

La chiralité à la lumière des matériaux moléculaires, une nouvelle direction pour l'électronique organique

Kais Dhbaibi, Sitthichok Kasemthaveechok, Jeanne Crassous, Ludovic Favereau

▶ **To cite this version:**

Kais Dhbaibi, Sitthichok Kasemthaveechok, Jeanne Crassous, Ludovic Favereau. La chiralité à la lumière des matériaux moléculaires, une nouvelle direction pour l'électronique organique. L'Actualité Chimique, 2020, 454, pp.49-57. hal-02999830

HAL Id: hal-02999830

https://univ-rennes.hal.science/hal-02999830

Submitted on 18 Nov 2020

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

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

La chiralité à la lumière des matériaux moléculaires, une nouvelle direction pour l'électronique organique

Kais Dhbaibi[a,b], docteur, Sitthichok Kasemthaveechok,[a] doctorant, Jeanne Crassous,[a] directrice de recherche au CNRS, Ludovic Favereau[a,*], chargé de recherche au CNRS

[a] Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France. E-mail : ludovic.favereau@univ-rennes1.fr

[b] Faculté des Sciences de Gabès, université de Gabès, Zrig, 6072 Gabès, Tunisie

Résumé : Omniprésente dans notre monde, la propriété de chiralité à l'échelle moléculaire est un élément majeur dans la découverte et le développement de médicaments du fait de son effet sur l'activité biologique. Plus récemment, cette dissymétrie moléculaire[1] s'est étendue au domaine des matériaux organiques en leur conférant des propriétés inédites, telles qu'une interaction spécifique avec une lumière dite circulairement polarisée. Du fait du potentiel de cette dernière dans différents domaines d'applications incluant les technologies d'affichage, la cryptographie, l'imagerie biologique ou encore la spintronique, un intérêt grandissant est porté sur les matériaux chiraux luminescents en tant qu'émetteurs de lumière circulairement polarisée. Cette dernière particularité est discutée dans cet article au travers d'exemples d'architectures moléculaires hélicoïdales développées ces dernières années au sein de l'équipe 'Organométalliques : Matériaux Moléculaires et Catalyse' (OMC) à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS - Université de Rennes), laissant entrevoir de nouvelles perspectives en électronique organique « chirale ».

Mots-clés : Chiralité, systèmes moléculaires hélicoïdaux, lumière circulairement polarisée (CP), hélicènes, colorants organiques, couplage excitonique chiral, CP-OLEDs

Abstract: Ubiquitous in our world, the property of chirality at the molecular level is a crucial element in drug discovery and development, owing to its fundamental role in biological processes. More recently, this molecular dissymmetry[1] has been extended to the research domain of molecular materials, providing them with innovative properties such as a specific interaction with a circularly polarized light. Given the potential of the latter in several research domains including display applications, cryptography, bio-imaging and spintronics, chiral molecular materials have recently attracted considerable attention as innovative CPL emitters. This latter aspect is notably illustrated in this article with selected examples of π-conjugated helical architectures, investigated within the 'Organométalliques : Matériaux Moléculaires et Catalyse' team (OMC) at the Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS - Université de Rennes), opening new opportunities in “chiral” organic electronics.

Keywords: Chirality, molecular helical systems, circularly polarized light, helicenes, organic dyes, chiral exciton coupling, CP-OLEDs

Chiralité, de la propriété fondamentale aux applications optoélectroniques

La chiralité fait référence à une propriété de symétrie s’appliquant à un objet non superposable à son image dans un miroir et qui ne possède pas d’éléments de symétrie de type S_n. L’exemple le plus parlant étant peut-être nos mains, puisque ces dernières sont non superposables mais le reflet d'une main droite dans un miroir est une main gauche.[2]

Du fait de son ubiquité (de la structure des galaxies aux constituants de notre ADN), la propriété de chiralité attire l’attention de nombreuses communautés scientifiques aussi bien en chimie qu’en physique ou biologie. D’un point de vue fondamental, ces communautés s’efforcent de comprendre l’origine de l’homochiralité sur Terre et débattent de son possible lien avec l’origine de la vie.[3] En ce sens, de nombreux travaux de recherche s’attachent à comprendre pourquoi et comment l’homochiralité s’est imposée dans la Nature, les « briques » essentielles aux organismes vivants tels que les acides aminés ou

encore le désoxyribose étant présents sous la forme d'un unique énantiomère, noté L pour les acides aminés et D pour les monosaccharides.[3] En parallèle de ce questionnement, la recherche sur la propriété de chiralité a mis en lumière son implication dans de nombreux processus biologiques, chimiques et physiques. Historiquement, l'influence de la configuration absolue de principes actifs sur le traitement de pathologies a révélé l'importance et la nécessité de considérer la chiralité des cibles médicamenteuses lors de leur synthèse chimique.[4] Cet aspect a alors engendré un développement important de la synthèse asymétrique et l'émergence de nouvelles techniques pour la caractérisation des espèces chirales obtenues incluant la diffraction des rayons-X et des spectroscopies chiroptiques comme la dispersion rotatoire optique (DRO) et le dichroïsme circulaire (DC), du fait de l'interaction spécifique des molécules chirales avec une lumière circulairement polarisée (CP). En effet, à l'instar des molécules chirales la lumière circulairement polarisée peut adopter deux polarisations distinctes : une polarisation circulaire droite ou gauche, définie selon le sens de rotation du champ électrique (noté *E*) de l'onde considérée, la somme des deux composantes résultant en une polarisation linéaire pour deux ondes électromagnétiques gauche et droite de même amplitude et tournant à la même vitesse (Figure 1). L'interaction de cette information lumineuse « chirale » avec une substance moléculaire, elle-même chirale, induit deux réponses différentes et opposées en signe pour deux énantiomères considérés, menant à deux phénomènes largement détaillés dans la littérature :

- Le dichroïsme circulaire électronique (ECD pour *electronic circular dichroism*) associé à la différence d'absorption d'une lumière circulairement polarisée gauche (*left, L*) ou droite (*r*ight, *R*) pour un énantiomère donné, exprimé en $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$.[2, 5]
- La luminescence circulairement polarisée (CPL pour *circularly polarized luminescence*), exprimant la différence d'intensité entre l'émission spontanée d'une lumière circulairement polarisée gauche (*left,* I_L) et celle d'une lumière circulairement polarisée droite (*right,* I_R) par une substance chirale suite à son excitation photonique non polarisée : $\Delta I = I_L - I_R$.[6-7]

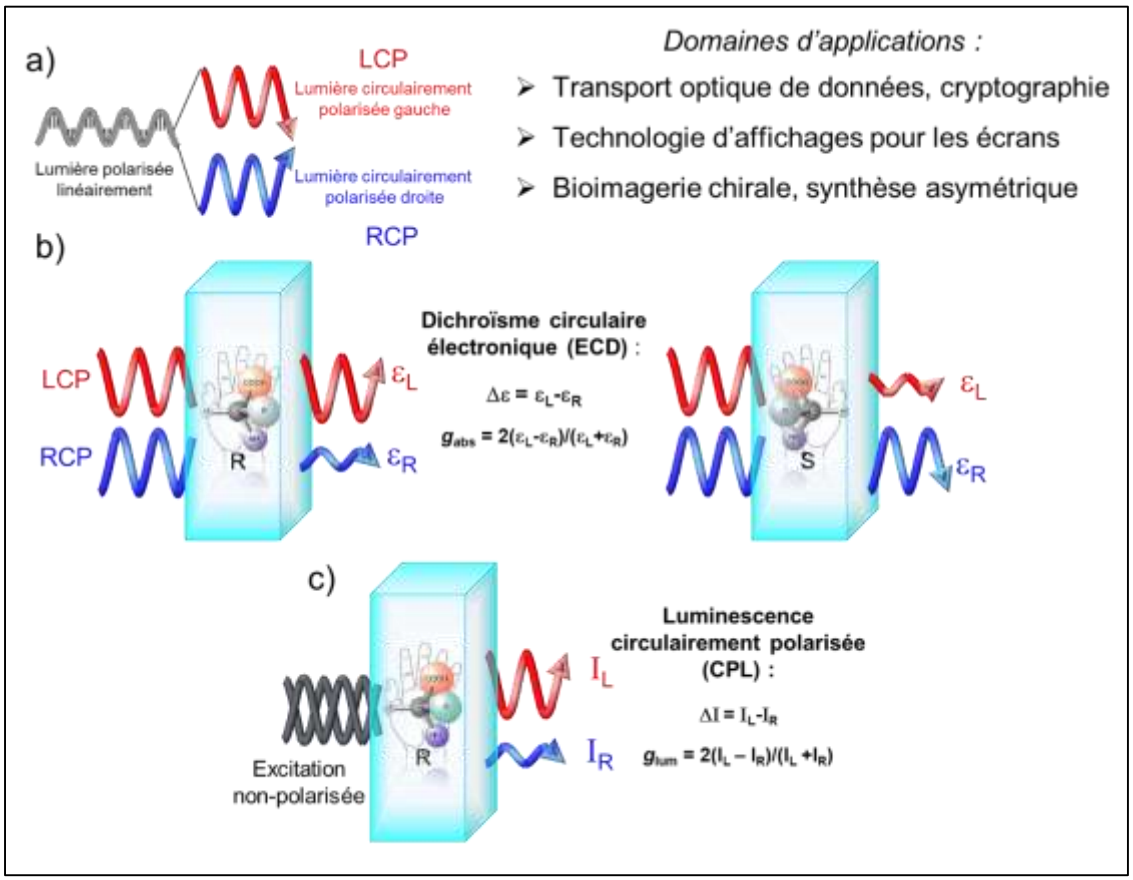


Figure 1 : a) Représentation d'une lumière linéairement polarisée se décomposant en ondes lumineuses circulairement polarisées gauche et droite ; b) Illustrations des principes du dichroïsme circulaire électronique (ECD) et c) de l'émission de lumière circulairement polarisée (CPL) avec g_{abs} et g_{lum}, les facteurs de dissymétrie, respectivement en absorption et en émission impliquant les grandeurs ε_R, ε_L et I_R , I_L, respectivement les coefficients d'extinction molaire et intensités d'émission pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche (right et left).

Outre les différences d'absorption et d'émission, les processus d'ECD et CPL sont également caractérisés par des facteurs de dissymétrie nommés g_{abs} et g_{lum}, respectivement ($g_{abs} = 2(\varepsilon_L - \varepsilon_R) / (\varepsilon_L + \varepsilon_R)$ et $g_{lum} = 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R)$), pouvant prendre des valeurs situées entre -2 et +2 pour une absorption / émission totalement sélective d'une lumière circulairement polarisée gauche (+2) ou droite (-2). Le développement et la compréhension de ces deux phénomènes ont ainsi permis d'explorer l'implication de la chiralité dans d'autres domaines de recherches, notamment celui de l'électronique organique. En effet, la possibilité pour des matériaux moléculaires de moduler spécifiquement la polarisation circulaire de la lumière et également

de répondre à une polarisation circulaire donnée leurs attribuent un potentiel considérable dans divers domaines d'applications et suggèrent de nouvelles perspectives pour en optoélectronique.[8-9] De plus, ce type de lumière peut aussi apporter des contrastes et des informations additionnelles en bioimagerie du fait de la chiralité présente dans le corps humain, induisant des absorptions, réflexions ou émissions spécifiques selon la polarisation circulaire utilisée et les zones biologiques ciblées.[10] Enfin, générée au sein de diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), la lumière circulairement polarisée représente également une opportunité crédible pour augmenter significativement les performances des dispositifs d'affichage (voir annexe 2).[11] Toutes ces potentialités restent encore sous-explorées et l'enjeu de la communauté scientifique s'intéressant à cette thématique est de développer de nouveaux luminophores chiraux affichant les facteurs de dissymétrie les plus élevés possibles pour tirer parti du potentiel de la lumière circulairement polarisée (notamment en émission pour la mise au point de sources simples et modulables en longueurs d'onde d'émission). Historiquement, les complexes chiraux de lanthanides ont été les émetteurs CPL les plus étudiés en raison de leur efficacité remarquable de polarisation d'émission, avec des valeurs de g_{lum} pouvant atteindre 1,5 (75% de lumière circulairement polarisée droite ou gauche, Figure 2), du fait de leurs propriétés électroniques particulières (transitions magnétiques autorisées).[12-13]

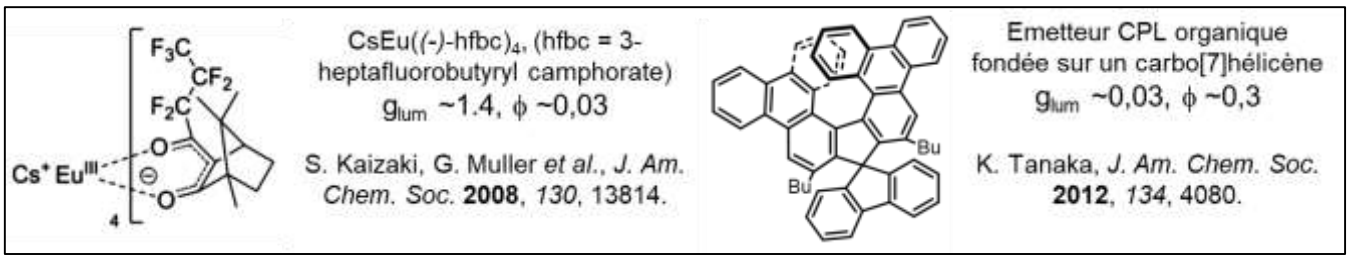


Figure 2 : Structures chimiques d'un complexe chiral d'europium [Eu(hfbc)$_4$] dérivé du 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(-)-camphorate et d'un émetteur organique de type carbo[7]hélicène avec leurs g_{lum} et rendement quantique de luminescence, comme exemples d'émetteurs CPL moléculaires.

Cependant leurs faibles stabilité et efficacité de luminescence (rendement quantique $\phi \sim 0,10$) demeurent encore des facteurs limitants quant à leur utilisation pour explorer les applications mentionnées. Avec le développement de l'électronique organique, l'intérêt de la communauté s'est tourné vers la synthèse

d'émetteurs CPL purement organiques. Généralement moins performants que les complexes de lanthanides en terme de polarisation circulaire de luminescence (g_{lum} ~ 10^{-2}-10^{-3}, Figure 2), les luminophores organiques affichent cependant un processus d'émission très efficace, caractérisé par des rendements quantiques d'émission pouvant atteindre 100%. De plus, la modulation aisée de leurs propriétés photophysiques (longueurs d'ondes d'absorption/émission), leur stabilité et leur facilité de mise en forme en font des matériaux de choix pour explorer le potentiel de la lumière circulairement polarisée au sein de dispositifs optoélectroniques, en particulier pour les OLEDs émettrices de lumière circulairement polarisée (CP-OLEDs, voir annexe 2). Le design et la synthèse d'émetteurs chiraux organiques connaissent actuellement un réel engouement et les chercheurs rivalisent d'ingéniosité pour mieux comprendre le phénomène de CPL au sein de ces matériaux moléculaires et améliorer le degré de polarisation de leur émission.[11, 14]

La luminescence circulairement polarisée & les systèmes hélicoïdaux π-étendus

Depuis quelques années, une partie de nos travaux contribue au développement de cette thématique de recherche en s'appuyant sur une plateforme chirale particulière, appelée carbo[6]hélicène, constituée de 6 cycles aromatiques fusionnés en position *ortho* menant à l'obtention d'une molécule de forme hélicoïdale, composée de deux énantiomères notés *P* et *M* (Figure 3).[15] Au sein de notre laboratoire, ce type de molécule est synthétisé sous forme racémique en quatre étapes de synthèse à l'échelle du gramme avec un rendement global d'environ 30 %.[16] Les énantiomères sont ensuite séparés par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) sur phase stationnaire chirale au sein de la plateforme de chromatographie chirale et de stéréochimie dynamique à l'université d'Aix-Marseille.

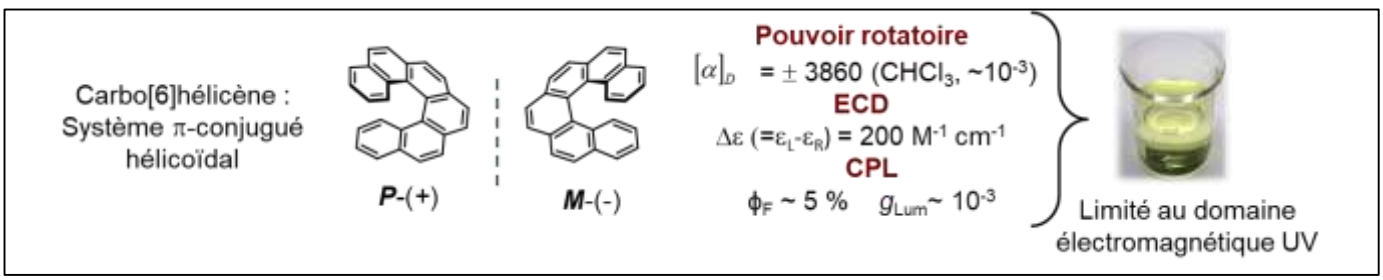


Figure 3 : a) Structures chimiques du carbo[6]hélicène avec ses deux énantiomères *P* et *M* et leurs propriétés chiroptiques caractéristiques.

La topologie spécifique du système π-conjugué hélicoïdal leur confère notamment d'intenses propriétés chirales optiques (chiroptiques, interaction électronique avec une lumière polarisée, voir Figure 1) à l'échelle moléculaire. Cependant, ces dernières restent limitées au domaine spectral de l'ultraviolet, avec une faible efficacité de luminescence ($\phi \sim 5\%$). Pour pallier à cette limitation et obtenir des systèmes chiraux innovants et luminescents à différentes longueurs d'ondes du visible, nous explorons plusieurs stratégies incluant l'incorporation d'ions métalliques au sein ou en périphérie de l'hélice,[16] ou encore la combinaison des réponses chiroptiques intenses des hélicènes avec les propriétés photophysiques et électroniques de colorants achiraux au sein de nouvelles architectures moléculaires hélicoïdales étendues. C'est sur cette dernière approche que portent les exemples discutés ci-après.

Une CPL aux reflets rouges « Ferrari® »

Nous avons tout d'abord porté notre attention sur le colorant dicétopyrrolopyrrole (DPP), connu pour sa coloration rouge intense et son utilisation comme pigment par Ferrari® (pigment rouge 254, développé par Ciba Specialty Chemicals®). Bien que largement investigué en optoélectronique et en bioimagerie pour ses propriétés de conduction des charges et de fluorescence efficace,[17-19] ce type de composés restait inexploré en tant qu'émetteur de CPL. Dans ce contexte, nous avons préparé des édifices moléculaires énantiopurs de type diade (*P*- et *M*-**H6DPP**), triade (*P*- et *M*-**H6(DPP)$_2$**) et oligomère (*P*,*P*- et *M*,*M*-**DPP(H6DPP)$_2$**) et examiné leurs propriétés photophysiques (Figure 4), afin d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation et d'approfondir la compréhension des règles d'ingénierie moléculaire régissant le phénomène de CPL au niveau des molécules organiques.[20]

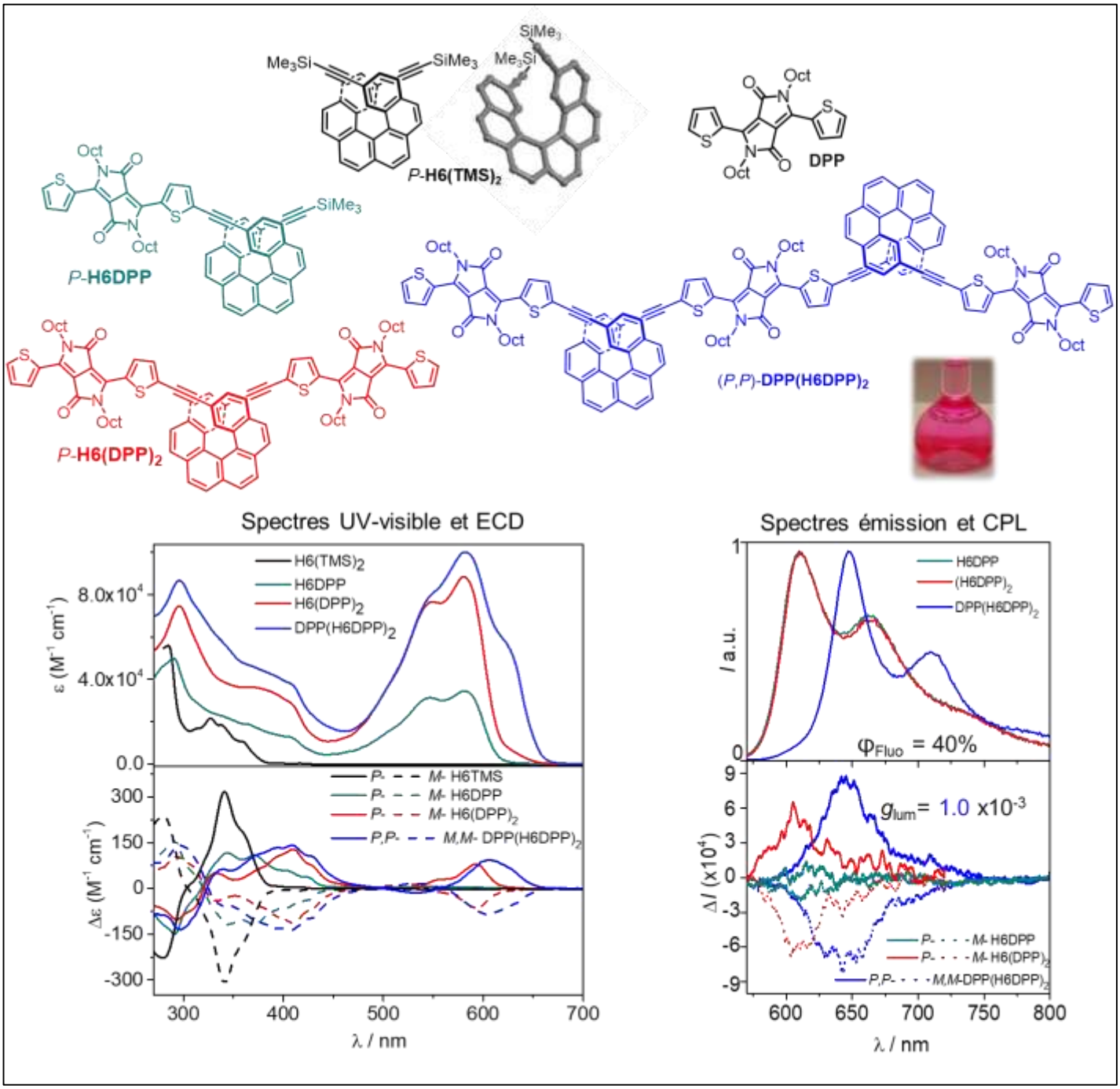


Figure 4. Structures chimiques des colorants chiraux hélicène-dicétopyrrolopyrrole. Spectres d'absorption UV-vis, d'ECD, de fluorescence et de CPL des composés *P*- et *M*-**H6(TMS)$_2$** (noir), *P*- et *M*-**H6DPP** (vert), *P*- et *M*-**H6(DPP)$_2$** (rouge) et *P*,*P*- et *M*,*M*-**DPP(H6DPP)$_2$** (bleu) mesurés dans le dichlorométhane à 298 K (TMS pour triméthylsilyl, Oct pour *n*-octyl).

Outre les signatures typiques du colorant DPP, caractérisées pas des processus d'absorption et de fluorescence intenses dans le domaine du visible et du rouge lointain (ε~8×10^4 $M^{-1}cm^{-1}$ et ϕ~40% pour

H6(DPP)$_2$), ainsi que les bandes actives en ECD entre 270 et 380 nm classiquement observées pour l'unité hélicène, les caractéristiques photophysiques et chiroptiques des architectures hélicène-DPP ont révélé une synergie évidente entre ces deux constituants. En effet, les transitions optiques centrées sur les fragments DPP achiraux (500-650 nm) présentent également une sensibilité à la lumière circulairement polarisée avec une réponse en ECD relativement intense, résultant d'une interaction électronique significative avec le système π-conjugué hélicoïdal à l'état fondamental. Cette dernière est également retrouvée à l'état excité puisque les trois dérivés émettent une CPL entre 600 et 800 nm avec un rendement quantique de fluorescence significatif (ϕ~40%) et un facteur g_{lum} d'environ 10^{-3}, confirmant le potentiel intéressant de notre approche pour moduler l'efficacité et la longueur d'onde d'émission du processus de CPL. Bien que le degré de polarisation soit modeste et classiquement observé pour des dérivés moléculaires chiraux organiques (généralement, $10^{-4} < g_{lum} < 10^{-2}$),[14, 21] le domaine du rouge lointain pour la CPL de fluorophores organiques est encore peu exemplifié. En outre, une différence notable entre les hélicènes mono- et bis-fonctionnalisés par l'unité DPP a également pu être mise en avant, avec des propriétés chiroptiques exaltées (ECD et CPL) pour ces derniers dans le cas de la triade **H6(DPP)$_2$** et de l'oligomère **DPP(H6DPP)$_2$** (Figure 5). Cet effet inattendu a pu être rationalisé sur la base du processus de couplage excitonique chiral (voir annexe 1), qui opère ici entre les transitions majoritairement situées au niveau des deux unités DPP disposées au sein de l'environnement chiral hélicoïdal (voir les niveaux HOMO et LUMO en Figure 5). Ce processus particulier, largement utilisé pour déterminer la configuration absolue de produits chiraux, induit ici une augmentation significative des propriétés chiroptiques et donne lieu à un signal ECD spécifique de type positif/négatif (couplet négatif) pour un énantiomère *P* et *vice-versa* pour l'autre.[5] Cette approche apparaît attrayante pour obtenir des propriétés chiroptiques intenses ; par ailleurs, cette première étude apporte des enseignements fondamentaux pour moduler les propriétés chiroptiques des hélicènes.

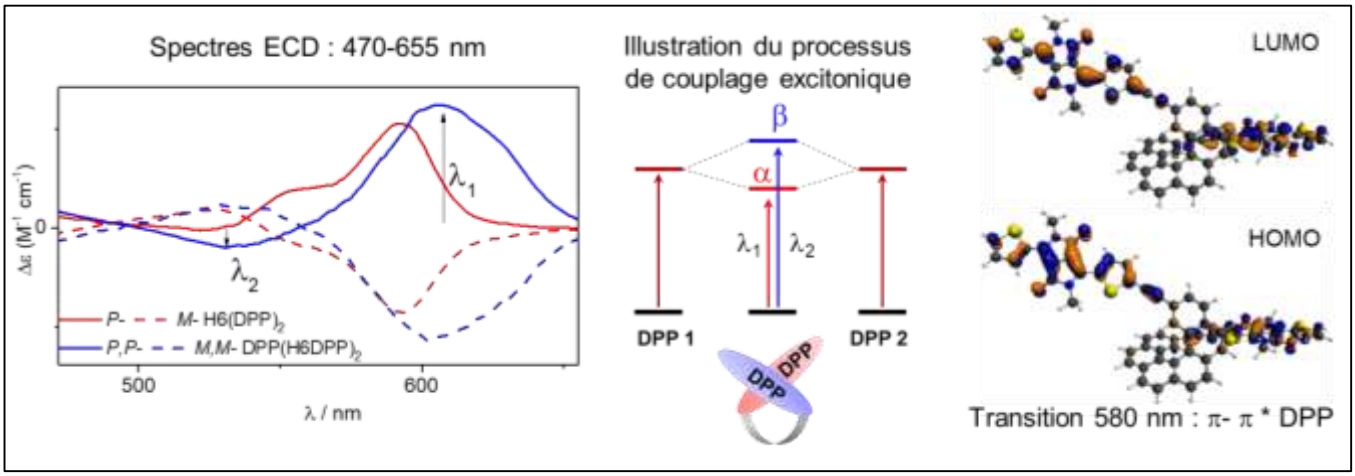


Figure 5. Expansion de la réponse ECD des colorants hélicène-dicétopyrrolopyrrole avec une illustration du principe du couplage excitonique et représentation des orbitales moléculaires frontières pour la molécule **H6(DPP)2**. Les chromophores DPP interagissent entre eux à l'état excité et forment deux nouveaux niveaux d'énergie, α et β, liés à un unique état fondamental. Il en résulte deux nouvelles transitions électroniques de ce dernier vers les états excités α et β (0→α, λ_1 et 0→β, λ_2), avec des réponses chiroptiques opposées en signes et caractéristiques de la configuration absolue de l'entité moléculaire considérée. Voir aussi l'annexe 1.

L'union fait la … forte CPL

Au vu de ces résultats et dans l'objectif d'augmenter le degré de polarisation de luminescence, il nous est apparu intéressant d'impliquer le système π-conjugué chiral dans le phénomène du couplage excitonique, en étendant les orbitales frontières HOMO/LUMO au fragment hélicènique. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers la synthèse de colorants chiraux de type « push-pull », présentant des transitions de transfert de charges entre l'élément chiral donneur d'électrons et les chromophores attracteurs d'électrons. En ce sens, de nouveaux édifices hélicoïdaux ont été synthétisés où les chromophores dicétopyrrolopyrroles ont été substitués par des unités naphtalimides (Figure 6, collaboration avec les Drs. C. Cabanétos et P. Blanchard du laboratoire Moltech Anjou (UMR CNR 6200, Angers).

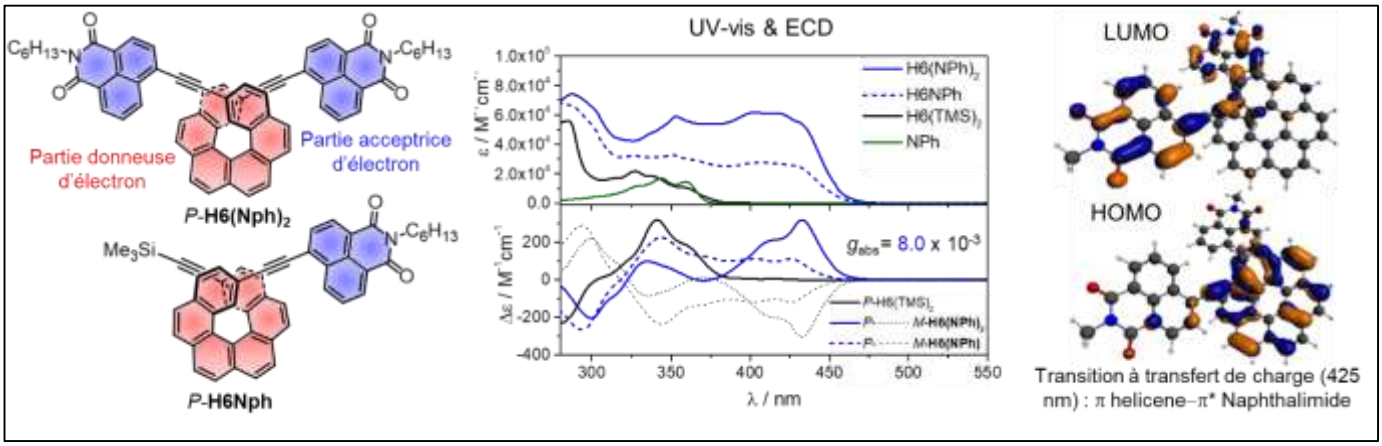


Figure 6. Structures chimiques des colorants hélicène-naphtalimide **H6NPh** et **H6(NPh)2** avec leurs spectres d'absorption UV-vis et d'ECD, le facteur de dissymétrie g_{abs} mesuré à 425 nm pour **H6(NPh)2** et la représentation des orbitales moléculaires impliquées dans cette transition de transfert de charges pour ce dernier.

Ces nouvelles architectures moléculaires nous ont permis d'approfondir et d'exemplifier le phénomène du couplage excitonique afin d'améliorer les propriétés chiroptiques (ECD et CPL) par rapport au cas des hélicènes-DPPs précédents. Par exemple, la transition à 425 nm, résultant d'un transfert de charge entre la partie hélicènique et les unités naphtalimides, montre un facteur de dissymétrie g_{abs} d'environ 8×10^{-3} pour **H6(NPh)2** et 4×10^{-3} pour **H6NPh** ($g_{abs} = 7 \times 10^{-4}$ pour **H6(DPP)2**), démontrant l'importance d'inclure le système hélicoïdal dans les transitions optiques pour améliorer les propriétés chiroptiques (Figure 6). Cet effet a également été observé en émission, avec des facteurs de dissymétrie g_{lum} approchant 10^{-2}, parmi les plus élevés pour des systèmes moléculaires organiques en solution (g_{lum} maximal reporté = 5×10^{-2} ,[22] 3×10^{-2} pour un dérivé de type hélicène de la Figure 2[23]).

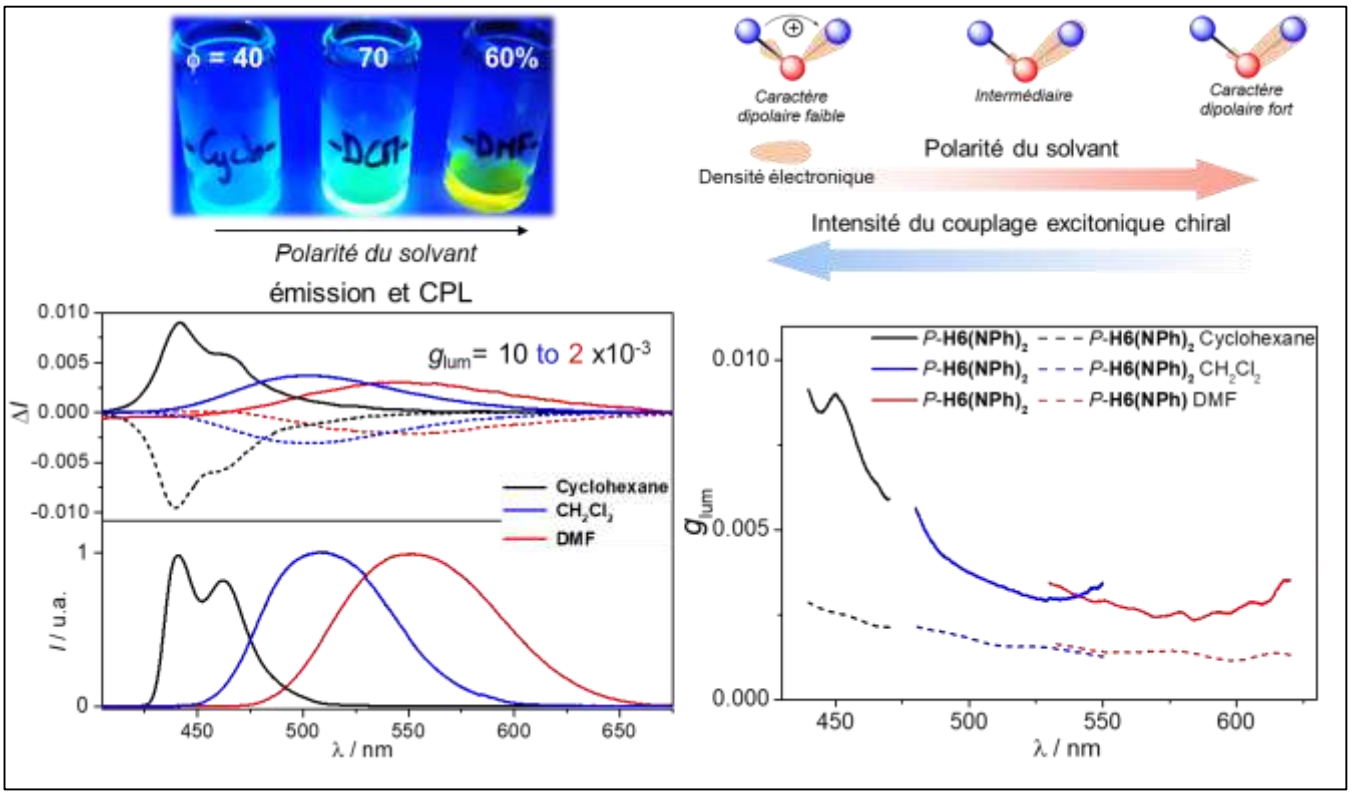


Figure 7. Image de l'émission de **H6(NPh)2** dans des solvants de polarité différente (cyclohexane, dichlorométhane (CH_2Cl_2) et diméthylformamide (DMF)) avec les rendements quantiques de fluorescence, les spectres d'émission et CPL associés. Illustration de l'impact de la polarité du solvant sur le phénomène de couplage excitonique et l'intensité de polarisation de luminescence (g_{lum}) avec une réorganisation importante et dissymétrique de la densité électronique du colorant pour des solvants polaires, conduisant à une diminution importante du couplage excitonique chiral et de l'intensité de CPL.

De façon intéressante, il nous a été possible d'étudier les transitions électroniques à caractère de transfert de charges impliquées dans les processus d'absorption et d'émission de lumière circulairement polarisée et d'examiner tout particulièrement l'impact du milieu environnant (le solvant). En effet, la polarité du solvant peut influencer plus ou moins fortement l'intensité et la longueur d'onde d'émission des émetteurs en solution, résultant sur la propriété de solvatochromisme. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas d'applications où le composé luminescent fortement polaire est environné par d'autres molécules (imagerie biologique, dopant luminescent au sein d'une matrice d'OLEDs, réponse en optique non-linéaire). Le solvatochromisme a fait l'objet de nombreuses études dans le cas de luminophores achiraux

mais reste quasiment inexploré dans leurs homologues chiraux, limitant l'intérêt de la spectroscopie de CPL dans l'apport d'informations sur la chiralité des états excités, en comparaison de l'ECD classiquement utilisé pour étudier la conformation des protéines par exemple. Pour examiner cet aspect, nous avons enregistré les spectres ECD et CPL dans une série de solvants organiques présentant des différences de polarité notable (cyclohexane, le dichlorométhane et le diméthylformamide présentant des polarités croissantes, voir Figure 7). Si ce dernier paramètre a montré une influence limitée sur les réponses ECD, indiquant un faible moment dipolaire du colorant à l'état fondamental, des différences significatives en longueurs d'onde de fluorescence ont pu être enregistrées, traduisant un dipôle important de l'hélicène bisnaphtalimide à l'état excité. De façon surprenante, le degré de polarisation de CPL est également apparu fortement modifié en fonction du solvatochromisme (Figure 7), avec une diminution importante du g_{lum} et concomitante à l'augmentation de polarité du solvant utilisé. Suivant les principes fondamentaux du solvatochromisme, nous avons démontré expérimentalement et théoriquement que la réorganisation de la densité électronique du colorant chiral à l'état excité était proportionnelle à l'augmentation du moment dipolaire des molécules de solvant. Dans les cas de solvants peu polaires comme le cyclohexane, le nuage électronique du colorant est peu affecté et reste localisé sur les deux unités naphtalimides, induisant un couplage excitonique optimal et un degré de CPL g_{lum} élevé de 10^{-2} à 430 nm, miroir du facteur de dissymétrie observé à l'état fondamental g_{abs}, ~ 8,0 $\times 10^{-3}$ mesuré à 420 nm. Au contraire, dans le cas d'un solvant polaire, l'émetteur chiral à l'état excité interagit fortement avec ce dernier, induisant une répartition asymétrique de la densité électronique sur l'une des deux unités naphthalimides avant le processus d'émission. Ceci a pour conséquence de diminuer la contribution du couplage excitonique sur l'intensité de la réponse CPL, comme illustré avec le DMF où une luminescence large et non structurée est observée avec un degré de polarisation d'environ 2,5 $\times$ 10^{-3} (Figure 7). Expérimentalement, ce phénomène a été notamment corroboré par la mesure CPL de l'hélicène mono-fonctionnalisé par une unité naphtalimide (**H6NPh**, Figure 7), présentant une propriété de solvatochromisme similaire en émission non polarisée mais

une intensité constante de CPL, égale à $2{,}0 \times 10^{-3}$ quelle que soit la polarité du solvant, du fait de l'absence de couplage excitonique chiral. Ces résultats novateurs contribuent à démontrer le potentiel de la spectroscopie CPL pour étudier et caractériser les propriétés électroniques des émetteurs chiraux π-conjugués ; ils permettent d'obtenir une compréhension plus fine des paramètres électroniques intra et intermoléculaires régissant l'intensité de la réponse CPL dans les molécules organiques et apportent des informations pertinentes pour le design de luminophores chiraux plus efficaces.

De la propriété fondamentale aux dispositifs optoélectroniques chiraux

Dans cet article, nous avons décrit la synthèse et les caractérisations photophysiques et chiroptiques de luminophores chiraux hélicoïdaux pour l'étude et la rationalisation du phénomène de CPL. Fort d'une ingénierie moléculaire pertinente incluant un motif chiral hélicène et des colorants organiques achiraux, il a été possible d'examiner plusieurs paramètres fondamentaux tels que le couplage excitonique et le solvatochromisme, conduisant à l'obtention d'émetteurs chiraux efficaces à la fois en rendement quantique de fluorescence et en degré de polarisation circulaire (40% et $g_{lum} \sim 10^{-2}$ pour les **H6(NPh)$_2$**). Bien que ce dernier reste encore modeste par rapport aux complexes de lanthanides chiraux ($g_{lum} \sim 10^{-1} - 1$) ou pour des applications pratiques, ces études expérimentales et théoriques apportent des connaissances indispensables pour atteindre des valeurs de g_{lum} en CPL supérieurs à 0,1, par exemple au sein d'édifices supramoléculaires chiraux affichant souvent des propriétés chiroptiques supérieures. Par ailleurs, les dérivés présentés dans cet article sont actuellement étudiés comme émetteurs au sein d'OLEDs, dans l'objectif de mieux appréhender le devenir des propriétés CPL mesurées en solution dans des dispositifs modèles pour la génération de sources de lumière circulairement polarisée. Les premiers résultats en ce sens ont montré que la CPL des hélicène-naphtalimides mesurée en solution était conservée à l'état de films (Figure 8), tout comme leur intensité d'émission (rendement quantique de fluorescence > 20 %), confirmant leur potentiel pour explorer la conception de CP-OLEDs (Figure 8). Finalement, les premiers dispositifs obtenus ont mis en avant des rendements externes particulièrement prometteurs pour des architectures d'OLEDs

relativement simples, avec une électroluminescence similaire à l'émission de la molécule en solution. Ces premiers résultats sont actuellement en cours d'optimisation et ouvrent la voie vers la caractérisation prochaine d'électroluminescence circulairement polarisée.

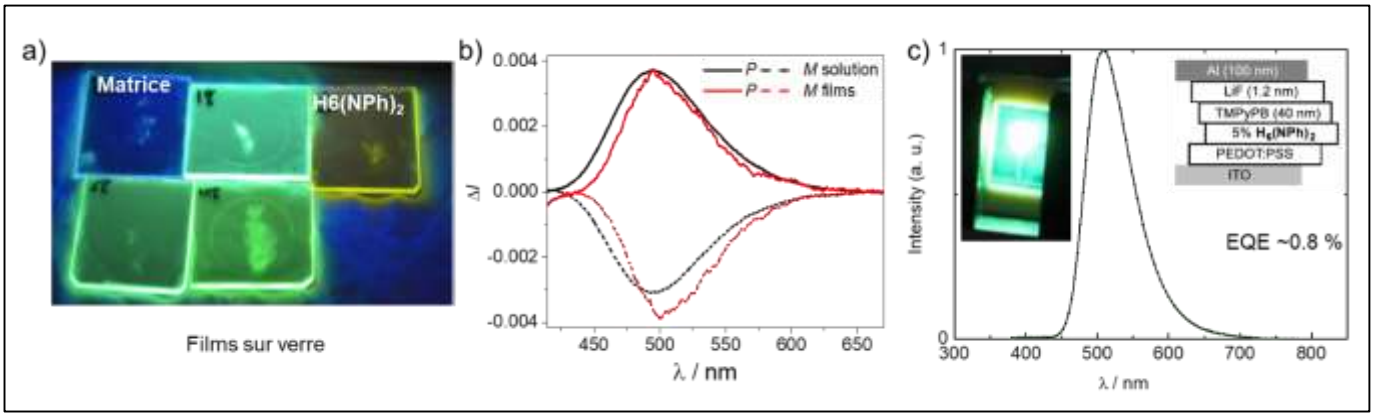


Figure 8. a) Fluorescence de films d'hélicène-naphtalimide **H6(NPh)$_2$** déposés sur plaque de verre avec différents taux de dopage de l'émetteur dans une matrice organique ; b) réponse CPL associée pour le film renferment 5% de **H6(NPh)$_2$** (rouge pour les deux énantiomères à l'état solide avec les mesures en solution comme référence en noir) ; c) Photographie de l'OLED utilisant l'émetteur **H6(NPh)$_2$** au sein d'une architecture simple avec son spectre d'électroluminescence.

Ce travail collectif et multidisciplinaire permet d'envisager dans un futur proche les premières CP-OLEDs fondées sur les motifs hélicoïdaux étendus développés actuellement dans notre laboratoire, grâce notamment au soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (projet de recherche collaboratif *iChiralight*).

La chiralité et les matériaux moléculaires chiraux, plus qu'une histoire d'OLEDs

Bien que mentionnées brièvement dans cet article, d'autres applications liées au domaine des matériaux organiques moléculaires chiraux et/ou la détection de lumière circulairement polarisée sont également explorées, parmi lesquelles :

- la détection sélective d'une lumière circulairement polarisée droite ou gauche et son utilisation en photocatalyse asymétrique ou en détection d'analytes chiraux ;[24-26]

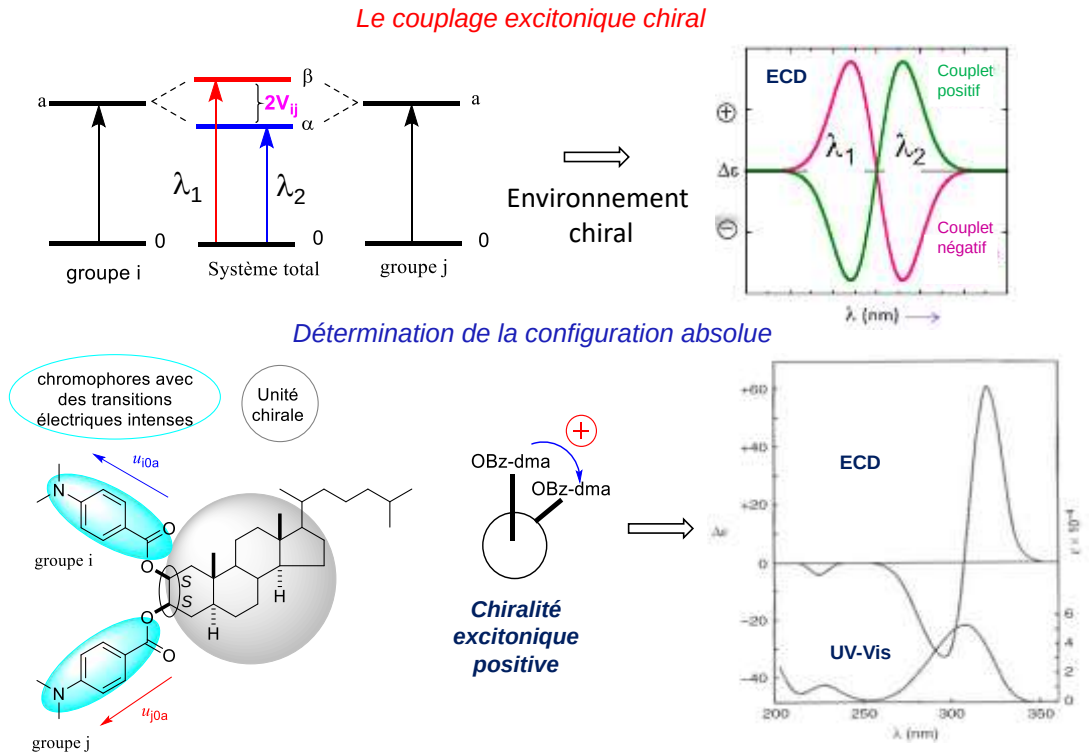
- la modulation du signal de polarisation de la lumière, soit en absorption ou en émission, à l'aide de stimulus tels que la lumière, le pH ou un processus d'oxydo-réduction pour conduire à des commutateurs chiroptiques moléculaires, intéressants pour le stockage de données ;[27]
- l'implication de la propriété de chiralité sur la conduction électronique à l'échelle moléculaire et microscopique, liée à l'arrangement supramoléculaire différent selon qu'un composé chiral est utilisé sous sa forme énantiopure ou racémique ;[28-29]
- la propriété spécifique des molécules chirales à induire une sélectivité de spin lors de la conduction d'un courant électronique, nommé CISS pour *Chirality Induced Spin Selectivity*.[30]

Ces derniers points font actuellement l'objet d'intenses recherches au niveau national et international, aussi bien de la part de chimistes que de physiciens ou biologistes, apportant un nouveau regard sur la propriété de chiralité et son impact sur des processus fondamentaux jusqu'alors peu explorés.

Remerciements

Les auteurs remercient tous les collaborateurs ayant participé aux travaux et discussions décrits dans cet article : Nicolas Vanthuyne (Université Aix-Marseille) pour le dédoublement des énantiomères par HPLC chirale, Monika Srebro-Hooper (Université de Jagillonian, Pologne) et Jochen Autschbach (Université de Buffalo, Etats-Unis) pour les calculs théoriques et le groupe de Lorenzo Di Bari (Université de Pise, Italie) pour les études de luminescence circulairement polarisée, ainsi que les organismes financeurs des projets présentés : Rennes Métropole (Demande d'Allocation d'Installation Scientifique, 2017), l'Université de Rennes 1 (Projet « Défis émergents », 2018), l'Agence nationale de la recherche (ANR) pour le projet de recherche collaborative iChiralight-ANR-19-CE07-0040, la Division de Chimie Organique de la Société Chimique de France et le Centre National de Recherche Scientifique.

Annexe 1 : couplage excitonique chiral[5]

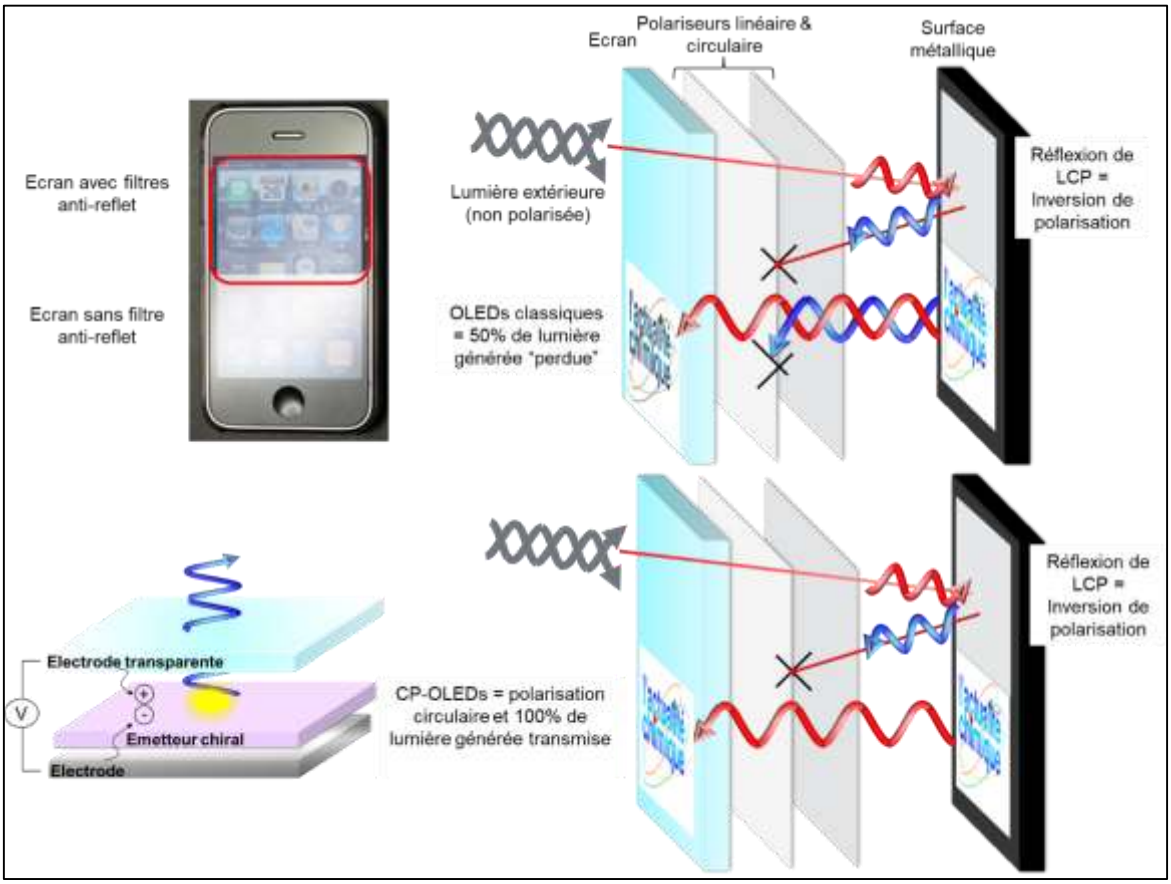


Principe du couplage excitonique chiral appliqué à des diols-1,2 chiraux. Voir les travaux de Harada, Berova, et Nakanishi : N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi and R. W. Woody, *Comprehensive chiroptical spectroscopy: applications in stereochemical analysis of synthetic compounds, natural products, and biomolecules*, John Wiley & Sons, **2012**, volume 2, chapitre 4.

Lorsqu'un composé chiral contient deux chromophores identiques présentant des transitions π–π* très intenses (correspondant à moment dipolaire électrique de transition élevé), l'interaction entre ces deux moments dipolaires électriques permet de générer des excitons, selon un schéma caractéristique dans le spectre d'ECD, caractérisé par deux effets Cotton intenses, de signes opposés et d'amplitudes similaires (voir Figure). Ce phénomène est appelé couplage excitonique chiral et constitue une méthode non-empirique pour la détermination de la configuration absolue de divers composés chiraux d'origine naturelle ou synthétique. Dans l'exemple classique du diol-1,2 chiral de la Figure comportant deux chromophores identiques (*p*-diméthylaminobenzoates, nommés groupes i et j et possédant des transitions π–π* intenses entre l'état fondamental 0 et l'état excité a), le couplage entre ces deux groupes benzoates provoque un éclatement des deux états excités dégénérés en deux niveaux α et β séparés par une énergie ($2V_{ij}$) appelée éclatement de Davydov.[5] Les règles de la chiralité de l'exciton permettent d'identifier la configuration de chaque énantiomère (et donc du diol chiral) selon la réponse en ECD et la nature des bandes présentes. En effet, la présence d'un couplet positif (bande négative aux plus basses longueurs d'onde et bande positive aux plus grandes longueurs d'onde) signifie la présence d'une configuration *P* (ou ⊕ sur la Figure) et permet

de remonter à la configuration (*S*,*S*) du diol-1,2; la situation est opposée pour l'autre énantiomère. En résumé, la signature du couplage excitonique dans le spectre ECD retranscrit la chiralité au niveau des chromophores couplés et donc du diol chiral étudié.

Annexe 2 : L'élaboration de diodes électroluminescentes organiques à lumière circulairement polarisée (CP-OLEDs) semble être une stratégie innovante et pertinente pour diminuer la consommation énergétique des dispositifs d'affichage et accroître leur contraste en comparaison des systèmes non polarisés. En effet, la grande majorité des écrans des smartphones et autres systèmes électroniques portables contiennent des filtres spécifiques d'une polarisation pour limiter la réflexion de lumière externe à leurs surfaces (Encadré). Leur fonctionnement peut se résumer de la manière suivante : ils polarisent circulairement en un sens donné l'onde lumineuse incidente (par exemple LCP gauche sur la figure 2), qui va ensuite être réfléchie à la surface métallique de l'écran, entraînant une inversion de polarisation (LCP gauche → LCP droite, Encadrée). Ce dernier changement se traduit par une incapacité de l'onde lumineuse à retraverser les filtres de polarité « inverse », diminuant donc l'intensité de la lumière reflétée. Si ces polariseurs s'avèrent efficaces pour apporter un confort visuel aux utilisateurs, ils filtrent également la moitié de lumière émise par l'écran lui-même, impactant ainsi ses performances en termes de contraste et de consommation énergétique.



Une approche prometteuse pour remédier à cette perte réside dans l'intégration de CP-OLEDs au sein de ces écrans, générant une électroluminescence circulairement polarisée capable de traverser les filtres antireflets polarisés sans perte d'intensité, résultant sur un gain réel en terme d'autonomie des dispositifs portables. Une des voies les plus prometteuses pour obtenir de telles CP-OLEDs implique l'utilisation de molécules chirales luminescentes capables d'émettre une lumière circulairement polarisée préférentiellement droite ou gauche, selon l'énantiomère considéré, lorsqu'elles sont soumises à une excitation lumineuse (non polarisée) ou électrique.

Références Uncategorized References

[1] Pasteur, V.-R., *Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, Oeuvres de Pasteur; Masson, Vol. 1*, **1922**.

[2] Collet, A., Crassous, J., Dutasta, J.-P., Guy, L., *Molécules Chirales : Stéréochimie et Propriétés*, EDP Sciences, **2006**.

[3] Garcia, A. D., Topin, J., Pepino, R. L., Meierhenrich, U. J., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Meinert, C., L'asymétrie de la vie : une origine extraterrestre ?, *L'Act. Chim.* **2019**, *446*, 34.

[4] Kagan, H. B., Tabart, M., Chiralité et synthèse asymétrique en chimie thérapeutique, *L'Act. Chim.* **2015**, *393-394*, 31.
[5] Berova, N., Bari, L. D., Pescitelli, G., Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914-931.
[6] Riehl, J. P., Richardson, F. S., Circularly polarized luminescence spectroscopy, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1-16.
[7] Chen, N., Yan, B., Recent Theoretical and Experimental Progress in Circularly Polarized Luminescence of Small Organic Molecules, *Molecules* **2018**, *23*, 3376.
[8] Han, J., Guo, S., Lu, H., Liu, S., Zhao, Q., Huang, W., Recent Progress on Circularly Polarized Luminescent Materials for Organic Optoelectronic Devices, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800538.
[9] Brandt, J. R., Salerno, F., Fuchter, M. J., The added value of small-molecule chirality in technological applications, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0045.
[10] Kunnen, B., Macdonald, C., Doronin, A., Jacques, S., Eccles, M., Meglinski, I., Application of circularly polarized light for non-invasive diagnosis of cancerous tissues and turbid tissue-like scattering media, *J. Biophotnics* **2015**, *8*, 317-323.
[11] Zhang, D. W., Li, M., Chen, C. F., Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331-1343.
[12] Muller, G., Luminescent chiral lanthanide(III) complexes as potential molecular probes, *Dalton Trans* **2009**, 9692-9707.
[13] Zinna, F., Di Bari, L., Lanthanide Circularly Polarized Luminescence: Bases and Applications, *Chirality* **2015**, *27*, 1-13.
[14] Tanaka, H., Inoue, Y., Mori, T., Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroisms in Small Organic Molecules: Correlation between Excitation and Emission Dissymmetry Factors, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386-402.
[15] C.-F. Chen, Shen, Y., *Helicenes Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer, Berlin, **2017**.
[16] Crassous, J., Les hélicènes et les ions métalliques: une combinaison gagnante, *L'Act. Chim.* **2020**, *449*, 23.
[17] Grzybowski, M., Gryko, D. T., Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 280-320.
[18] Kaur, M., Choi, D. H., Diketopyrrolopyrrole: brilliant red pigment dye-based fluorescent probes and their applications, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 58-77.
[19] Yan, X., Xiong, M., Li, J. T., Zhang, S., Ahmad, Z., Lu, Y., Wang, Z. Y., Yao, Z. F., Wang, J. Y., Gu, X., Lei, T., Pyrazine-Flanked Diketopyrrolopyrrole (DPP): A New Polymer Building Block for High-Performance n-Type Organic Thermoelectrics, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20215-20221.
[20] Dhbaibi, K., Favereau, L., Srebro-Hooper, M., Jean, M., Vanthuyne, N., Zinna, F., Jamoussi, B., Di Bari, L., Autschbach, J., Crassous, J., Exciton coupling in diketopyrrolopyrrole–helicene derivatives leads to red and near-infrared circularly polarized luminescence, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 735-742.
[21] Zhao, W.-L., Li, M., Lu, H.-Y., Chen, C.-F., Advances in helicene derivatives with circularly polarized luminescence, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13793-13803.
[22] Reine, P., Campana, A. G., Alvarez de Cienfuegos, L., Blanco, V., Abbate, S., Mota, A. J., Longhi, G., Miguel, D., Cuerva, J. M., Chiral double stapled o-OPEs with intense circularly polarized luminescence, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10685-10688.
[23] Sawada, Y., Furumi, S., Takai, A., Takeuchi, M., Noguchi, K., Tanaka, K., Rhodium-Catalyzed Enantioselective Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Helically Chiral 1,1′-Bitriphenylenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4080-4083.
[24] Kagan, H., Moradpour, A., Nicoud, J. F., Balavoine, G., Martin, R. H., Cosyn, J. P., Photochemistry with circularly polarised light. II) Asymmetric synthesis of octa and nonahelicene, *Tet. Lett.* **1971**, *12*, 2479-2482.
[25] Yang, Y., da Costa, R. C., Fuchter, M. J., Campbell, A. J., Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor, *Nat. Photon.* **2013**, *7*, 634-638.
[26] Solomon, M. L., Saleh, A. A. E., Poulikakos, L. V., Abendroth, J. M., Tadesse, L. F., Dionne, J. A., Nanophotonic Platforms for Chiral Sensing and Separation, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 588-598.
[27] Isla, H., Crassous, J., Helicene-based chiroptical switches, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 39-49.

[28] Josse, P., Favereau, L., Shen, C., Dabos-Seignon, S., Blanchard, P., Cabanetos, C., Crassous, J., Enantiopure versus Racemic Naphthalimide End-Capped Helicenic Non-fullerene Electron Acceptors: Impact on Organic Photovoltaics Performance, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6277-6281.

[29] Pop, F., Zigon, N., Avarvari, N., Main-Group-Based Electro- and Photoactive Chiral Materials, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8435-8478.

[30] Naaman, R., Paltiel, Y., Waldeck, D. H., Chiral molecules and the electron spin, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 250-260.