Crossing Rates in TADF Molecules,” *Highly Efficient OLEDs*. pp. 297–330, 29-Oct-2018.
- [45] J. Gibson and T. J. Penfold, “Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 8428–8434, 2017.
- [46] G. E. Jabbour *et al.*, “Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 13, pp. 1762–1764, Sep. 1997.
- [47] C. J. Brabec, “Semiconductor Aspects of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells BT - Organic Photovoltaics: Concepts and Realization,” C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N. S. Sariciftci, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 159–248.
- [48] G. Rajan *et al.*, “Study of injection and transport properties of metal/organic interface using HAT-CN molecules as hole injection layer,” *Vacuum*, pp. 530–536, 2017.
- [49] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, “Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies,” *Polym. Int.*, pp. 572–582, 2006.

- [50] J. W. Han *et al.*, “Enhanced outcoupling in down-conversion white organic light-emitting diodes using imprinted microlens array films with breath figure patterns,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, pp. 35–41, 2019.
- [51] J. Wang, W. Li, and C. Wang, “Improving light outcoupling efficiency for OLEDs with microlens array fabricated on transparent substrate,” *J. Nanomater.*, 2014.
- [52] B. J. Scholz, J. Frischeisen, A. Jaeger, D. S. Setz, T. C. g. Reusch, and W. Brütting, “Extraction of surface plasmons in organic light-emitting diodes via high-index coupling,” *Opt. Express*, pp. A205–A212, 2012.
- [53] A. E. F. Taylor, *Illumination Fundamentals*. 2000.
- [54] R. Coehoorn, P. A. Bobbert, and H. Van Eersel, “Förster-type triplet-polaron quenching in disordered organic semiconductors,” *Phys. Rev. B*, pp. 1–11, 2017.
- [55] A. Köhler and H. Bässler, “Electronic and Optical Processes of Organic Semiconductors,” in *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, 2015, pp. 287–290.
- [56] C. Ganzorig and M. Fujihira, “A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices,” *Appl. Phys. Lett.*, pp. 3137–3139, 2002.
- [57] S. Forget and S. Chénais, “Intermolecular Phenomena : Quenching and Energy Transfer,” in *Organic Solid-State Lasers*, 2013, pp. 48–56.
- [58] C. Li, L. Duan, D. Zhang, and Y. Qiu, “Thermally Activated Delayed Fluorescence Sensitized Phosphorescence: A Strategy to Break the Trade-Off between Efficiency and Efficiency Roll-Off,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 15154–15159, 2015.
- [59] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device,” *J. Appl. Phys.*, pp. 5048–5051, 2001.
- [60] D. R. Lee *et al.*, “Above 30% external quantum efficiency in green delayed fluorescent organic light-emitting diodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 9625–9629, 2015.
- [61] S. Hirata *et al.*, “Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence,” *Nat. Mater.*, pp. 330–336, 2015.

- [62] W. Zeng *et al.*, “Achieving Nearly 30% External Quantum Efficiency for Orange–Red Organic Light Emitting Diodes by Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Composed of 1,8-Naphthalimide-Acridine Hybrids,” *Adv. Mater.*, 2018.
- [63] I. S. Park, K. Matsuo, N. Aizawa, and T. Yasuda, “High-Performance Dibenzoheteraborin-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Molecular Architectonics for Concurrently Achieving Narrowband Emission and Efficient Triplet–Singlet Spin Conversion,” *Adv. Funct. Mater.*, 2018.
- [64] J. H. Kim, J. H. Yun, and J. Y. Lee, “Recent Progress of Highly Efficient Red and Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters,” *Advanced Optical Materials*. 2018.
- [65] R. Englman and J. Jortner, “The energy gap law for radiationless transitions in large molecules,” *Mol. Phys.*, pp. 145–164, 1970.
- [66] G. M. Fischer, M. Isomaki-Krondahl, I. Gottker-Schnetmann, E. Daltrozzo, and A. Zumbusch, “Pyrrolopyrrole cyanine dyes: A new class of near-Infrared dyes and fluorophores,” *Chem. - A Eur. J.*, pp. 4857 – 4864, 2009.
- [67] S. Wiktorowski, G. M. Fischer, M. J. Winterhalder, E. Daltrozzo, and A. Zumbusch, “Photophysics of aminophenyl substituted pyrrolopyrrole cyanines,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 2921–2928, 2012.
- [68] M. Zhou *et al.*, “Click reaction-mediated functionalization of near-infrared pyrrolopyrrole cyanine dyes for biological imaging applications,” *RSC Adv.*, pp. 6756–6758, 2013.
- [69] P. Zhang, R. M. Kriegel, and J. W. Frost, “B-O-B Catalyzed Cycloadditions of Acrylic Acids,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, pp. 6991–6995, 2016.
- [70] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreux, and R. R. Chance, “Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, p. 6555, 1983.
- [71] L. Leonat, G. Sbârcea, and I. V. Brañzoi, “Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, pp. 112–118, 2013.

- [72] V. Murugesan, R. De Bettignies, R. Mercier, S. Guillerez, and L. Perrin, “Synthesis and characterizations of benzotriazole based donor-acceptor copolymers for organic photovoltaic applications,” *Synth. Met.*, pp. 1037–1045, 2012.
- [73] J. Brodeur, “Stratégies pour la conception de diodes électroluminescentes organiques hautement efficaces,” Polytechnique Montréal, 2018.
- [74] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, and Y. Wang, “Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, pp. 13068–13072, 2015.
- [75] H. Zhang *et al.*, “Synthesis, Physical Properties, and Photocurrent Behavior of Strongly Emissive Boron-Chelate Heterochrysene Derivatives,” *Asian J. Org. Chem.*, pp. 1168 – 1172, 2014.
- [76] G. Qian and Z. Y. Wang, “Near-infrared organic compounds and emerging applications,” *Chemistry - An Asian Journal.* pp. 1006–1029, 2010.
- [77] L. G. S. Brooker and F. L. White, “Steric hindrance to planarity in dye molecules.,” *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 325–351, Oct. 1947.
- [78] D. H. Kim *et al.*, “High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter,” *Nat. Photonics*, pp. 98–104, 2018.

ANNEXE A PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

Les produits ont été purifiés par chromatographie éclair sur gel de silice. Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE III-400. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre PE SCLEX QSTAR. Les spectres de masse à haute résolution ont été obtenus sur un spectromètre Bruker APEX IV.

Synthèse du 2-chlorométhylquinoline [68]:

À une solution de quinaldine (3 g, 20.95 mmol) dans 10 ml de chloroforme, est ajouté de l'acide trichloroisocyanurique (1.33 g, 5.7 mmol) par fractions. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 1 h, l'acide cyanurique est filtré et le solvant est éliminé sous pression réduite. Une purification par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice (acétate d'éthyle: hexanes = 1:10) donne le produit final sous forme d'une huile jaune (2.48 g, 67%).

Synthèse du composé 1 [68]:

Du NaCN (0.35 g, 7.1 mmol) et une trace de NaI (0.006 g, 0.04 mmol) sont ajoutés à une solution de 2-chlorométhylquinoline (1 g, 5.6 mmol) dans 20 mL de DMF. Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2h. Après élimination du solvant, le résidu est extrait entre de l'acétate d'éthyle et de l'H₂O. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Une purification par chromatographie éclair sur colonne de gel de silice donne **4** sous forme d'un solide jaune (0.47 g, 50%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.12 – 8.03 (m, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.78 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.5 Hz, 1H), 7.64 – 7.52 (m, 2H), 4.16 (s, 2H).

ESI: m/z calculée: C₁₁H₈N₂, 168.07, trouvée 169.07 (M+1).

Synthèse du composé 2 [67]:

2a : Du sodium est dissous dans de l'alcool t-amyllique (50 ml) et une quantité catalytique de FeCl₃ est ajouté. La solution est chauffée à 90°C pendant une heure, puis refroidit à 50°C et du 4-(octyloxy)benzonitrile (1.46 g, 6.3 mmol) est ajouté. Le mélange est chauffé à 90°C et du diéthylsuccinate (0.5 g, 2.9 mmol) dans de l'alcool t-amyllique (10 ml) est ajouté sur une période de 2h. Ensuite, la suspension résultante est maintenue à 120°C pendant 3h, puis refroidie à la température ambiante. De l'acide acétique glacial est ajouté lentement jusqu'à un pH de 7.0, puis

du méthanol et de l'eau (1:2, v: v, 100 ml) sont ajoutés, le mélange est chauffé à reflux pendant 2h. Après une filtration à froid et évaporation du solvant. Le produit **2a** est obtenu (0.5 g, 32%) sans purification supplémentaire.

2b : Le 4-(octyloxy)benzonitrile est remplacé par du 4-((2-ethylhexyl)oxy)benzonitrile pour obtenir 2b (0.65 g, yield 41.2%)

Synthèse du composé **3** [67]:

3a: 177 mg (0.33 mmol) de **2a** ou **2b** et 137 mg (0.82 mmol) de **1** sont chauffés à reflux dans 20 ml de toluène anhydre sous azote. 859 mg (5.61 mmol) de trichlorure de phosphoryle est ajouté au mélange. Le solvant et le trichlorure de phosphoryle en excès sont éliminés sous vide, le produit est dissous dans du dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃. Le solvant est à nouveau éliminé sous vide et le produit est traité avec du méthanol dans un bain à ultrasons. Le solide est recueilli par filtration et lavé avec du méthanol jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. **3a** a été obtenu sans purification supplémentaire (176 mg, 64%) et **3b** est purifié par chromatographie sur colonne (184 mg, 67%).

3b RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.82 (dd, *J* = 12.0, 8.7 Hz, 6H), 7.74 – 7.66 (m, 4H), 7.56 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.03 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H).

Synthèse du composé **4** [69] [66]:

Du 2-aminoethyl diphenylborinate (1.27 g, 5.6 mmol) est dissous dans 4 mL d'un mélange MeOH/acétone (1:1, v/v). Après addition de 15 mL d'une solution à 1M de HCl, le mélange est agité à température ambiante pendant 1h. Le mélange est dissous dans de l'acétate d'éthyle et extrait avec de l'eau. Après évaporation du solvant, l'acide diphenylboronique est chauffé à 80°C pendant 2h sous vide et l'anhydride diphenylboronique est obtenu. (746 mg, 76%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ=7.90 (d, *J*=6.8 Hz, 8H), 7.52 (dd, *J*=7.3 Hz, 7.3 Hz, 4H), 7.44 (dd, *J*=7.3 Hz, 7.3 Hz, 8H).

L'anhydride (1g, 2.89 mmol) est ensuite chauffé à 150°C sous azote avec du PCl₅ (602 mg, 2.89 mmol). La température est ensuite augmentée et le POCl₃ est distillé. La distillation fractionnée à 88 °C/0.1 mbar donne le composé 4 (650 mg, 60%).

Synthèse du BCPP-F₁ [66]: Sous azote, 3a ou 3b (150 mg, 0.18 mmol) et de la triéthylamine (0.18 g, 1.8 mmol) sont chauffés à reflux dans du toluène. Du BF₃.Et₂O (0.5 g, 3.6 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé à reflux jusqu'à ce que la réaction soit complète. Le mélange est lavé avec une solution aqueuse saturée de NaHCO₃. Après élimination du solvant, le produit est purifié par chromatographie éclair sur colonne de silice pour obtenir BCPP-F₁ (125 mg, 74%) ou BCPP-F₂ (135 mg, 80%).

BCPP-Ph : Le BF₃.Et₂O est remplacé par du BPh₂Cl (720 mg) pour obtenir BCPP-Ph (122 mg, 58%) (**4**)

BCPP-F₁ RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8.55 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.76 (dd, *J* = 8.8, 3.9 Hz, 8H), 7.73 – 7.66 (m, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.11 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.94 – 1.80 (m, 4H), 1.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 1.34 (dd, *J* = 26.4, 17.4 Hz, 16H), 0.94 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

RMN ¹³C (176 MHz, CDCl₃): δ = 161.3, 155.5, 150.8, 146.3, 141.3, 140.2, 132.6, 132.5, 128.6, 126.8, 126.3, 123.3, 122.7, 122.6, 119.8, 116.4, 113.4, 79.0, 68.0, 53.4, 31.9, 31.6, 29.5, 29.3, 26.1, 22.7, 14.15

ESI: m/z calculée : 940.44, trouvée 941.45 (M+H).

BCPP-F₂ RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.55 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 7H), 7.74 – 7.66 (m, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.00 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.39 (d, *J* = 9.2 Hz, 12H), 1.04 – 0.92 (m, 12H).

RMN ¹³C (176 MHz, CDCl₃): δ = 161.3, 155.5, 150.8, 146.3, 141.3, 140.2, 132.6, 132.5, 128.6, 126.8, 126.3, 123.3, 122.7, 122.6, 119.8, 116.4, 113.4, 79.0, 68.0, 53.4, 31.9, 31.6, 29.5, 29.3, 26.1, 22.7, 22.7, 14.2.

ESI: m/z calculée : 940.44, trouvée 941.45 (M+H).

BCPP-Ph RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.42 – 7.30 (m, 10H), 7.18-6.99 (m, 14H), 6.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 3.97 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.59-1.36 (m, 12H), 1.10 – 0.94 (m, 12H).

ESI: m/z calculée : 1172.61, trouvée 1173.62 (M+H).

Synthèse du composé 1' [78] :

Dans un bain de glace, du POCl_3 (0.86 ml, 5.27 mmol) est ajouté dans 6mL de DMF désoxygénée et sous l'azote puis agitée pendant 30 minutes. Du 4-méthyl-N-phényl-N-(p-tolyl)aniline (1.2 g, 4.39 mmol) en solution dans du DMF (6.0 ml) est ajoutée par portions. Le mélange réactionnel est chauffé à 70°C et agité pendant 6 h. Après élimination du solvant, le produit est purifié par chromatographie éclair sur colonne de silice pour donner **2** (1.26 g, 95%) sous forme de solide jaune.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 9.80 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 6.98 (s, 2H), 2.37 (s, 6H).

Synthèse du composé 2' :

Le dérivé d'acétylacétonate (1 eq) et le B_2O_3 (0.5 eq) est dissous dans 15 ml d'acétate d'éthyle et le mélange est agité à 60°C pendant 30 min. **2** (2 eq) et du n-tributylborane (2 eq) dans 10 ml d'acétate d'éthyle sont ajoutés et le mélange est agité pendant 30 min à 60°C. Une quantité catalytique de butylamine (0.4 eq) est ajoutée à la solution et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Le mélange est refroidi à 60°C et 30 ml d'HCl à 0.4 M sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 30 min. Après refroidissement, le précipité est filtré et séché sous vide.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.78 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.12 (dd, $J = 11.5, 8.4$ Hz, 10H), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.40 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.36 (s, 12H), 1.43 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

Synthèse du CMB-F et CMB-Ph:

Sous azote, **2** est chauffé à reflux dans du DCM. Du $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ou du BPh_2Cl sont ajoutés et le mélange est chauffé à reflux jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Après neutralisation par du Et_3N , le solvant est évaporé sous vide et le produit est purifié par chromatographie éclair (125 mg, rendement 74%).

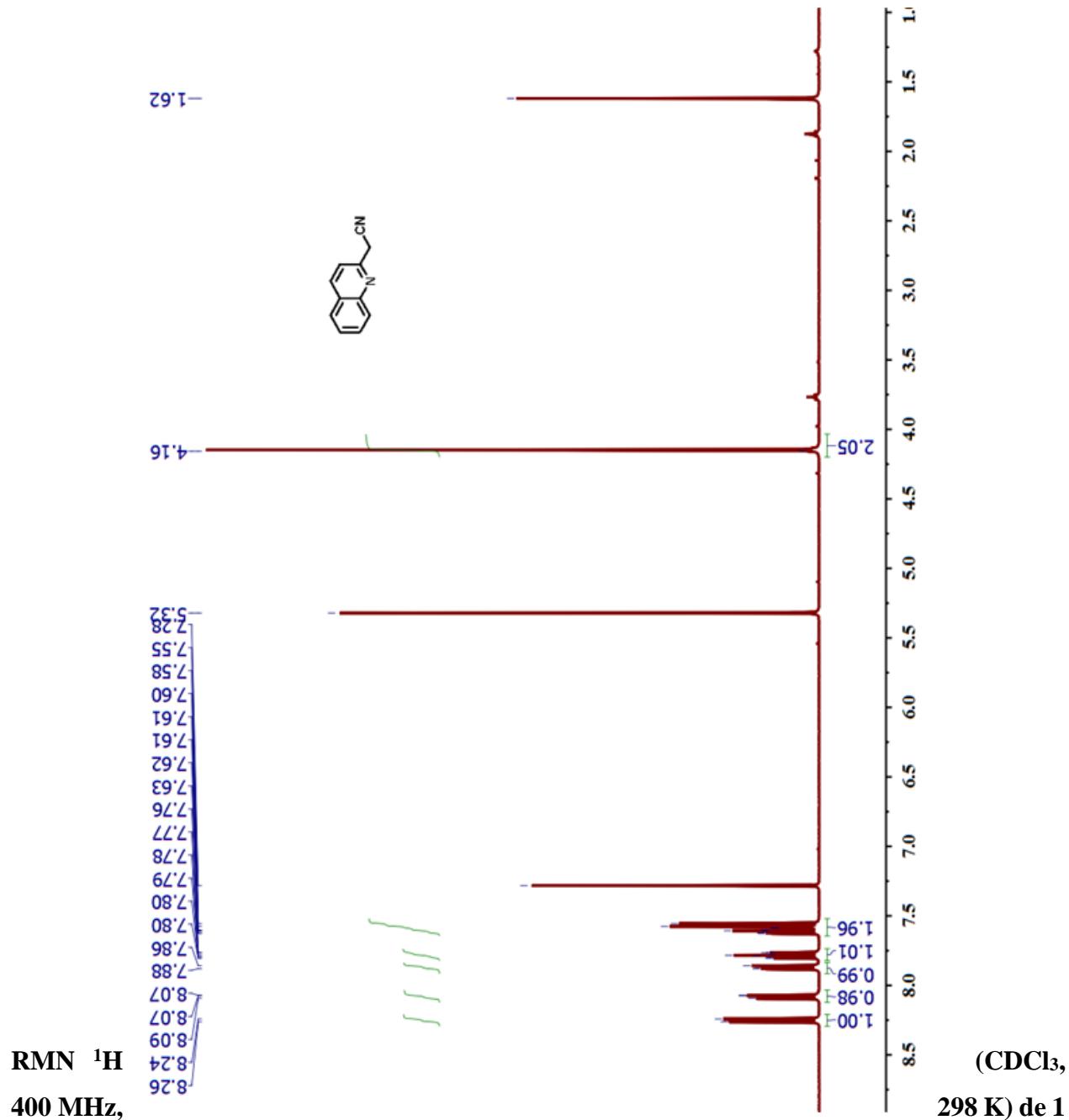
CMB-F: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (d, $J = 15.1$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.16 (t, $J = 7.3$ Hz, 10H), 7.09 (t, $J = 5.3$ Hz, 8H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 4.42 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.37 (s, 12H), 1.43 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

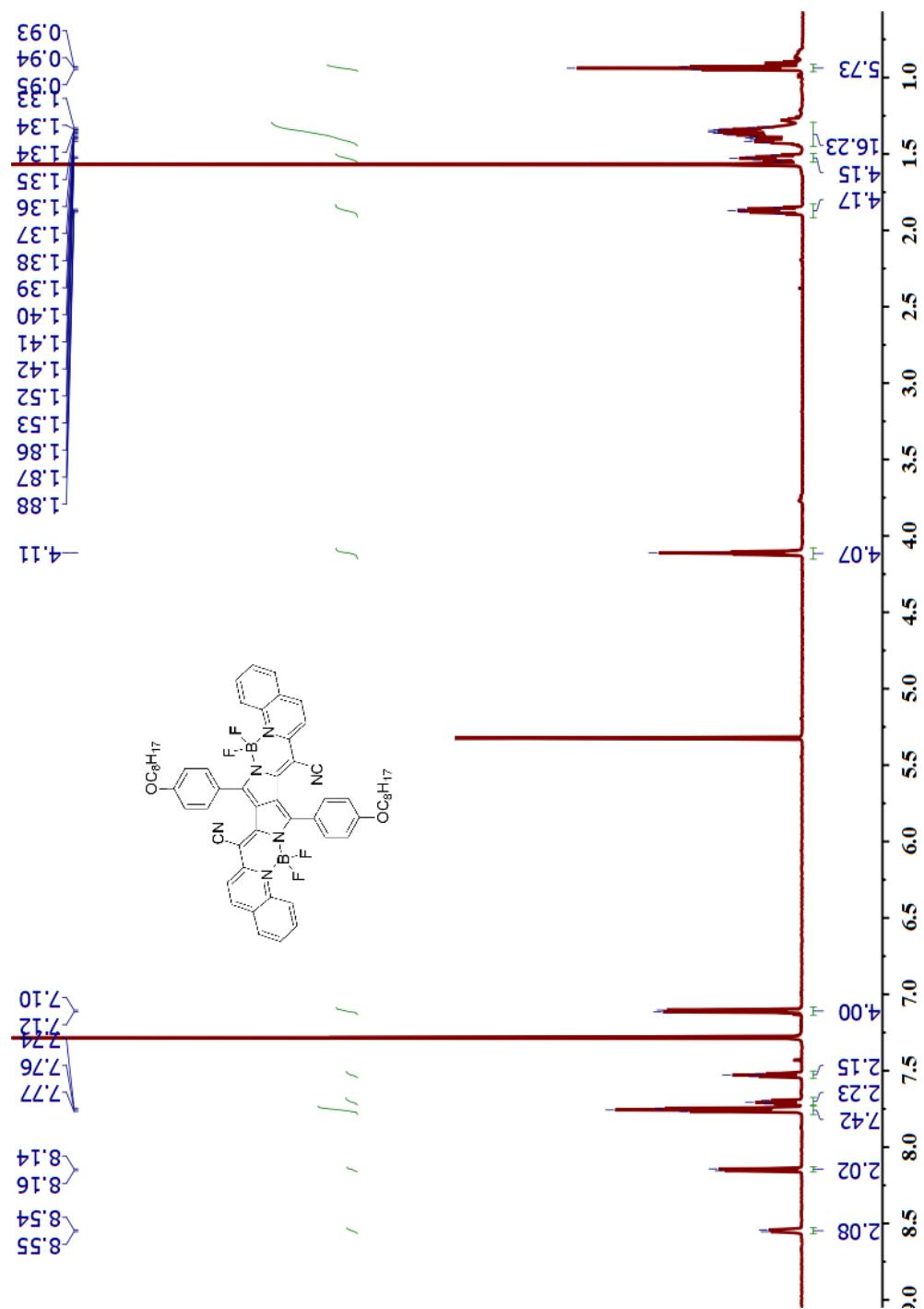
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 178.10, 165.85, 152.07, 148.99, 143.45, 135.00, 131.32, 130.31, 126.23, 126.11, 119.15, 115.01, 108.30, 61.60, 20.97, 14.46.

CMB-Ph: RMN ^1H (700 MHz, CDCl_3) δ 8.12 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.34 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 7.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 4.32 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.37 (s, 12H), 1.38 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

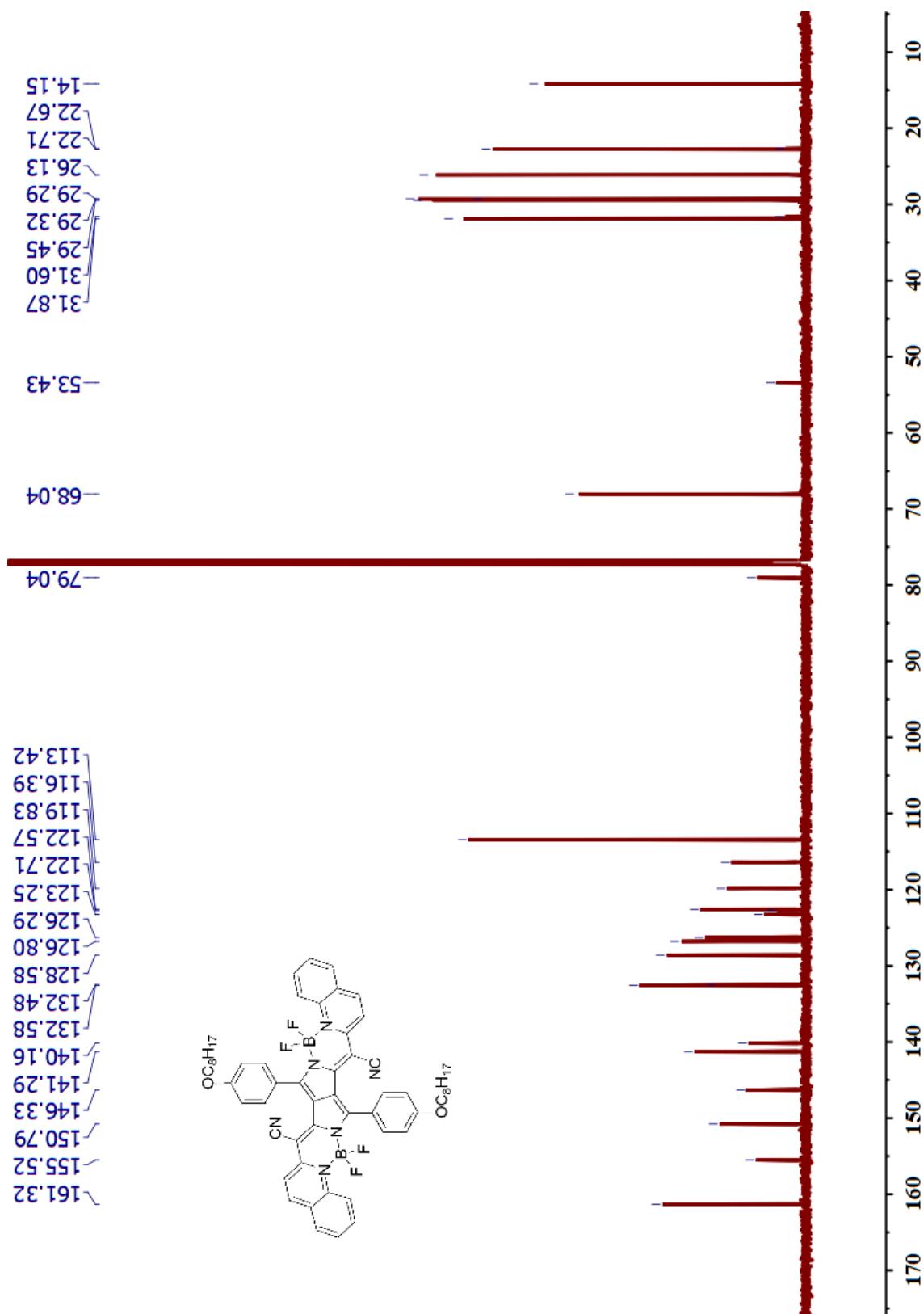
RMN ^{13}C (176 MHz, CDCl_3) δ 179.89, 166.35, 151.39, 146.65, 143.81, 134.55, 131.79, 130.73, 130.24, 127.10, 126.75, 126.33, 126.01, 119.66, 117.35, 109.19, 61.01, 20.96, 14.50.

ANNEXE B SPECTROSCOPIE RMN ET DE MASSE DES COMPOSÉS FINAUX

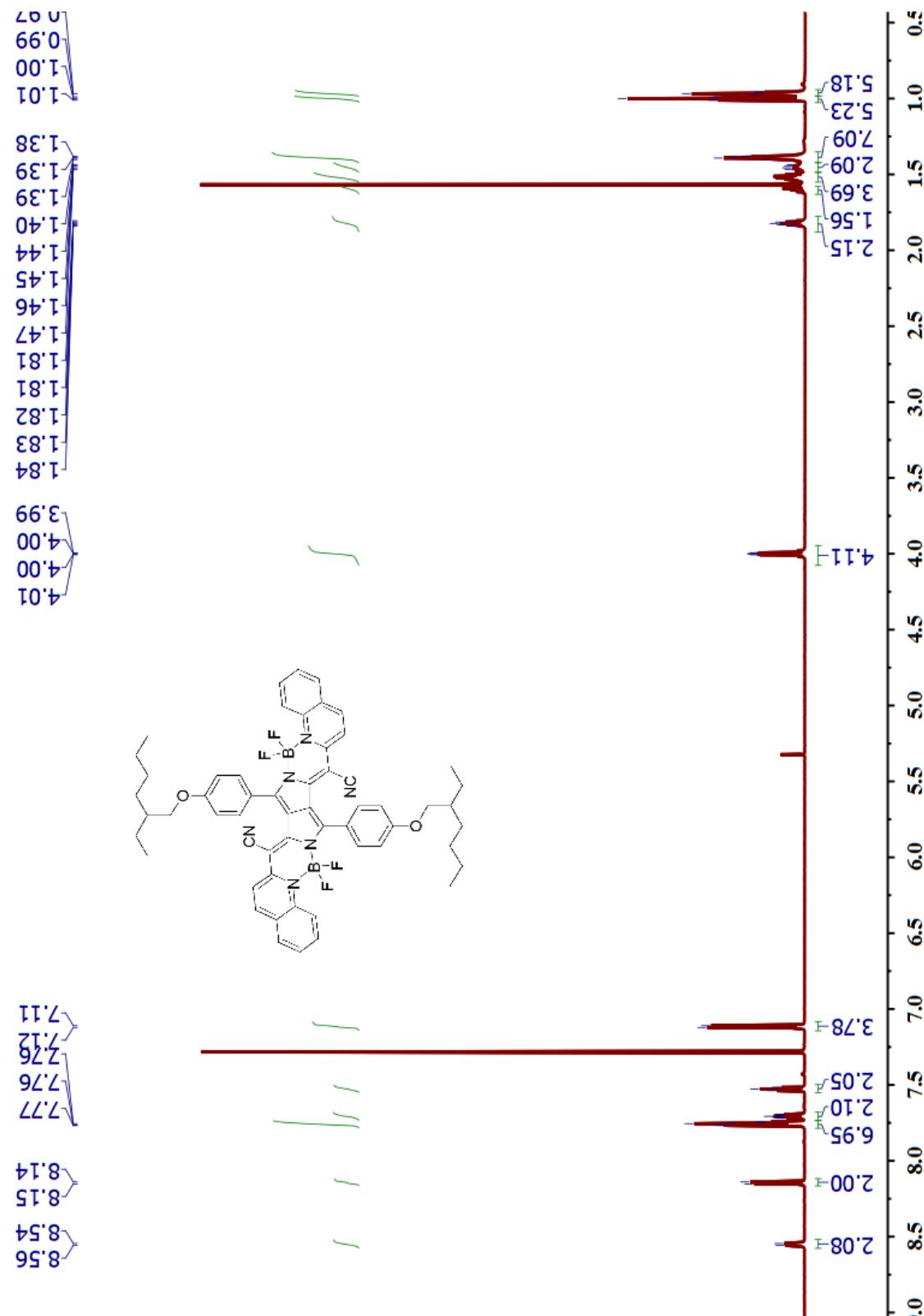




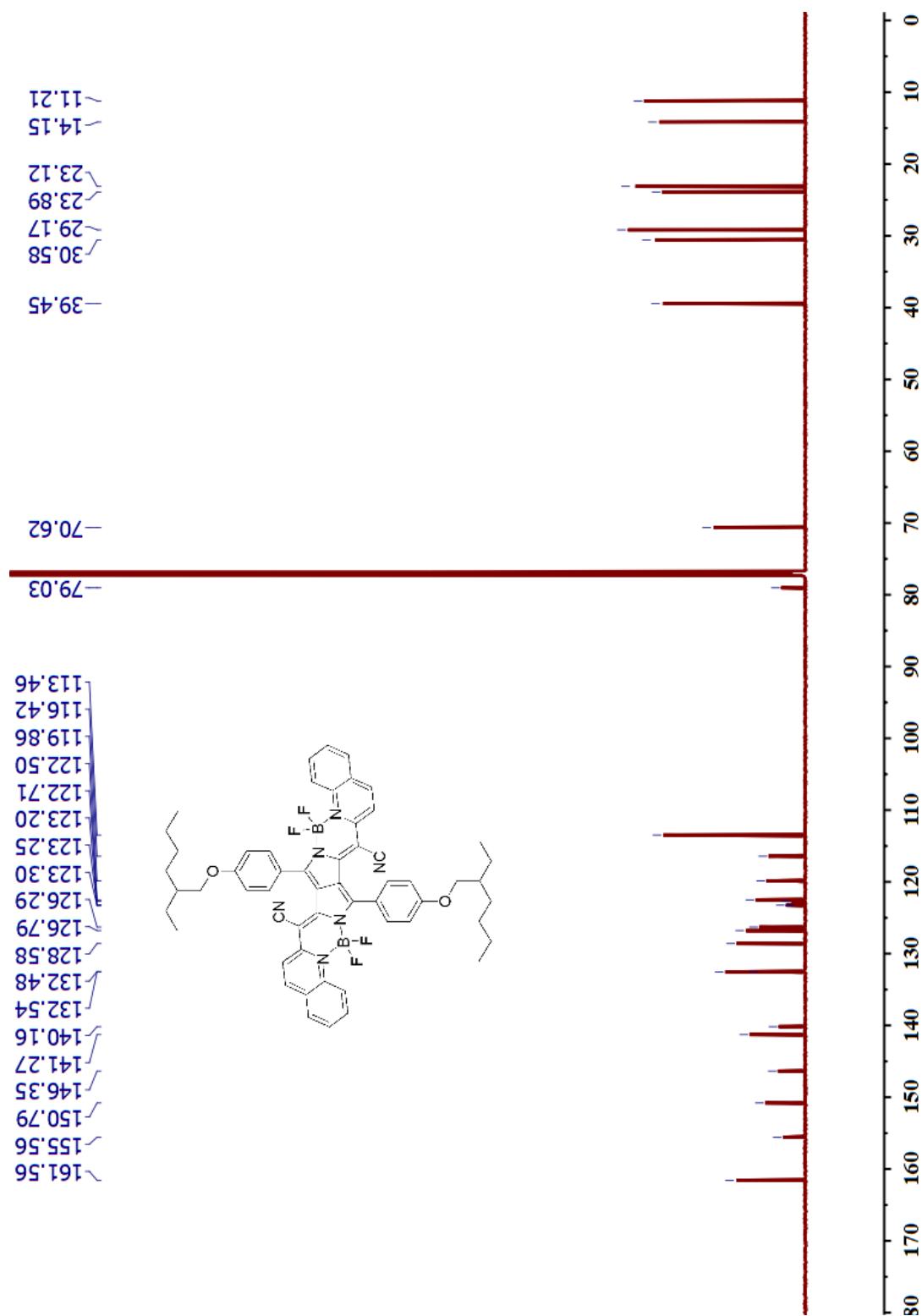
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, 298 K) du BCPP-F₁



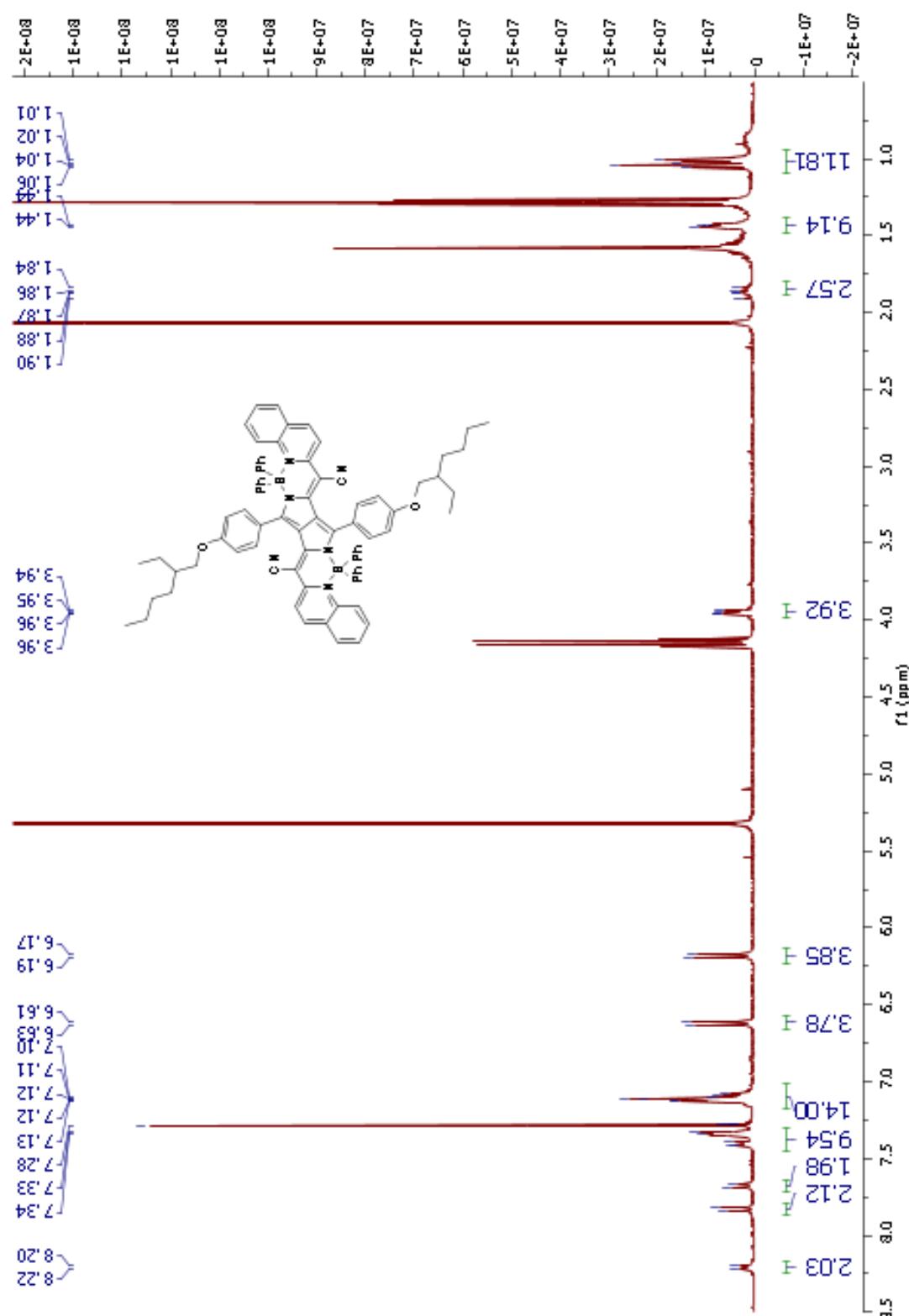
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 176 MHz, 298 K) du BCPP-F₁



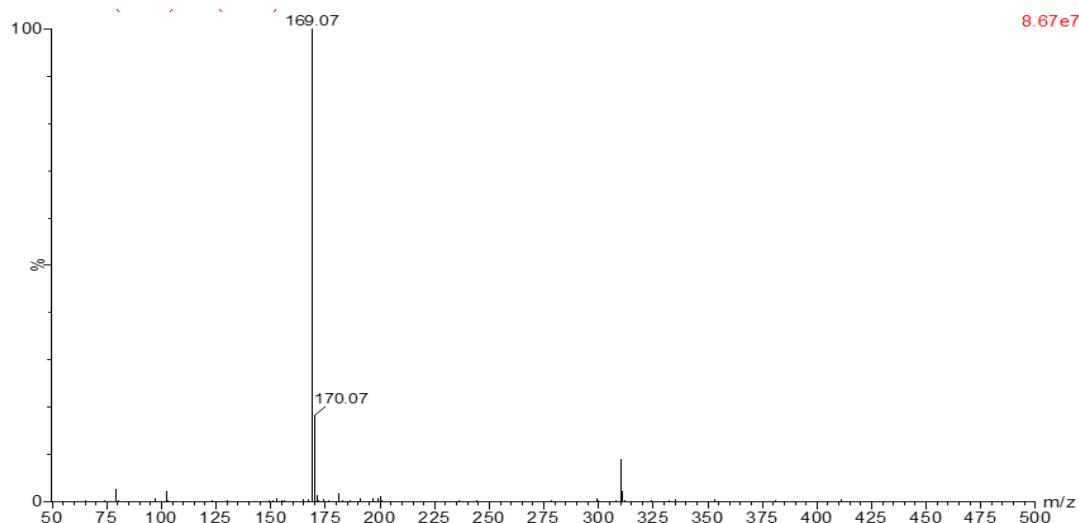
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) du BCPP-F₂



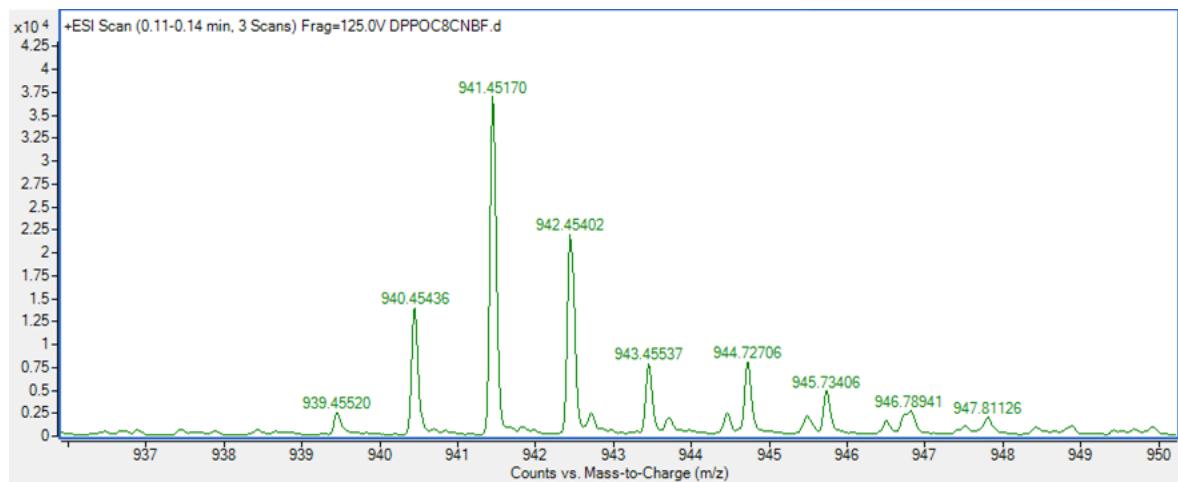
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 176 MHz, 298 K) du BCPP-F₂



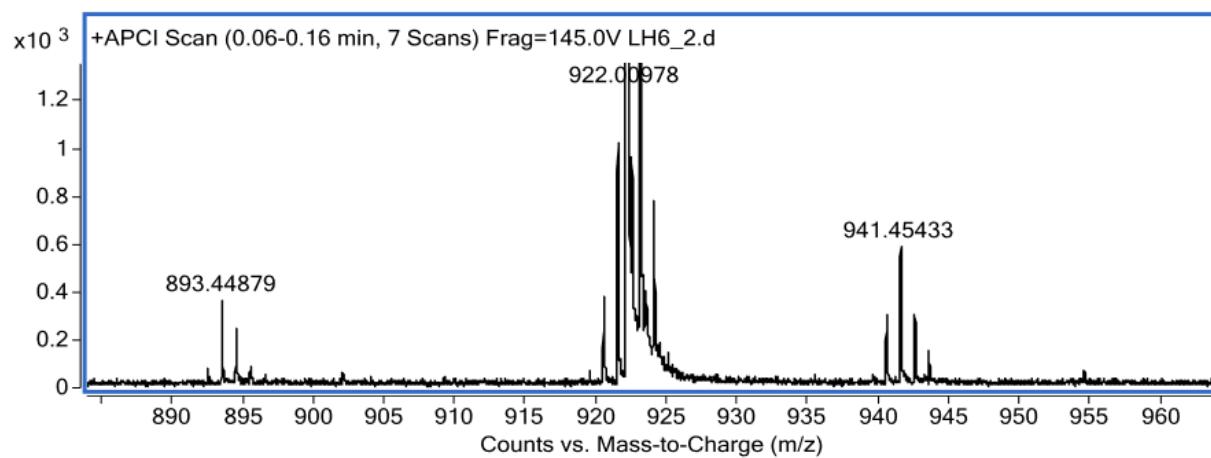
RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, 298K) du BCPP-Ph



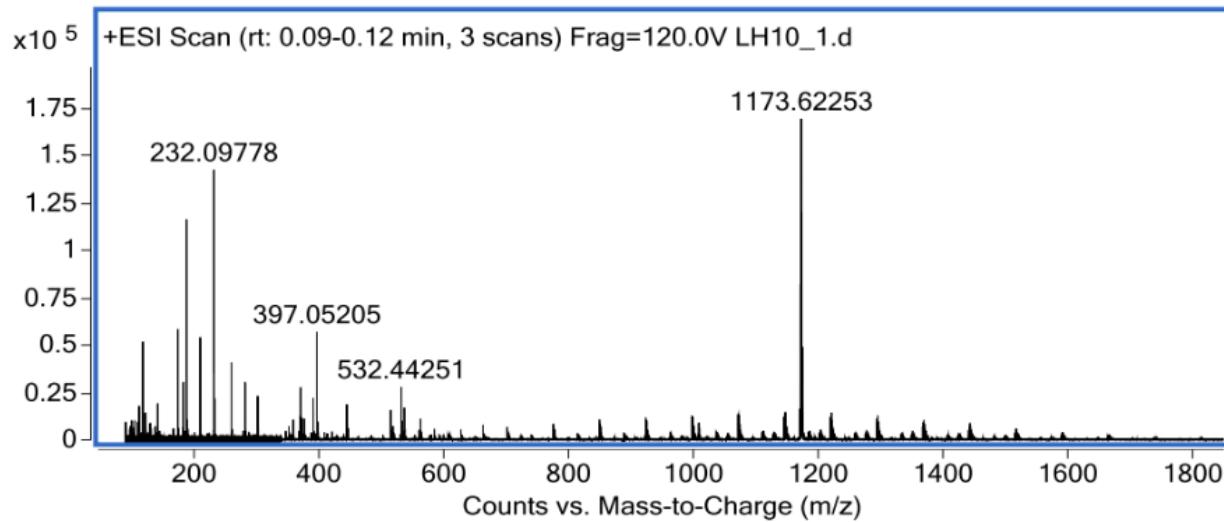
Spectre de masse de 1



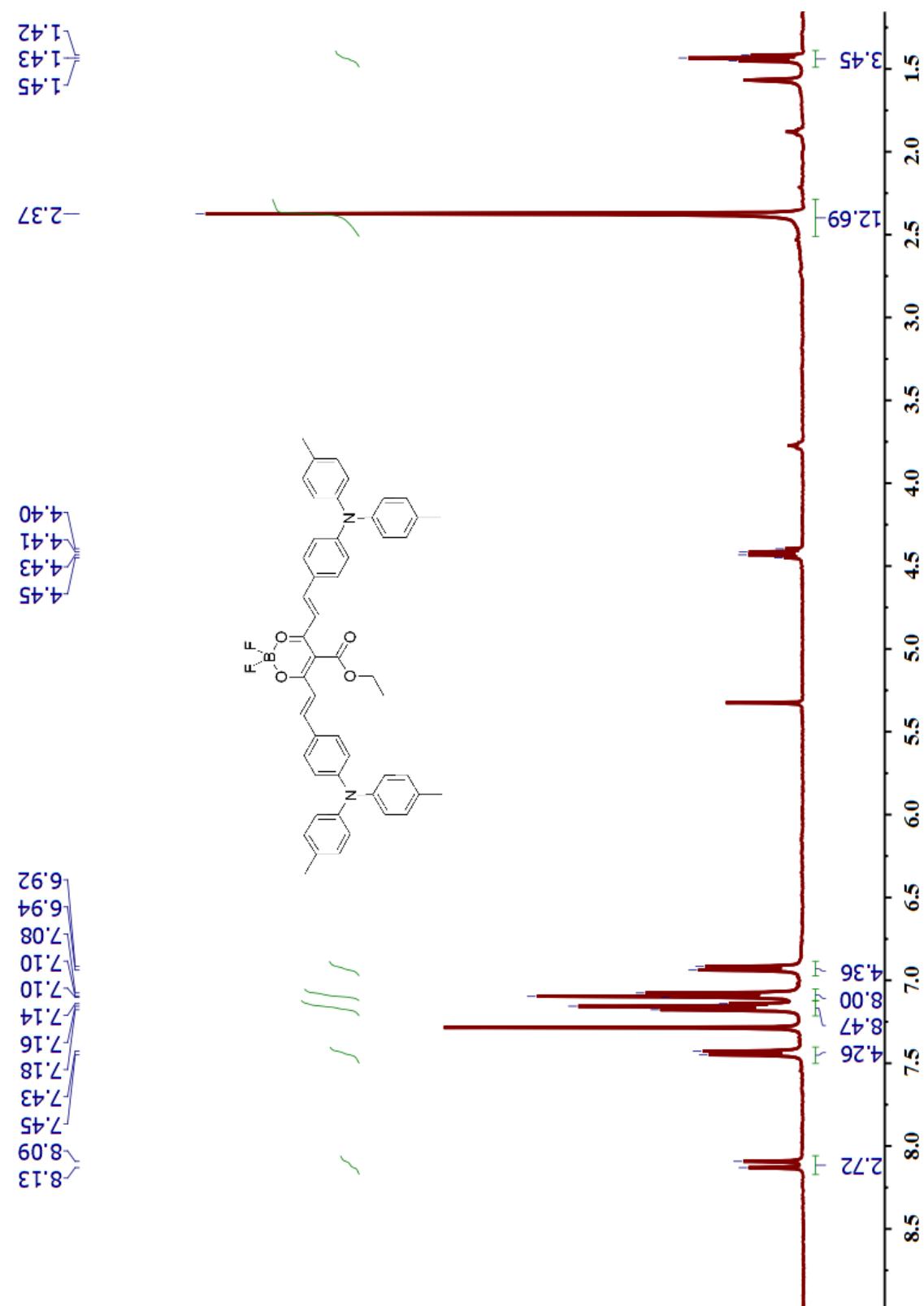
Spectre de masse du BCPP-F₁

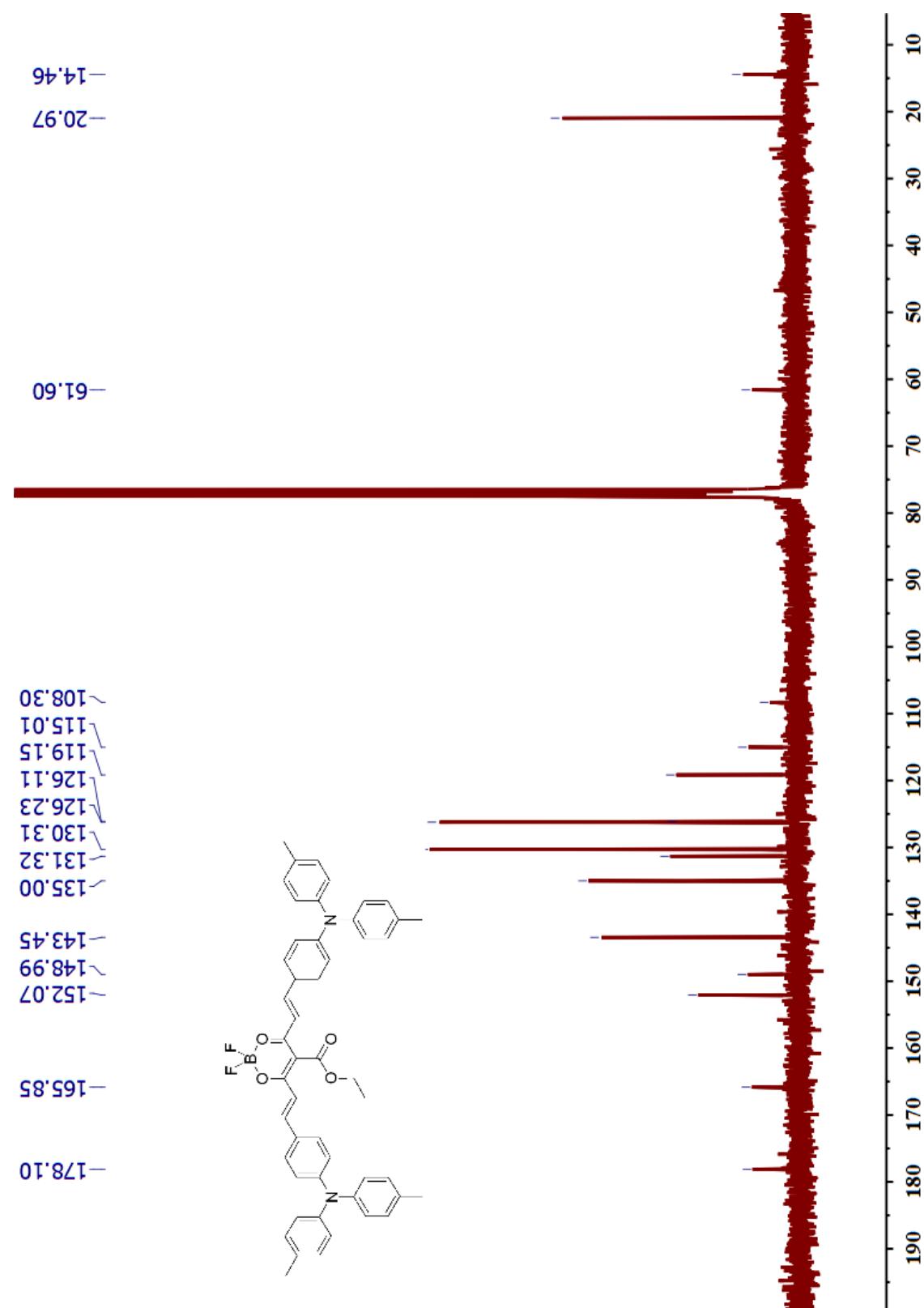


Spectre de masse du BCPP-F₂

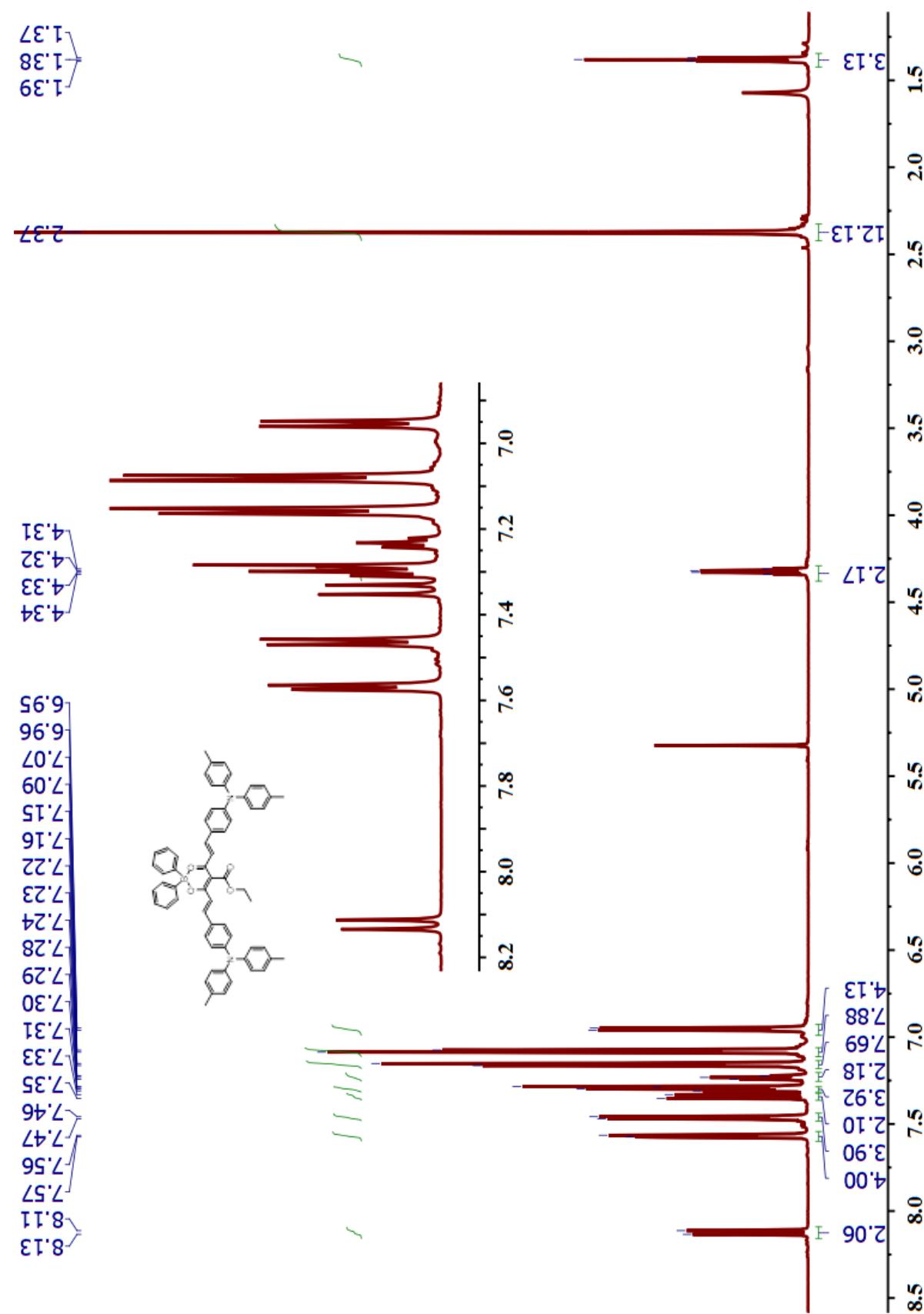


Spectre de masse du BCPP-Ph

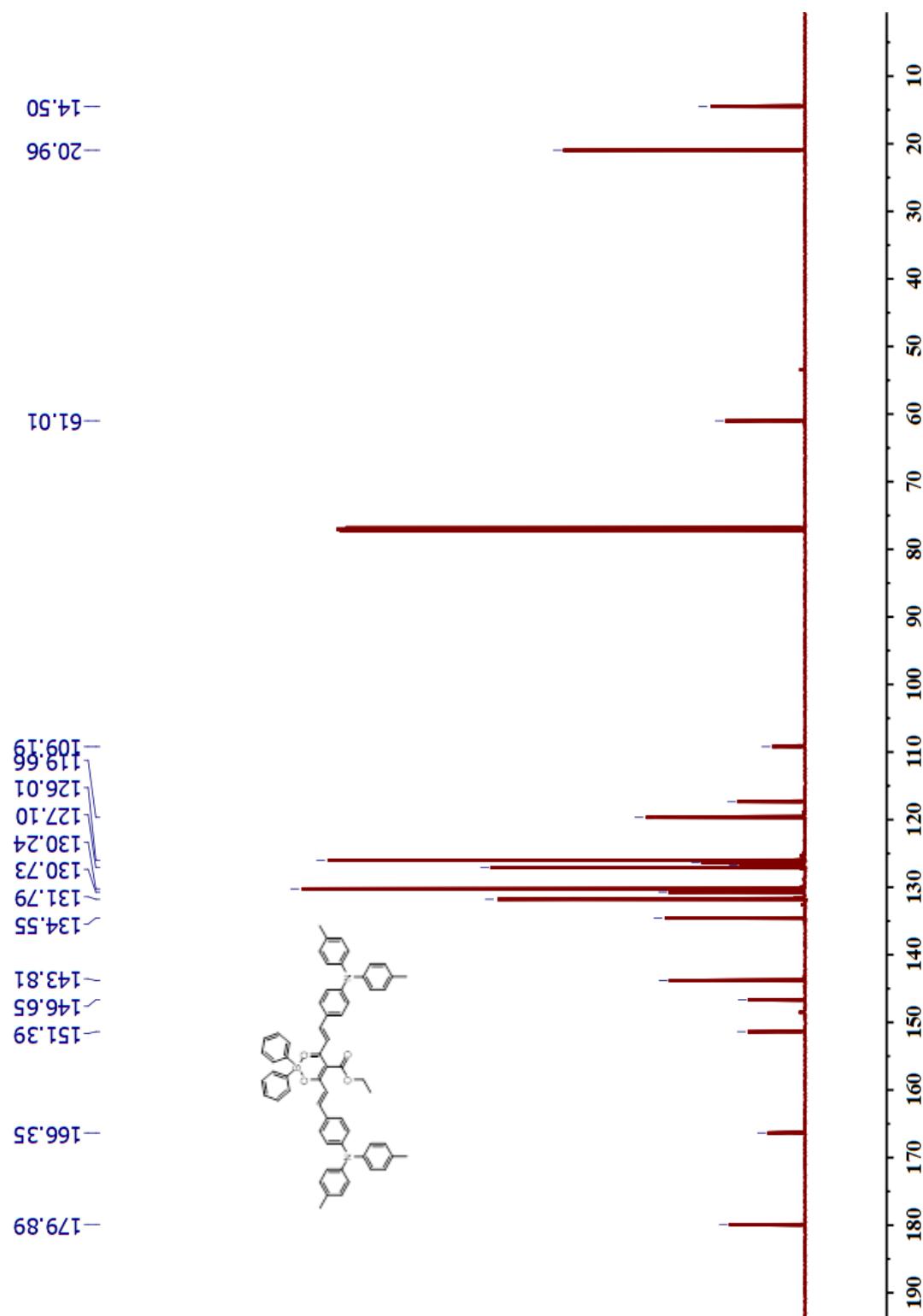
RMN ¹H (CDCl_3 , 400MHz, 298K) du CMB-F



RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75MHz, 298K) du CMB-F



RMN ^1H (CDCl_3 , 700MHz, 298K) du CMB-Ph



RMN ^{13}C (CDCl_3 , 176MHz, 298K) du CMB-Ph