

ADS DE CHIMIE

THÈME : LES HÉLICÈNES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante », p 23 à 30, l'Actualité Chimique n°449, mars 2020.

Article n°2 : « La chiralité à la lumière des matériaux moléculaires », p 49 à 57, l'Actualité Chimique n° 454, septembre 2020

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les hélicènes » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante

Résumé Cet article décrit comment, au cours de ces dernières années, la chimie des hélicènes combinée à la chimie de coordination et organométallique a ouvert la voie à un nouveau domaine d'ingénierie moléculaire de ligands hélicoïdaux π -conjugués. Des architectures très variées à topologie chirale contrôlée ont été conçues par association à divers éléments du tableau périodique : des hétéroatomes, des métaux, ou encore des lanthanides. Cette ingénierie moléculaire permet de donner une nouvelle dimension aux propriétés dites chiroptiques des structures chirales énantio-pures obtenues, étudiées en transmission (pouvoir rotatoire), en absorption (dichroïsme circulaire électronique, ECD) et en émission (émission polarisée circulairement, CPL). Cette stratégie donne aussi accès à des matériaux moléculaires chiraux pour des applications en tant que commutateurs chiroptiques dans les fonctions logiques électroniques ou comme émetteurs chiraux dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) à émission polarisée circulairement.

Mots-clés Chiralité, hélicènes, ions métalliques, propriétés chiroptiques, dichroïsme circulaire électronique, luminescence polarisée circulairement.

Abstract Helicenes and metal ions: a winning combination

This paper describes how, in the recent years, the chemistry of helicenes combined with coordination chemistry and organometallics has paved the way to a new domain of molecular engineering of helical π -conjugated ligands. Many architectures with a controlled chiral topology have been prepared from various elements of the periodic table, either heteroatoms, metals or even lanthanide ions. Such a molecular engineering allows the tuning of the chiroptical properties of the resulting enantiopure chiral structures, studied in transmission (optical rotation), absorption (electronic circular dichroism, ECD) and emission (circularly polarized emission, CPL). This strategy gives access to chiral molecular materials for applications as chiroptical switches in electronic logic gates or as chiral emitters in organic light-emitting diodes (OLEDs) with circularly polarized emission.

Keywords Chirality, helicenes, metallic ions, chiroptical properties, electronic circular dichroism circularly polarized luminescence.

Cet article est dédié à la mémoire de mon mentor, le professeur André Collet, décédé le 26 octobre 1999, soit il y a un peu plus de vingt ans.

Les [n]hélicènes sont l'archétype des molécules organiques à topologie hélicoïdale issues de la fusion en *ortho* de n cycles aromatiques (figure 1, p. 25) [1]. Ces molécules chirales possèdent un système π -conjugué étendu ; elles sont configurationnellement stables* à partir de cinq ou six cycles aromatiques *ortho*-fusionnés et présentent des propriétés chiroptiques* très intenses, issues de leur interaction avec une lumière polarisée. Les hélicènes énantioenrichis sont ainsi connus depuis 1956 [2] pour présenter des pouvoirs rotatoires* extrêmement forts, parmi les plus élevés présentés par des molécules organiques, ainsi que des réponses très intenses en dichroïsme circulaire* dans le domaine de l'UV-visible et dans le domaine infrarouge. Plus récemment, un engouement s'est développé autour de l'émission polarisée circulairement* (« circularly polarized luminescence », CPL), une propriété chiroptique issue de la combinaison de l'émission de fluorescence ou de phosphorescence avec la chiralité de la molécule (figure 1).

Les activités développées au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS-Université de Rennes), et notamment dans l'équipe « Organométalliques : Matériaux et Catalyse » (OMC), s'articulent autour des propriétés des complexes organométalliques étudiées sous différents angles, notamment leurs propriétés électroniques, électrochimiques, magnétiques, d'émission, catalytique ou de commutation. Plus particulièrement, depuis la fin des années 2000, notre groupe étudie comment l'incorporation d'un ion métallique au sein d'une structure de type hélicénique peut donner

lieu à de nouvelles découvertes et fonctionnalités issues de la synergie entre les deux mondes inorganique-organique. L'intérêt de cette stratégie pour les chimistes réside dans plusieurs aspects :

- créer de la diversité structurale difficile à exemplifier avec la chimie organique seule ;
 - obtenir de meilleures propriétés d'absorption, de luminescence et de transport de charges pour des applications dans les diodes électroluminescentes chirales (CP-OLED) et les dispositifs photovoltaïques ;
 - moduler les propriétés chiroptiques des systèmes *via* le métal pour l'obtention de commutateurs* chiroptiques.
- Quelques exemples représentatifs sont présentés dans cet article, afin de faire découvrir au lecteur le fort potentiel de ce champ pluridisciplinaire.

Une diversité structurale foisonnante

Un des grands principes de la chimie de coordination consiste à utiliser un métal de transition pour assembler plusieurs ligands autour de celui-ci. Nous avons pu exploiter cette approche pour organiser des ligands hélicéniques dans un espace contrôlé et créer ainsi de la diversité topologique dans la chimie des hélicènes. Le contrôle de la stéréochimie autour du métal s'avère être un aspect primordial pour organiser l'ensemble de la structure, la plupart du temps grâce à des phénomènes de transfert de chiralité du ligand vers le métal. Par ricochet, de cette stéréochimie contrôlée va surgir une

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Commutateur ou interrupteur moléculaire : système moléculaire qui oscille réversiblement entre deux états ou plus, et dans lequel une des propriétés (couleur, luminescence, structure) est fortement modifiée. La conversion peut être induite par la lumière (interrupteurs photochromiques) ou par un changement du pH, de la température, du courant électrique, du microenvironnement, par un stimulus redox, ou encore par la présence d'un ligand ou d'un métal. Dans le cas d'une molécule chirale, le pouvoir rotatoire, le dichroïsme circulaire ou le signal en CPL sont des modes de lecture possibles du système et on parle alors de commutateur ou interrupteur chiroptique.

Configuration absolue : la configuration est définie par la représentation tridimensionnelle de sa structure et représentée par un stéréodescripteur (rectus *R* ou sinistère *S*, delta Δ ou lambda Λ , minus *M* ou plus *P*, anticlockwise *A* ou clockwise *C* [3, 10]). L'association d'un stéréodescripteur à une étiquette physique (classiquement son pouvoir rotatoire, ou encore sa réponse en ECD à une longueur d'onde donnée), permettant de distinguer expérimentalement les deux énantiomères, définit la configuration absolue. Voir par exemple : *P*-(+) et *M*-(-)-**H1** sur la figure 1 qui précisent que l'énantiomère *P* du carbo[6]héliène est celui qui présente un pouvoir rotatoire positif à 589 nm (et négatif pour l'énantiomère *M*).

Dichroïsme circulaire électronique (ECD) : différence entre les coefficients d'absorption molaires d'une molécule chirale entre une lumière polarisée circulairement gauche (LCPG) et une lumière polarisée circulairement droite (LCPD). L'ECD s'exprime comme $\Delta\epsilon = \epsilon_G - \epsilon_D$, en $M^{-1} cm^{-1}$. Le rapport $g_{abs} = \Delta\epsilon/\epsilon$ sans dimension est appelé facteur de dissymétrie d'absorption et rend compte d'une transition électronique dite magnétiquement permise. Le dichroïsme circulaire électronique ECD caractérise un chromophore chiral absorbant dans le domaine UV-visible tandis que le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) s'intéresse aux transitions vibrationnelles.

Luminescence circulairement polarisée (CPL) : différence d'intensité entre l'émission spontanée d'une lumière circulairement polarisée gauche (LCPG) et celle d'une lumière circulairement polarisée droite (LCPD) par une substance chirale suite à son excitation photonique non polarisée. L'intensité émise ne présentant pas de valeur expérimentale absolue, le degré de luminescence polarisée s'exprime grâce au facteur de dissymétrie sans dimension g_{lum} qui se calcule à l'aide de la différence d'intensité entre les émissions LCPG et LCPD, notée $I_G - I_D$, rapportée à l'intensité totale de luminescence (i.e. $(I_G + I_D)/2$) pour chaque longueur d'onde, soit $g_{lum} = 2(I_G - I_D)/(I_G + I_D)$. g_{lum} peut donc prendre une valeur comprise entre -2 et +2 et doit être associé au rendement quantique de fluorescence pour correctement caractériser les systèmes étudiés. Il est également souvent comparé à son analogue, le facteur de dissymétrie d'absorption (g_{abs} , figure 1).

Pouvoir rotatoire : angle de déviation α (voir figure 1) du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement, pour un observateur situé en face du faisceau incident. On définit le pouvoir rotatoire spécifique selon la loi de Biot, $[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \times C}$, où α est le pouvoir rotatoire de la solution en degré, et dépend de la température, de la longueur d'onde et du solvant utilisés ; l est la longueur de la cuve en dm et C la concentration en $g cm^{-3}$. Le pouvoir rotatoire spécifique s'exprime donc en $deg cm^3 dm^{-1} g^{-1}$ et est souvent mesuré à 20 ou 25 °C et pour la longueur d'onde de la raie D du sodium à 589 nm. Le pouvoir rotatoire est relié à la biréfringence circulaire de Fresnel [3].

Propriété chiroptique : propriété optique issue de l'interaction d'une molécule chirale avec une lumière polarisée.

Stabilité configurationnelle : stabilité sous la forme d'un seul des deux énantiomères.

réponse chiroptique claire dépendant directement du métal utilisé et de ses caractéristiques. Par exemple, la coordination de ligands chélates hétéroditopiques $N^{\wedge}P$ de type aza[6]héliène-phosphole à un ion métallique tel que le palladium(II) ou le cuivre(I) a permis d'élaborer des architectures chirales sophistiquées de stéréochimies programmées par les caractéristiques du métal [4]. En effet, dans le complexe **Pd1** de la figure 2 (p. 25), les deux chélates $N^{\wedge}P$ s'arrangent autour de la géométrie plan-carré distordue du palladium(II), en position *cis* l'un par rapport à l'autre, grâce à l'effet *trans* entre les atomes N et P. De par la congestion stérique imposée par cette organisation, le métal et les deux atomes de phosphore qui sont des centres stéréogènes adoptent ainsi des stéréochimies fixées et reliées à la configuration absolue* de l'héliène de départ [(*P,P,R_P,R_P,\Delta_{Pd}*)-(+)-**Pd1** et (*M,M,S_P,S_P,\Lambda_{Pd}*)-(-)-**Pd1**]. Cette stéréochimie contrôlée a de fortes conséquences sur le spectre de dichroïsme circulaire électronique (voir [4]) dans lequel apparaissent de nouvelles transitions (de type « ligand-metal to ligand charge transfer ») caractéristiques de ce nouveau type d'assemblage. Dans le complexe **Cu1**, les deux chélates $N^{\wedge}P$ s'arrangent autour de la géométrie tétraédrique du cuivre(I). Dans ce cas, le manque de congestion stérique ne permet pas d'imposer la configuration relative du métal et des atomes de phosphore et la réponse chiroptique n'est pas amplifiée.

Par ailleurs, nous avons utilisé la chimie de coordination du platine comme une voie de synthèse d'héliènes organométalliques inédits appelés platinahéliènes (plus généralement des métallahéliènes), incorporant un ion platine(II) au sein du squelette héliénique. Ainsi, la simple réaction de cycloplatination a permis de bâtir l'hélice stable à six cycles ortho-fusionnés (**Pt1**, figure 2) à partir d'une architecture labile à quatre cycles (figure 3, p. 26) [5]. Notez que le centre Pt n'est pas un centre stéréogène mais que le platinacycle est incorporé dans l'hélice, qui présente une hélicité (angle dièdre entre les deux cycles aromatiques terminaux) de 52,3°, soit très proche de celle de **H1** (58,5°). **H1** et **Pt1** s'avèrent donc être des analogues structuraux, et ils possèdent également des propriétés chiroptiques similaires, avec des pouvoirs rotatoires intenses ($[\alpha]_D^{23}$ de +3 640 pour *P*-**H1** et +1 360 pour *P*-**Pt1** dans le dichlorométhane à des concentrations de 10^{-3} M). Cette stratégie s'est également avérée efficace pour la préparation de platinahéliènes de longueurs différentes (6, 7, 8 et 10 cycles ortho-fusionnés intégrant un ou deux ions platines [6], comme illustré figure 4 (p. 26) pour le bis-platina[10]héliène *M*-**Pt4**), et pour l'incorporation d'autres ions métalliques, comme l'iridium(III), ou d'hétéroéléments, comme le bore dans la structure **B1** [7]. Cette combinaison de la chiralité hélicoïdale avec des métallacycles ou des hétérocycles apporte aux héliènes des propriétés d'émission améliorées par rapport aux héliènes tout carbonés (voir figure 1 et dans le glossaire pour la définition de la CPL). De plus, à partir de l'architecture monohéliénique de type **Pt1**, il est possible de construire des systèmes dimériques d'héliènes, comme l'assemblage (*P,P*)-**Pt2** obtenu grâce à la connexion des deux centres P *via* deux ponts benzoate [8]. De façon très intéressante, la présence d'une liaison Pt(III)-Pt(III) au sein de l'assemblage **Pt2** fait apparaître des interactions de type σ - π (conjugaison entre la liaison Pt-Pt et le système π des héliènes) qui donnent naissance à de nouvelles transitions très intenses en dichroïsme circulaire électronique (ECD*). Notez que nous avons récemment réussi à mettre en œuvre la chimie des carbènes N-hétérocycliques (NHC)

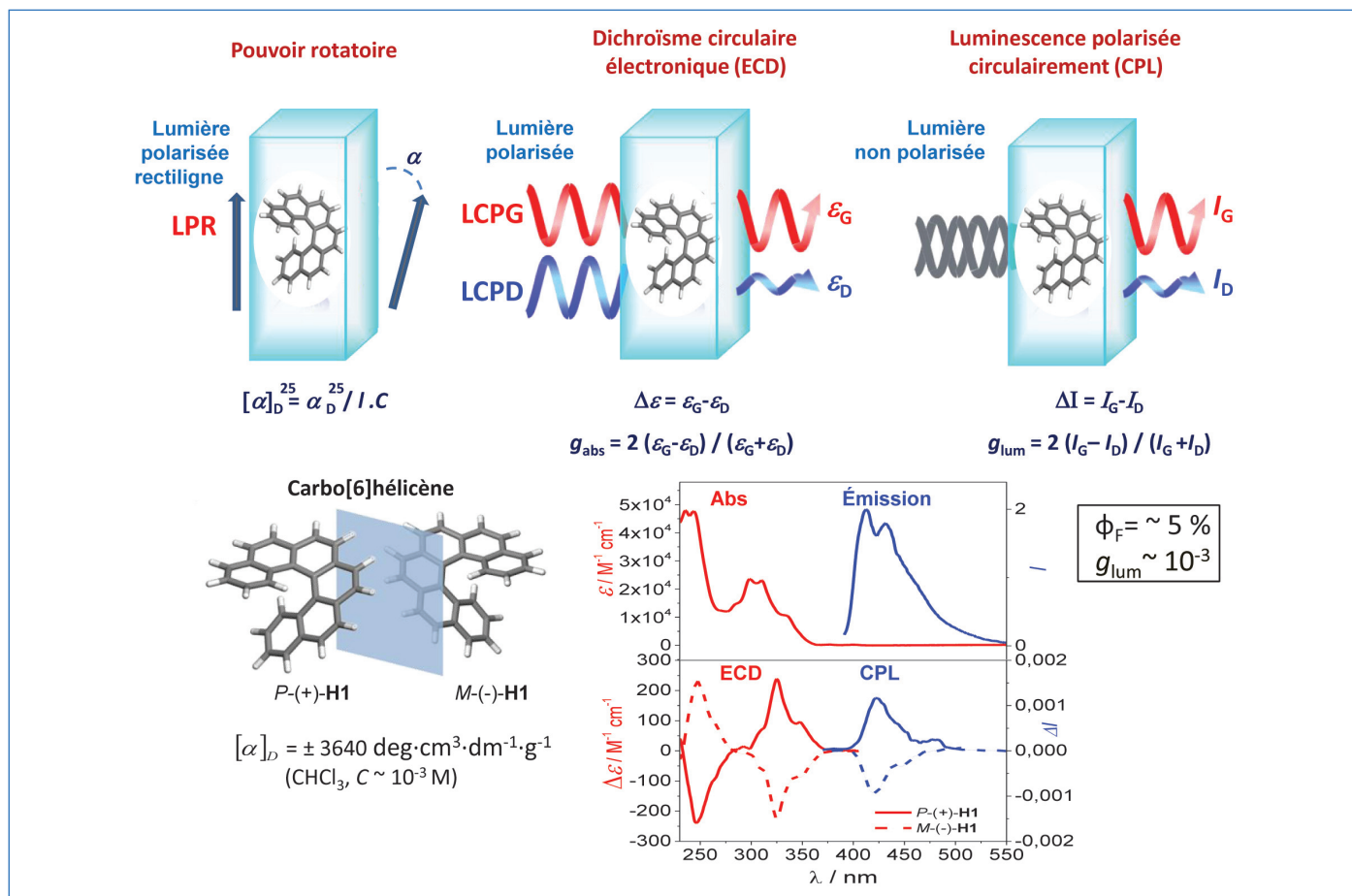


Figure 1 - Les énantiomères *P* et *M* du carbo[6]hélécène (noté **H1**). Principes du pouvoir rotatoire, du dichroïsme circulaire électronique et de l'émission polarisée circulairement. α est l'angle de rotation de la lumière polarisée rectilignement ; g_{abs} et g_{lum} sont appelés facteurs de dissymétrie, respectivement en absorption et en émission ; ϵ_D et ϵ_G (resp. I_D et I_G) sont respectivement les coefficients d'extinction molaire (resp. intensités émises) pour une lumière polarisée circulairement droite et gauche [3].

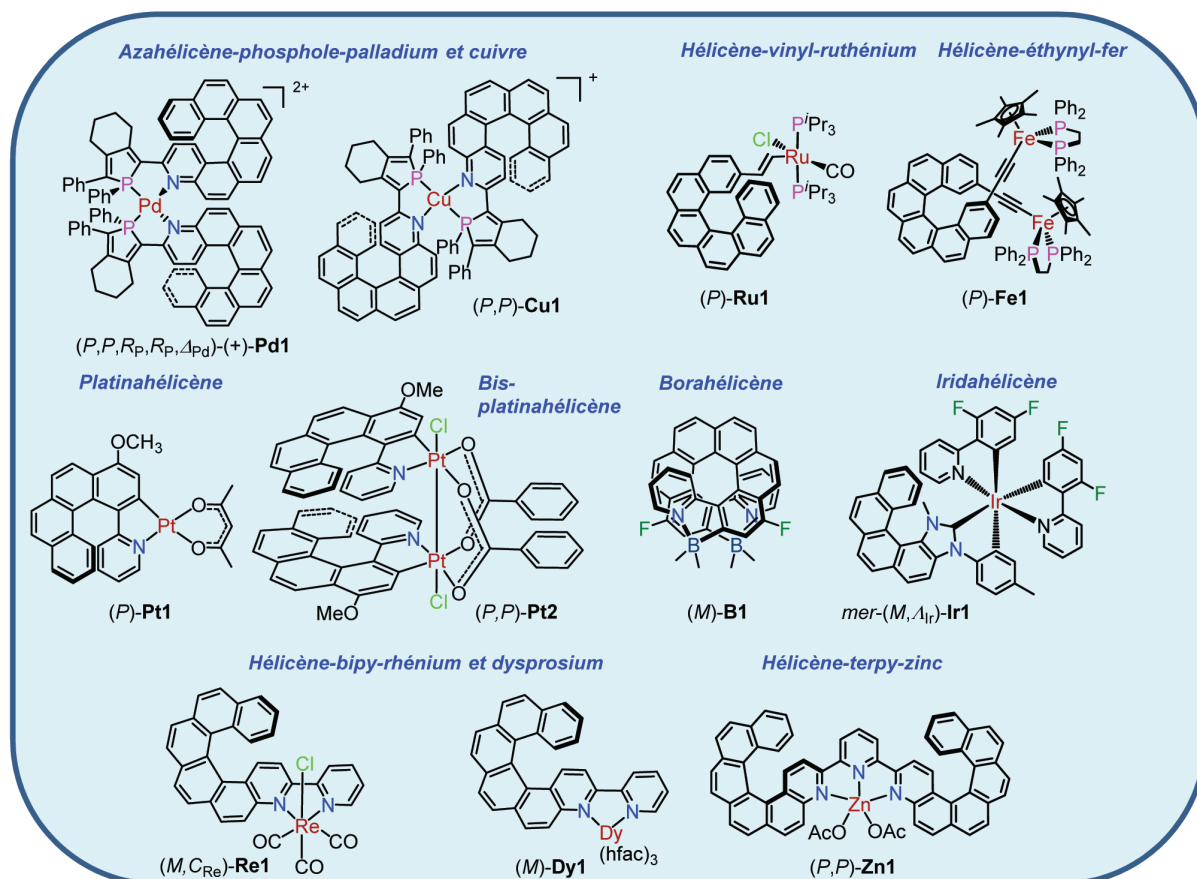


Figure 2 - Diversité des structures hélécéniques préparées à base de métaux de transition ou de lanthanide. Dy : dysprosium ; hfac : hexafluoroacétylacétonate ; OAc : acétate.

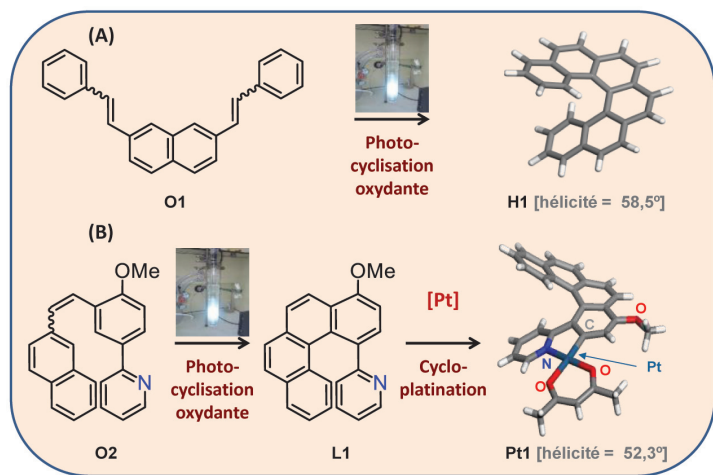


Figure 3 - Méthode synthétique utilisée au laboratoire pour la construction du squelette hélicoïdal. (A) Cas du carbo[6]helicène racémique préparé par irradiation avec une lampe à mercure (150 W) d'une solution hautement diluée d'oléfine **O1** dans du toluène en présence de diiode en quantité catalytique [1]. (B) Cas du platina[6]helicène préparé par la même voie photochimique à partir de **O2**, suivie d'une réaction de cycloplatination de **L1** en présence d'une base et d'un précurseur de platine [5]. Les helicènes sont obtenus sous forme racémique (mélange 50:50 des deux images miroir *P/M*) et sont ensuite séparés par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) sur phase stationnaire chirale. Voir des exemples de détails expérimentaux sur la figure 4.

en développant des ligands NHC-hélicéniques que nous avons pu complexer à un ion iridium(III) par cycloiridation, ce qui a donné accès aux iridahelicènes tels que **Ir1** présentant non seulement des spectres de ECD intenses mais également de la phosphorescence particulièrement longue (plusieurs centaines de microsecondes) et circulairement

polarisée (voir ci-après) [9]. Dans le cas de **Ir1**, à la stéréochimie *P/M* de l'hélice s'ajoutent les stéréochimies *fac/mer* et Δ/Λ de l'iridium de géométrie octaédrique portant des ligands hétéroditopiques de type $C^{\wedge}C$: et $C^{\wedge}N$ [10], avec des conséquences notables sur les réponses chiroptiques (voir plus loin, figure 6).

Une autre manière de créer de la diversité structurale est issue du greffage d'un ou deux ions métalliques (typiquement le ruthénium(II) [11] ou le fer(II) [12]) à la périphérie du cœur hélicénique, *via* un pont π -conjugué (de type éthényle ou éthyne), qui jouera le rôle de lien chimique et de connecteur électronique entre le métal et l'hélicène. Les complexes **Ru1**, **Ru2** et **Fe1** (figures 2 et 4) en sont des exemples représentatifs. La présence du pont rend le ligand hélicénique « non innocent », c'est-à-dire que l'application d'un potentiel redox aura non seulement un effet sur l'état redox du métal, mais également sur la densité électronique de l'hélice, permettant ainsi de moduler les propriétés électroniques et chiroptiques de l'hélice de façon très efficace (voir ci-après).

Enfin, la combinaison des helicènes avec des dérivés de la 2,2'-bipyridine (bipy) et de la 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) et leur chimie de coordination extrêmement riche ouvrent un panel très large de complexes chiraux. Nous n'en donnerons que trois exemples ici : les complexes de type $(N^{\wedge}N)ReCl(CO)_3$ (**Re1**) [13], $(N^{\wedge}N)Dy(hfac)_3$ où *hfac* = hexafluoroacétylacétone (**Dy1**) [14], et $(N^{\wedge}N^{\wedge}N)Zn(OAc)_2$ (**Zn1**) [15]. Cette stratégie permet d'incorporer dans les structures hélicéniques les propriétés typiques de chaque complexe obtenu : phosphorescence rouge pour les complexes du rhénium, magnétisme moléculaire pour ceux du dysprosium, et commutation de

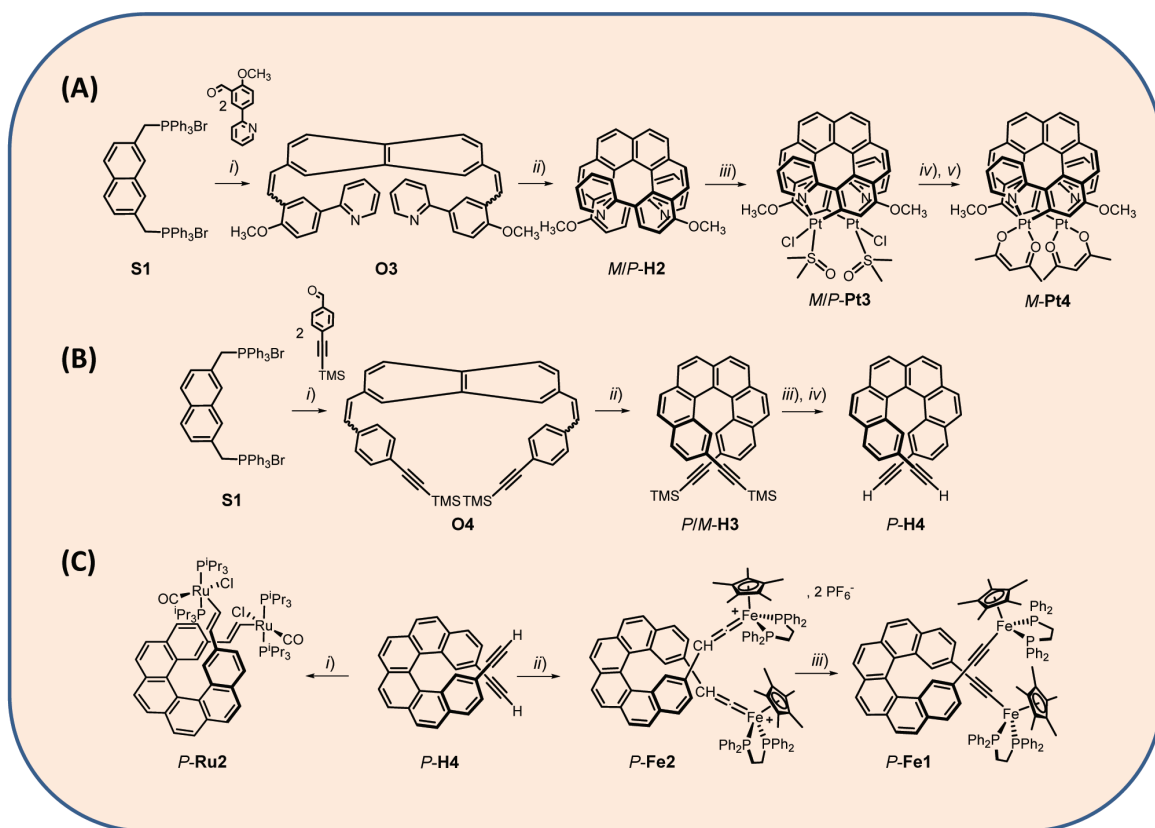


Figure 4 - (A) Synthèse du bis-platinahelicène énantiopur **M-Pt4**. Conditions : i) *n*-BuLi, THF, Ar, température ambiante (t.a.), 2 h, 91 % ; ii) *hν*, cat. I_2 , air, toluène, 16 h, t.a., 19 % ; iii) $Pt(dmsO)_2Cl_2$, Na_2CO_3 , toluène, reflux, Ar, 1 nuit, 84 % ; iv) *acacNa*, toluène, reflux, Ar, 2 h, 57 % ; v) HPLC chirale semi-préparative, Chiralpak IF (250 x 10 mm), hexane/éthanol/chloroforme (50/10/40), 41 % de chaque énantiomère, ee > 99,5 % [7]. (B) Synthèse du 2,15-bis-éthynyl-carbo[6]helicène énantiopur **P-H4**. Conditions : i) *n*-BuLi, THF, Ar, t.a., 3 h, 60 % ; ii) *hν*, cat. I_2 , air, toluène, 16 h, t.a., 40 % ; iii) K_2CO_3 , CH_2Cl_2 /MeOH (1/1), 1 nuit, 99 % ; iv) HPLC chirale semi-préparative, (S,S)-Whelk-O1 (250 x 10 mm) hexane/isopropanol (90/10), 48 % de chaque énantiomère, ee > 99,5 % [11]. (C) Synthèse des complexes organométalliques de Ru(II) et Fe(II) énantiopurs, **P-Ru2** et **P-Fe1** à partir de **P-H4**. Conditions : i) $RuH(CO)Cl(P^iPr_3)_2$, CH_2Cl_2 , t.a., 30 min., Ar, 80 % ; ii) $Fe(\kappa^2-dppe)(\eta^5-C_5Me_5)Cl$, MeOH, THF, $NaPF_6$; iii) THF, $tBuOK$, 77 % (deux étapes) [12].

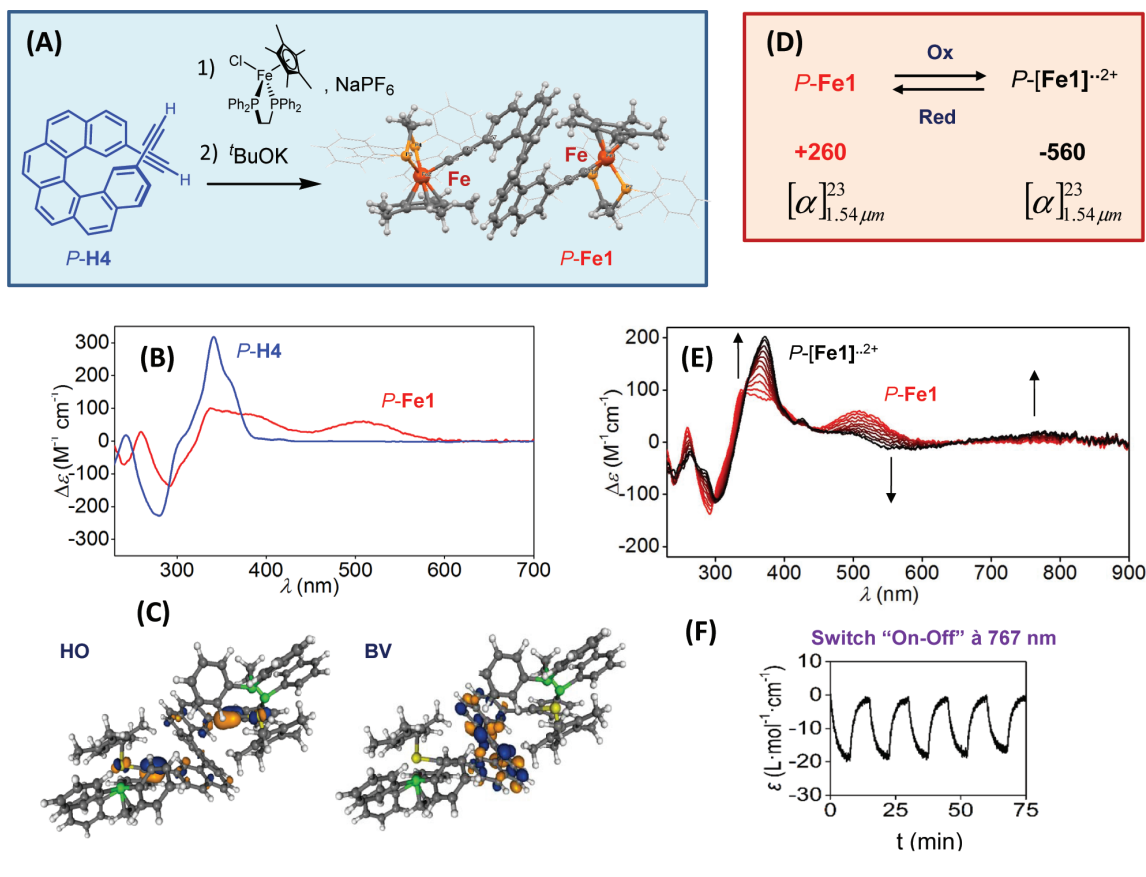


Figure 5 - (A) Préparation et structure radiocristallographique du complexe de fer-alcynyle *P*-**Fe1**; (B) comparaison des réponses en ECD de *P*-**H4** et *P*-**Fe1**; (C) HO et BV de **Fe1**; (D) processus redox réversible $P\text{-Fe1} \leftrightarrow P\text{-[Fe1]}^{2+}$; (E) variation de la réponse en ECD de *P*-**Fe1** en *P*-[**Fe1**]²⁺; (F) commutateur optique à 767 nm montrant la réversibilité et fatigabilité du processus observées par réponse UV-visible.

systèmes émissifs par coordination-décoordination avec du zinc.

Des propriétés chiroptiques exaltées et des phénomènes inattendus

Modification des propriétés des hélicènes

Le spectre ECD d'un hélicène comme *P*-**H4** présente majoritairement deux bandes typiques très intenses : une bande négative ($\Delta\epsilon < -200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 275 nm et une bande positive ($\Delta\epsilon > +300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) autour de 350 nm (figure 5B). Notez que la lecture directe de cette signature en ECD permet de déterminer la configuration absolue (*P*-(+)) et *M*-(-)) des hélicènes. Par ailleurs, dans les hélicènes substitués, ces deux bandes intenses sont régulièrement accompagnées d'une bande de plus faible intensité à des énergies plus basses.

Établir un lien chimique conjugué entre le métal et le ligand hélicénique permet d'induire des transferts de charge efficaces, de type « métal-to-ligand », « métal-ligand-to-ligand », ou encore des transferts intra-ligand ou inter-ligand. Ces transferts de charge influencent très fortement les réponses en dichroïsme circulaire, comme illustré figure 5B dans le cas du *P*-hélicène-bis-éthynyl-fer(II) *P*-**Fe1** préparé à partir du *P*-2,15-bis-éthynyl-hélicène *P*-**H4** (figure 5A). Ils sont mis en évidence par la forte diminution des bandes ECD-actives typiques des hélicènes vers 280 et 330 nm et par l'apparition de nouvelles bandes ECD-actives autour de 400 et 500 nm. Ces bandes ECD font intervenir des transitions électroniques impliquant les orbitales du métal comme montré dans la HO (orbitale moléculaire la plus haute

occupée) qui est centrée sur les ions fer, l'éthynyle et les aromatiques périphériques de l'hélice, tandis que la BV (orbitale moléculaire la plus basse vacante) est centrée sur l'hélice uniquement (figure 5C). La transition HO-BV centrée autour de 500 nm correspond donc à un transfert de charge de type « métal-ligand-to-ligand » et présente une réponse forte en dichroïsme circulaire ($\Delta\epsilon = 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Des transferts de charge à travers l'espace (« ligand-to-ligand ») peuvent également s'établir et influencer les réponses chiroptiques, comme nous l'avons observé dans des complexes d'or [16] ainsi que dans des hélicates à base de cuivre [17]. La présence d'ions métalliques dans ces architectures chirales apporte une nouvelle fonctionnalité qui est la possibilité de commuter leur état d'oxydation et d'accéder ainsi à des commutateurs* redox efficaces.

Commutation chiroptique redox

Un des aspects particulièrement intéressants du complexe **Fe1** est son oxydation considérablement facilitée par rapport à l'hexahélicène **H4**, grâce à la présence des ions métalliques qui rendent le cœur aromatique hélicoïdal plus facilement oxydable. Ainsi, les potentiels redox de première et seconde oxydation de **Fe1** sont de -0,64 V et -0,55 V par rapport à la référence ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc^+), tandis que l'hexahélicène **H1** s'oxyde autour de +1,4 V (vs. Fc^+/Fc) [18]. Il devient alors aisé d'effectuer la double oxydation de *P*-**Fe1** en *P*-[**Fe1**]²⁺ et d'observer la variation du spectre ECD et du pouvoir rotatoire (figure 5D et E). Nous voyons après cette double oxydation l'apparition d'une bande active en ECD autour de 770-800 nm, c'est-à-dire dans le proche infrarouge,

accompagnée de la forte diminution de la bande intense autour de 330-350 nm. De la même manière, une forte diminution du pouvoir rotatoire spécifique de *P-Fe1* a été observée pour la raie D du sodium ($[\alpha]_D^{23}$ variant de +5 132 pour l'espèce neutre à +497 pour l'espèce radicalaire bis-oxydée générée par oxydation au diode); encore plus étonnant, le pouvoir rotatoire mesuré dans le domaine des télécommunications, soit à 1,54 micron, change de signe ($[\alpha]$ à 1,54 μm allant de +260 à -560)! Il faut noter que les deux spins des ions Fe(III) interagissent peu, comme le montrent les potentiels de première et seconde oxydation très proches, ainsi que leur comportement magnétique [12]. Par ailleurs, le caractère parfaitement réversible des processus redox et la très bonne stabilité des espèces radicalaires oxydées ont permis d'accéder à un type original de commutateur chiroptique. L'activité de commutation peut être ici lue de différentes façons : par spectroscopie UV-visible (figure 5F), par dichroïsme circulaire électronique (figure 5E), ou par mesure du pouvoir rotatoire (figure 5D). De tels systèmes organométalliques hélicoïdaux constituent de parfaits modèles pour les théoriciens, avec qui nous travaillons de façon très étroite [19], pour développer des calculs numériques précis des propriétés chiroptiques.

Modulation de l'émission polarisée circulairement

L'émission polarisée circulairement (CPL) est l'équivalent du dichroïsme circulaire électronique (ECD) mais en émission [3, 20] et permet d'obtenir des informations structurales sur les états excités d'édifices chiraux (molécules, polymères, agrégats supramoléculaires, etc.). Moins classique que l'ECD, elle présente néanmoins un potentiel dans de nombreux domaines tels que la compréhension des processus biologiques (sondes sensibles à l'environnement chiral), la cryptographie, l'affichage à trois dimensions (3D), le transport et le stockage d'informations optique. Pour pouvoir utiliser la CPL dans les applications précédemment citées, il est donc nécessaire qu'un édifice chiral génère à la fois une valeur de $|g_{\text{lum}}|$ la plus élevée possible ainsi qu'un fort rendement quantique de luminescence. Dans les platinahélicènes tels que **Pt1**, le fort couplage spin-orbite de l'ion Pt(II) leur confère des propriétés de luminescence très originales pour des dérivés hélicéniques,

puisque ces hélicènes organométalliques émettent à température ambiante de la phosphorescence rouge efficace (rendement quantique de 10 %); cette phosphorescence est polarisée circulairement avec un facteur de dissymétrie de l'ordre de 10^{-2} (figure 6), ce qui correspond à un ordre de grandeur supérieur aux hélicènes organiques classiques ($|g_{\text{lum}}| = 1,2 \times 10^{-2}$ pour *P-Pt1* vs. $\sim 1 \times 10^{-3}$ pour *P-H1*). Les bonnes performances du complexe **Pt1** ont permis de l'incorporer dans des dispositifs de type diodes organiques luminescentes (OLED) et d'obtenir ainsi des OLED à émission polarisée circulairement [21]. Ce type de technologie d'OLED chirales permet d'éliminer les réflexions parasites de surface et d'augmenter la quantité de lumière émise, améliorant ainsi les performances de ce type d'éclairage. Nous avons donc poursuivi nos recherches dans ce domaine en explorant de nouvelles structures hétéroatomiques ou organométalliques hélicoïdales inédites, telles que le complexe d'hélicène-bipyridine-rhénium **Re1** (figure 2) émetteur de phosphorescence rouge et CPL-actif [13], l'azabora[10]hélicène **B1** émettant de la lumière polarisée circulairement bleue ($|g_{\text{lum}}| \sim 1 \times 10^{-3}$, figure 6) [7], ou encore le complexe d'hélicène-NHC-iridium **Ir1** émettant de la phosphorescence verte [9] avec des temps de vie particulièrement longs (figure 6). Cette dernière phosphorescence est polarisée circulairement ($|g_{\text{lum}}| \sim 1$ à 4×10^{-3}) et son intensité dépend à la fois de la stéréochimie de l'hélice (*P/M*) et de celle de l'iridium (soit delta (Δ_{Ir}) soit lambda (Λ_{Ir})), induisant un effet de « match-mismatch » dans les spectres de CPL, ce qui permet de moduler de façon très efficace les réponses chiroptiques par ingénierie moléculaire.

Les hélicènes en mouvement

La coordination d'un précurseur métallique impose au ligand de modifier sa géométrie pour pouvoir accommoder l'ion métallique. Ceci permet de mettre en action le ligand en stimulant un mouvement conformationnel. Ce changement de géométrie peut s'accompagner d'une réponse chiroptique très forte résultant du changement d'environnement du métal. Des applications potentielles de ce principe sont naturellement les moteurs moléculaires, ou encore la détection d'ions. Ainsi, nous avons récemment préparé la bipyridine hélicoïdale énantiopure (*P,P*)-**H5** qui, par coordination au

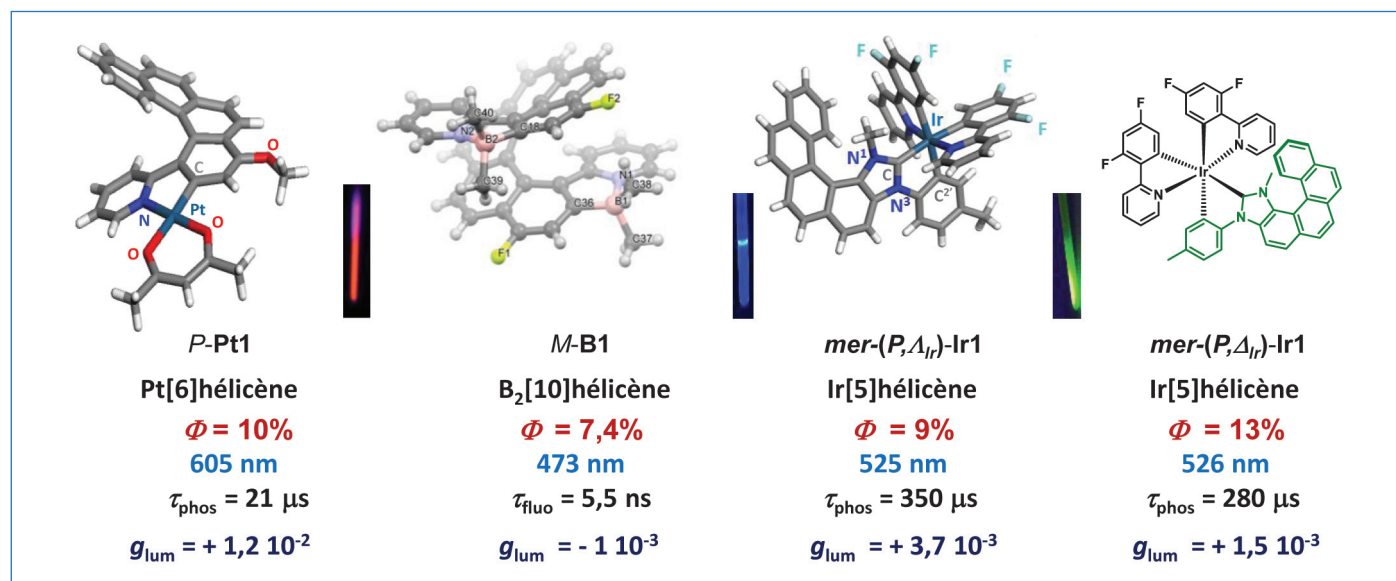


Figure 6 - Exemples d'hélicènes organométalliques (**Pt1** et **Ir1**) et hétéroatomiques (**B1**) présentant de la lumière polarisée circulairement. Les deux stéréoisomères *mer-(P,Λ_{Ir})* et *mer-(P,Δ_{Ir})* de **Ir1** présentent des temps de vie et des facteurs de dissymétrie de phosphorescence différents.

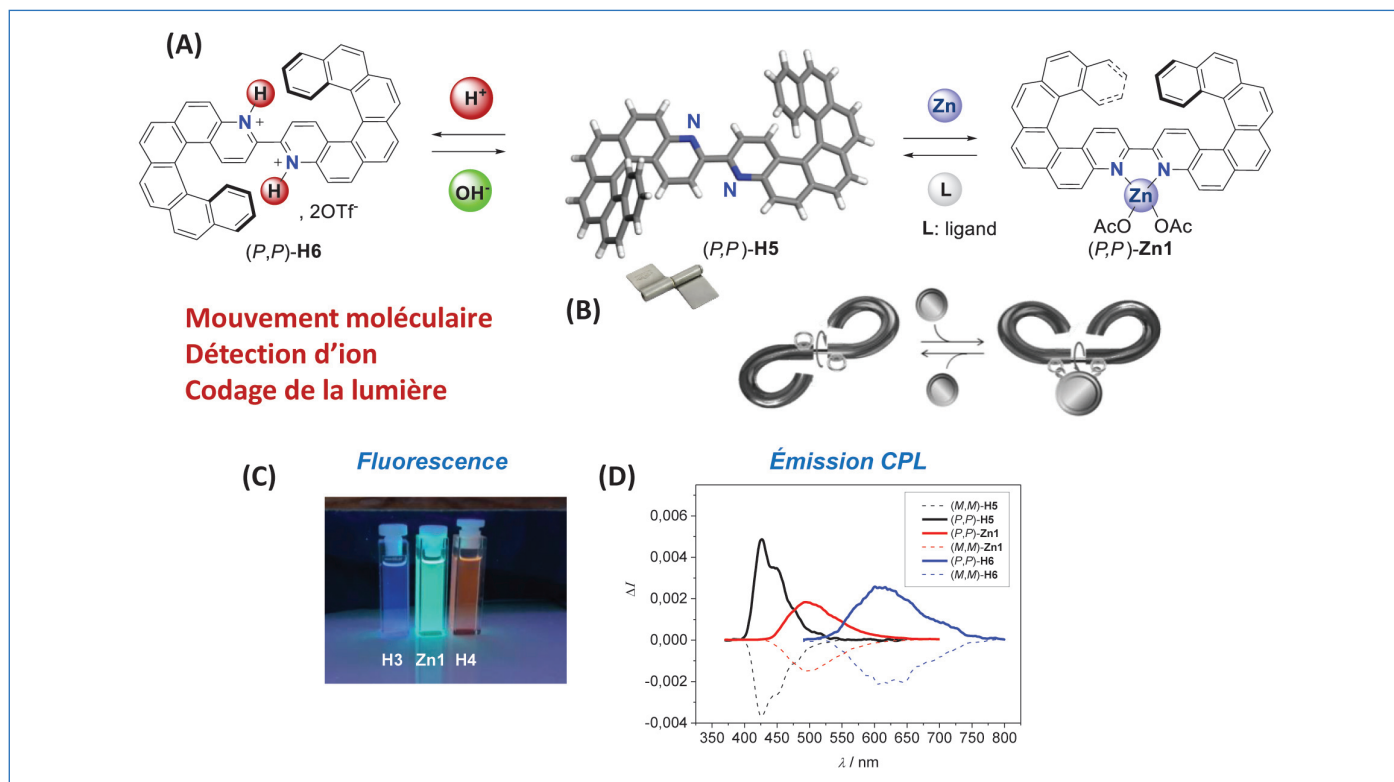


Figure 7 - (A) Coordination réversible d'ions zinc et d'ions H^+ par le ligand bis-hélicène-bipyridine (P,P) -H5 en, respectivement, (P,P) -Zn1 et (P,P) -H6. (B) Mouvement de type charnière associé au changement conformationnel de H5. (C) Émission de fluorescence et (D) spectres CPL des systèmes énantiopurs en solution dans le dichlorométhane et à température ambiante.

zinc-bisacétate, voit sa géométrie passer de *N,N-trans* à *N,N-cis* pour accommoder l'ion $Zn(II)$ (figure 7A) [22]. H5 se comporte donc comme une charnière mise en mouvement via l'ion métallique (figure 7B). Ce mouvement moléculaire est réversible puisque l'action d'un ligand compétiteur permet au système de revenir à son état initial. Nous avons ainsi créé un nouveau type de commutateur moléculaire chiroptique chimique. Toutefois, pour accéder à de réels moteurs moléculaires, il serait nécessaire d'imposer de la congestion stérique autour de l'unité bipy afin de contrôler le sens du mouvement. Le bis-hélicène-bipyridine (P,P) -H5 présente également une émission bleue circulairement polarisée et de signe positif (figure 7C et D) qui est fortement modifiée dans le complexe de zinc (P,P) -Zn1 émettant une lumière bleu-vert polarisée circulairement de même signe. De manière similaire, l'action réversible de H^+ et OH^- permet d'accomplir un commutateur chiroptique acido-basique, dans lequel la forme protonée (P,P) -H6 présente une émission rouge et un signal CPL positif autour de 650 nm. Un tel système chiral émissif permettant d'induire un mouvement moléculaire par détection d'un ion et changement drastique de sa réponse chiroptique peut également être considéré comme une façon de coder la lumière via la modulation de sa réponse CPL.

Vers des molécules inédites prometteuses

Les travaux de recherche que nous menons dans notre équipe s'inscrivent dans la conception de molécules hélicoïdales hétéroatomiques et/ou organométalliques originales, aux propriétés optiques et électroniques inédites. En tirant parti de la très riche et foisonnante chimie des métaux de transition et des autres éléments du tableau périodique, nous créons une diversité structurale chirale difficile à réaliser avec les seuls outils de la chimie organique. Ceci nous donne accès à un très large panel de molécules dont les propriétés inédites

peuvent être étudiées de façon précise, utilisées comme modèles par les théoriciens et appliquées dans des fonctions variées, comme la commutation chiroptique, l'utilisation d'émetteurs polarisés circulairement dans les OLED ou encore la détection d'ions. Ces systèmes π -conjugués hélicoïdaux semi-conducteurs semblent donc avoir un bel avenir devant eux [23].

L'auteur remercie toutes les personnes qui ont contribué à ce travail (étudiants et collaborateurs) – en particulier Régis Réau avec qui ce travail a été démarré fin 2005 –, ses collègues proches de l'ISCR, ainsi que Ludovic Favereau et Stéphane Rigaut pour leur relecture constructive.

- [1] Chen C.-F., Shen Y., *Helicene Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer, **2017**.
- [2] Newman M.S., Lednicer D., The synthesis and resolution of hexahelicene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, p. 4765.
- [3] Collet A., Crassous J., Dutasta J.-P., Guy L., *Molécules chirales : Stéréochimie et propriétés*, EDP Sciences, **2006**.
- [4] Graule S. et al., Metal-bis(helicene) assemblies incorporating π -conjugated phosphole-azaborahelicene ligands: impacting chiroptical properties by metal variation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 3183.
- [5] Norel L. et al., Metallahelicenes: a novel family of easily accessible helicene derivatives exhibiting important and tuneable chiroptical properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 99.
- [6] Shen C. et al., Straightforward access to mono- and bis-cycloplatinated helicenes that display circularly polarized phosphorescence using crystallization resolution methods, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, p. 1915.
- [7] Shen C. et al., Synthesis and chiroptical properties of hexa-, octa- and deca-azaborahelicenes: influence of the helicene's size and of the number of boron atoms, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 407.
- [8] Anger E. et al., From hetero- to homo-chiral bis(metallahelicenes) based on a Pt^{III} - Pt^{III} bonded scaffold: isomerisation, structure and chiroptical properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 3800.
- [9] Hellou N. et al., Enantiopure cycloirradiated complexes bearing a pentahelicene N-heterocyclic carbene and displaying long-lived circularly-polarized phosphorescence, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 8236.
- [10] Amouri H., Gruselle M., *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*, Wiley-VCH, **2009**.

[11] Anger E. *et al.*, Ruthenium-vinylhelicenes: remote metal-based tuning and redox switching of the chiroptical properties of a helix core, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 15628.

[12] Shen C. *et al.*, Iron-alkynyl-helicenes: redox-triggered chiroptical tuning in the vibrational and telecommunication domain, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 8062.

[13] Saleh N. *et al.*, Enantio-enriched CPL-active helix-bipyridine-rhenium complexes, *Chem. Comm.*, **2015**, 51, p. 3754.

[14] Ou-Yang J.-K. *et al.*, Improved slow magnetic relaxation in optically pure helix-based Dy^{III} single molecule magnet, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, p. 14474.

[15] Isla H. *et al.*, Conformational changes and chiroptical switching of enantiopure bis-helical terpyridine upon Zn²⁺ binding, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, p. 5932.

[16] El Sayed Moussa M. *et al.*, Bimetallic gold(I) complexes with ethynyl-helix and bis-phosphine ligands: understanding the role of aurophilic interaction in their chiroptical properties, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 6075.

[17] Vreshch V. *et al.*, Assembly of helix-capped N,P,N,P-helicands within Cu^I-helicates: impacting chiroptical properties by ligand-ligand charge transfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 1968.

[18] Vacek J. *et al.*, Anodic deposition of enantiopure hexahelicene layers, *ChemElectroChem*, **2018**, 5, p. 2080.

[19] Shen C. *et al.*, Redox-active chiroptical switching in mono- and bis-iron-ethynyl-carbo[6]helicenes studied by electronic and vibrational circular dichroism and resonance Raman Optical Activity, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, p. 15067.

[20] Harada N., Nakanishi K., Berova N., *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2012**.

[21] Brandt J.R., Wang X., Yang Y., Campbell A.J., Fuchter M.J., Circularly polarized phosphorescent electroluminescence with a high dissymmetry factor from PHOLEDs based on a platinahelicene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 9743.

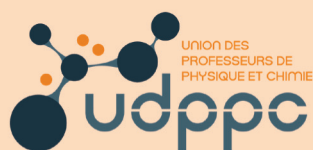
[22] Isla H. *et al.*, Bis-4-aza[6]helix: a bis-helical 2,2'-bipyridine with chemically-triggered chiroptical switching activity, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, p. 5383.

[23] Dhbaibi K., Favereau L., Crassous J., Enantioenriched helices and helicenoids containing main-group elements (B,Si,N,P), *Chem. Rev.*, **2019**, 119, p. 8846.

Jeanne CRASSOUS,

Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (CNRS/Université de Rennes 1/École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes/INSA Rennes).

* jeanne.crassous@univ-rennes1.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les **Bup** de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du **Bup** en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée

Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

La chiralité à la lumière des matériaux moléculaires

Une nouvelle direction pour l'électronique organique

- 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 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'application 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 présentée dans cet article au travers d'exemples d'architectures moléculaires hélicoïdales développées ces dernières années, laissant entrevoir de nouvelles perspectives en électronique organique chirale.
- Mots-clés** Chiralité, systèmes moléculaires hélicoïdaux, lumière circulairement polarisée, hélicènes, colorants organiques, couplage excitonique chiral, CP-OLED.

- Abstract** Chirality in light of molecular materials: a new direction for organic electronics
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 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, 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 et que le reflet d'une main droite dans un miroir est une main gauche [1].

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 [2]. 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 présentes 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, « electronic circular dichroism »), associé à la différence d'absorption d'une lumière circulairement polarisée gauche (« left », L) ou droite (« right », R) pour un énantiomère donné, exprimé en $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ [1, 5].

- La luminescence circulairement polarisée (CPL, « 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

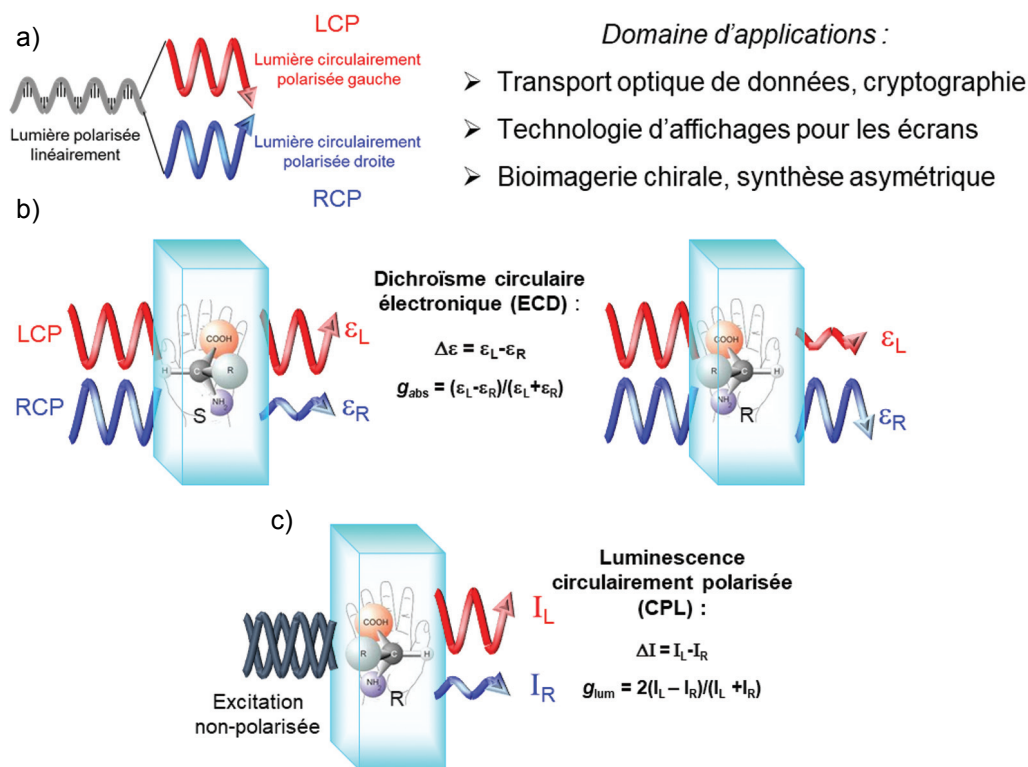


Figure 1 - a) Représentation d'une lumière linéairement polarisée se décomposant en ondes lumineuses circulairement polarisées gauche et droite. b) Illustrations des principes du dichroïsme circulaire électronique (ECD) et c) de l'émission de lumière circulairement polarisée (CPL) avec g_{abs} et g_{lum} , 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 »).

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].

Outre les différences d'absorption et d'émission, les processus d'ECD et de CPL sont également caractérisés par des facteurs de dissymétrie nommés g_{abs} et g_{lum} , respectivement ($g_{abs} = (\epsilon_L - \epsilon_R) / (\epsilon_L + \epsilon_R)$ 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 recherche, 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 leur attribue un potentiel considérable dans divers domaines d'applications et suggère de nouvelles perspectives 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].

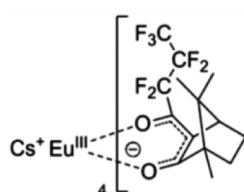
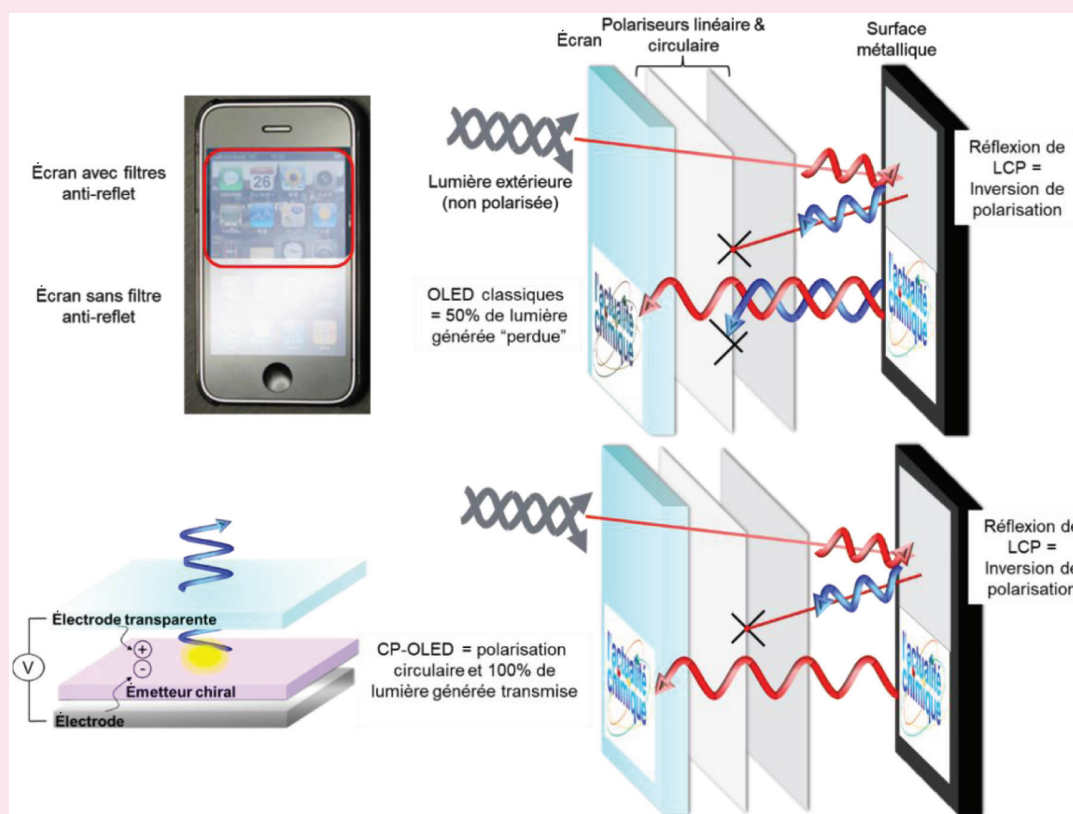
Enfin, générée au sein de diodes organiques électroluminescentes (OLED), la lumière circulairement polarisée représente également une opportunité crédible pour augmenter significativement les performances des dispositifs d'affichage (voir encadré 1) [11]. Toutes ces potentialités restent encore sous-explorées 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'ondes 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].

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 termes de polarisation circulaire de luminescence ($g_{lum} \sim 10^{-2}$ - 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 OLED émettrices de lumière circulairement polarisée (CP-OLED, voir encadré 1). 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

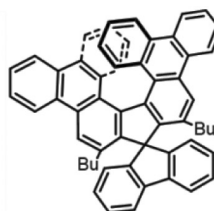
CP-OLED et dispositifs d'affichage

L'élaboration de diodes électroluminescentes organiques à lumière circulairement polarisée (CP-OLED) 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 leur surface (voir *figure*). 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*), qui va ensuite être réfléchi à la surface métallique de l'écran, entraînant une inversion de polarisation (LCP gauche → LCP droite). 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 réfléctée. 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-OLED au sein de ces écrans, générant une électroluminescence circulairement polarisée capable de traverser les filtres antireflets polarisés sans perte d'intensité, avec un gain réel en termes d'autonomie des dispositifs portables. Une des voies les plus prometteuses pour obtenir de telles CP-OLED 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.



$\text{CsEu}(-)\text{-hfbc}_4$, (hfbc = 3-heptafluorobutyl camphorate)
 $g_{\text{lum}} \sim 1,4$, $\phi \sim 0,03$

S. Kaizaki, G. Muller *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13814.



Émetteur CPL organique
 fondée sur un carbo[7]hélécène
 $g_{\text{lum}} \sim 0,03$, $\phi \sim 0,3$

K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4080.

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

moléculaires et améliorer le degré de polarisation de leur émission [11, 14].

La luminescence circulairement polarisée et 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]hélécène, constituée de six 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 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

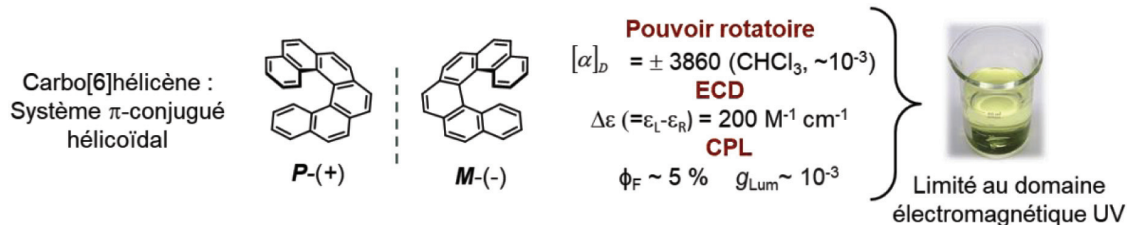


Figure 3 - Structures chimiques du carbo[6]hélécène avec ses deux énantiomères *P* et *M* et leurs propriétés chiroptiques caractéristiques.

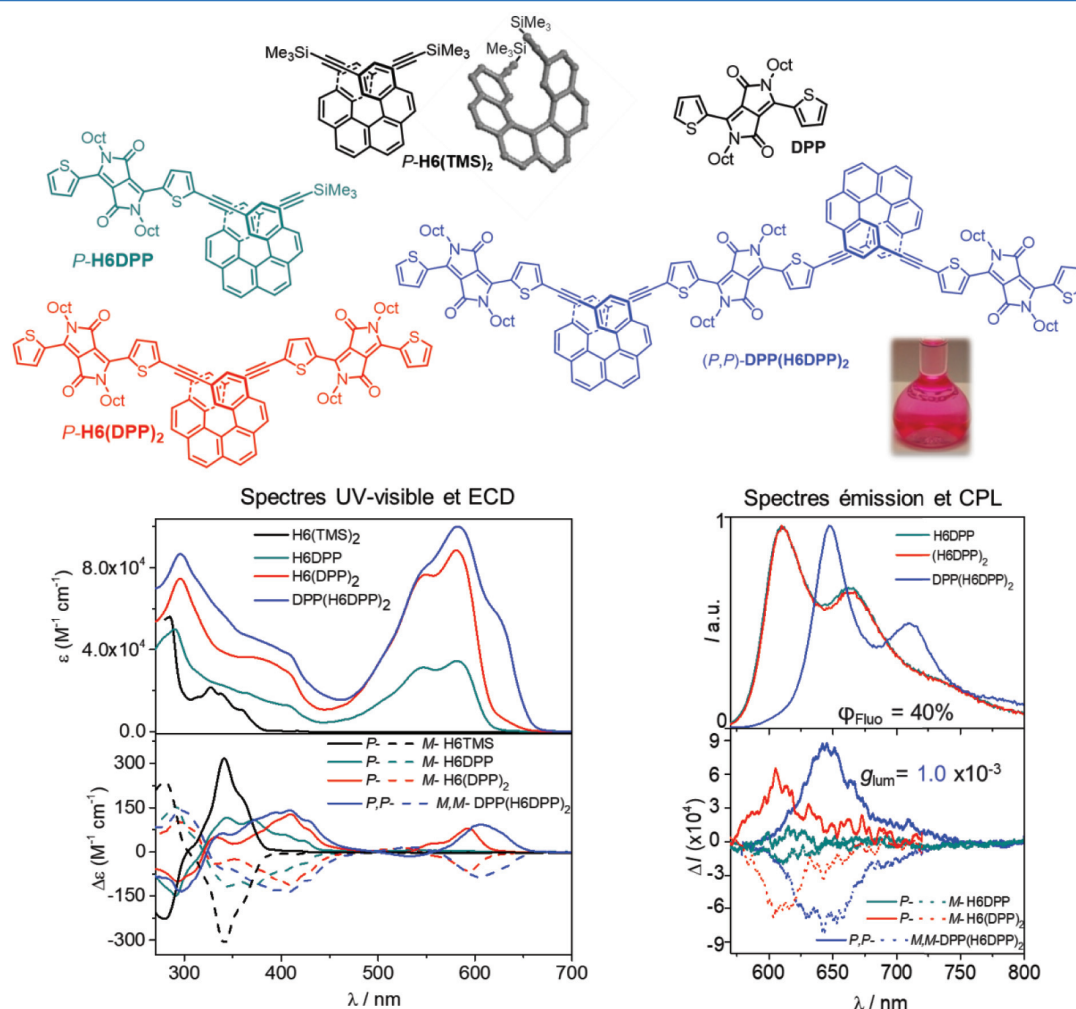


Figure 4 - Structures chimiques des colorants chiraux hélécène-dicétopyrrolopyrrole. Spectres d'absorption UV-visible, d'ECD, de fluorescence et de CPL des composés *P*- et *M*-H6(TMS)₂ (noir), *P*- et *M*-H6DPP (vert), *P*- et *M*-H6(DPP)₂ (rouge) et *P,P'*- et *M,M'*-DPP(H6DPP)₂ (bleu) mesurés dans le dichlorométhane à 298 K (TMS : triméthylsilyl ; Oct : *n*-octyl).

chromatographie chirale et de stéréochimie dynamique à l'Université d'Aix-Marseille.

La topologie spécifique du système π -conjugué hélicoïdal leur confère notamment d'intenses propriétés chirales optiques à l'échelle moléculaire (chiroptiques, interaction électronique avec une lumière polarisée, voir figure 1). 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 hélécènes 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 « rouge 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 Inc.). 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 composé 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].

Outre les signatures typiques du colorant DPP, caractérisées par des processus d'absorption et de fluorescence intenses dans le domaine du visible et du rouge lointain ($\epsilon \sim 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\phi \sim 40\%$ 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 ($\phi \sim 40\%$) 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, $10^{-4} < g_{\text{lum}} < 10^{-2}$) [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 bifonctionnalisés 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 encadré 2), 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 positif) 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.

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 hélicénique. 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 naphtalimide (figure 6, collaboration avec C. Cabanetos et P. Blanchard du laboratoire Moltech Anjou, UMR CNR 6200, Angers).

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-DPP précédents. Par exemple, la transition à 425 nm, résultant d'un transfert de charge entre la partie hélicénique et les unités naphtalimide, montre un facteur de dissymétrie g_{abs} d'environ 8×10^{-3} pour **H6(NPh)₂** et 4×10^{-3} pour **H6NPh** ($g_{\text{abs}} = 7 \times 10^{-4}$ 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]).

De façon intéressante, il nous a été possible d'étudier les transitions électroniques à caractère de transfert de charge 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'OLED, réponse

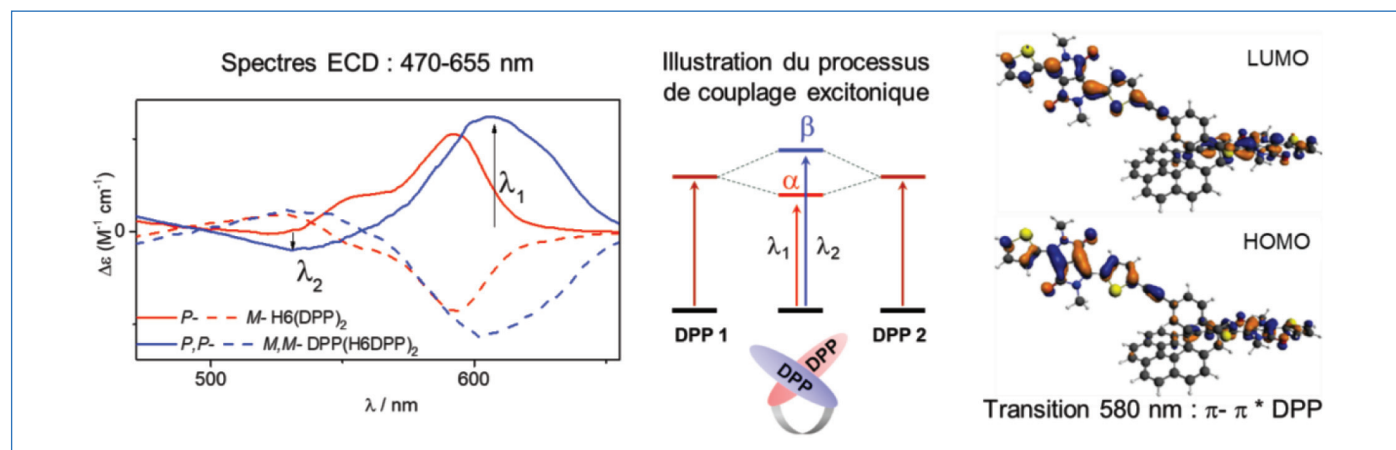
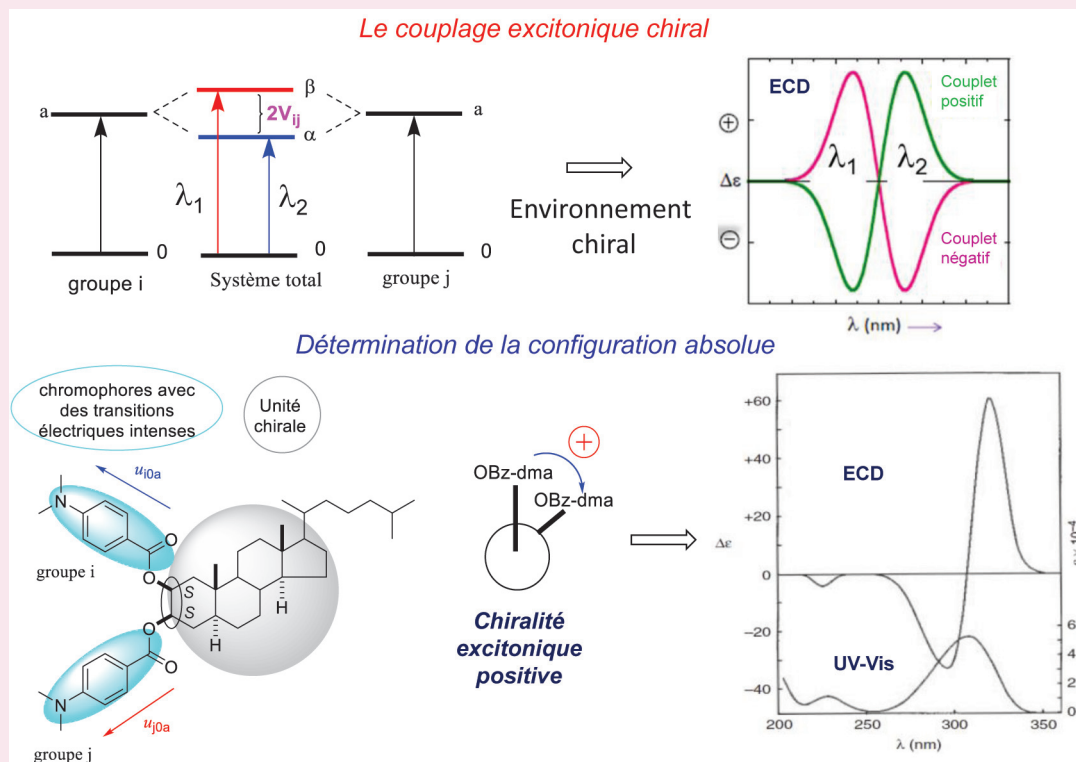


Figure 5 - Expansion de la réponse ECD des colorants hélicène-dicétopyrrolopyrrole avec une illustration du principe du couplage excitonique et représentation des orbitales moléculaires frontières pour la molécule **H6(DPP)₂**. Les chromophores DPP interagissent entre eux à l'état excité et forment deux 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 ($0 \rightarrow \alpha$, λ_1 et $0 \rightarrow \beta$, λ_2), avec des réponses chiroptiques opposées en signes et caractéristiques de la configuration absolue de l'entité moléculaire considérée (voir encadré 2).

Couplage excitonique chiral [5]

Lorsqu'un composé chiral contient deux chromophores identiques présentant des transitions $\pi\pi^*$ très intenses (correspondant à un 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 $\pi\pi^*$ intenses entre l'état fondamental 0 et l'état excité a), le couplage entre ces deux groupes benzoate 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'ondes et bande positive aux plus grandes longueurs d'ondes) 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.



Principe du couplage excitonique chiral appliqué à des diols-1,2 chiraux (voir les travaux de Harada, Berova et Nakanishi [31]).

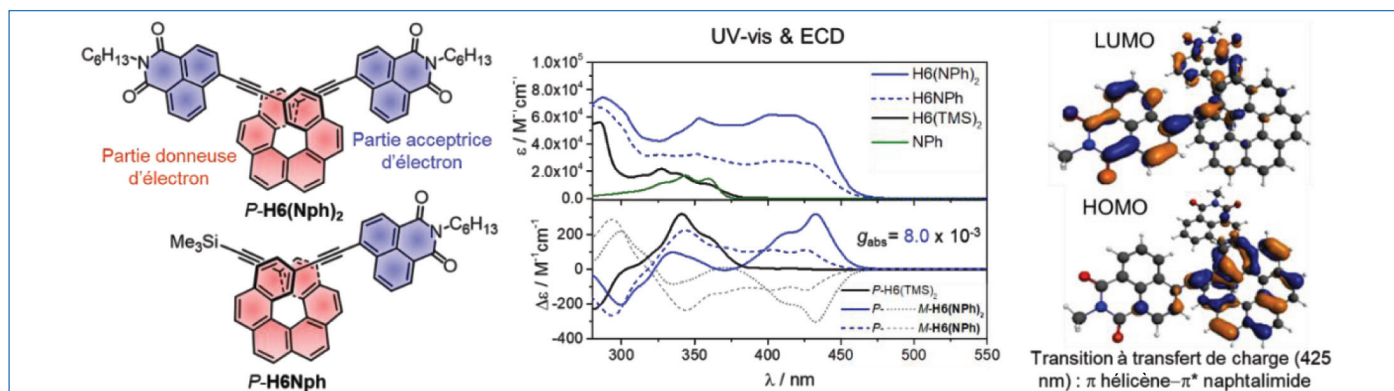


Figure 6 - Structures chimiques des colorants hélicène-naphtalimide **H6(NPh)** et **H6(NPh)₂** avec leurs spectres d'absorption UV-visible et d'ECD, le facteur de dissymétrie g_{abs} mesuré à 425 nm pour **H6(NPh)₂** et la représentation des orbitales moléculaires impliquées dans la transition de transfert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

en optique non linéaire). Le solvatochromisme a fait l'objet de nombreuses études dans le cas de luminophores achiraux mais reste quasiment inexploré pour 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 (le cyclohexane, le

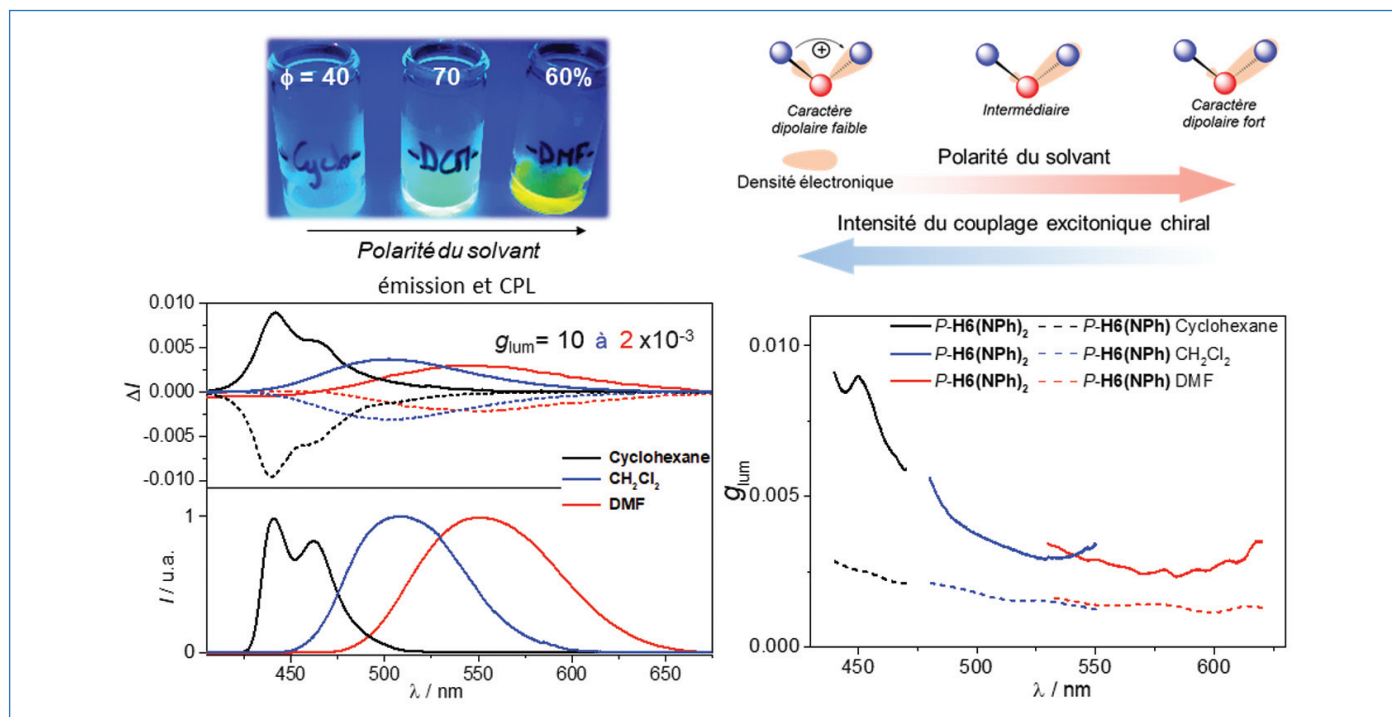


Figure 7 - Image de l'émission de **H6(NPh)₂** dans des solvants de polarités différentes (cyclohexane, dichlorométhane (CH_2Cl_2) et diméthylformamide (DMF)) avec les rendements quantiques de fluorescence, les spectres d'émission et CPL associés. Illustration de l'impact de la polarité du solvant sur 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.

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'ondes de fluorescence ont pu être enregistrées, traduisant un dipôle important de l'hélicène bisnaphthalimide 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 naphthalimide, 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} $\sim 8,0 \times 10^{-3}$ 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 naphthalimide 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 monofonctionnalisé par une unité naphthalimide (**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 $g_{\text{lum}} \sim 10^{-2}$ pour les **H6(NPh)₂**). Bien que ce dernier reste encore modeste par rapport aux complexes de lanthanides chiraux ($g_{\text{lum}} \sim 10^{-1-1}$) ou pour des applications pratiques, ces études expérimentales et théoriques apportent des connaissances indispensables pour atteindre des valeurs de g_{lum} en CPL supérieures 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'OLED, dans

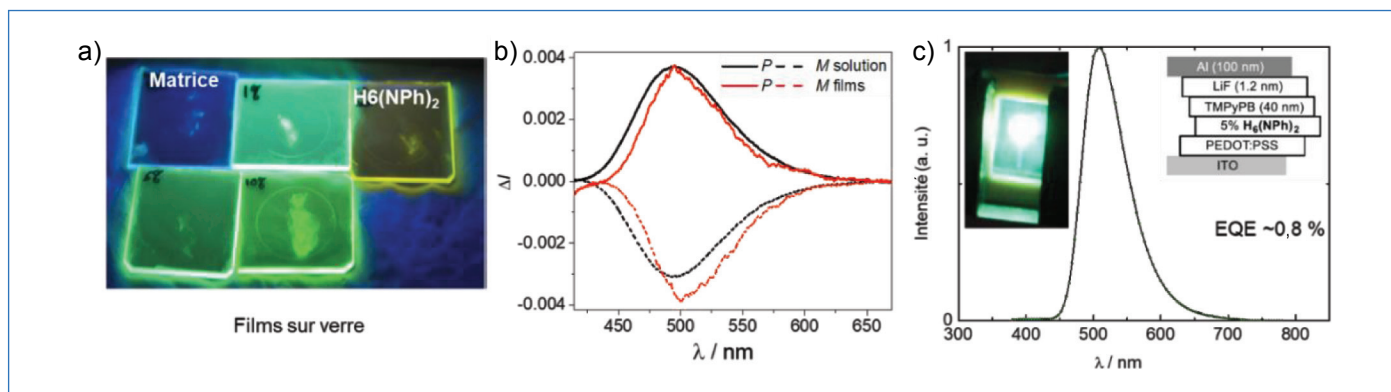


Figure 8 - a) Fluorescence de films d'hélicène-naphtalimide $H6(NPh)_2$ déposés sur plaque de verre avec différents taux de dopage de l'émetteur dans une matrice organique. b) Réponse CPL associée pour le film renfermant 5 % de $H6(NPh)_2$ (rouge pour les deux énantiomères à l'état solide avec les mesures 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.

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, tout comme leur intensité d'émission (rendement quantique de fluorescence > 20 %), confirmant leur potentiel pour explorer la conception de CP-OLED (figure 8). Finalement, les premiers dispositifs obtenus ont mis en avant des rendements externes particulièrement prometteurs pour des architectures d'OLED 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. Ce travail collectif et multidisciplinaire permet d'envisager dans un futur proche les premières CP-OLED 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'OLED

Bien que mentionnées brièvement dans cet article, d'autres applications liées au domaine des matériaux organiques moléculaires chiraux et/ou à 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, en absorption ou en émission, à l'aide de stimulus tels que la lumière, le pH ou un processus d'oxydoréduction 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 (« chirality induced spin selectivity ») [30].

Ces derniers points font actuellement l'objet d'intenses recherches aux niveaux 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.

Les auteurs remercient 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 Jagellonian, Pologne) et Jochen Autschbach (Université de Buffalo, États-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, le CNRS et la division Chimie organique de la Société Chimique de France.

- [1] A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, L. Guy, *Molécules chirales : Stéréochimie et Propriétés*, EDP Sciences, **2006**.
- [2] V.-R. Pasteur, *Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, Oeuvres de Pasteur*, Masson, vol. 1, **1922**.
- [3] A.D. Garcia *et al.*, L'asymétrie de la vie : une origine extraterrestre ?, *L'Act. Chim.*, **2019**, 446, p. 34-40.
- [4] H.B. Kagan, M. Tabart, Chiralité et synthèse asymétrique en chimie thérapeutique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 393-394, p. 31-38.
- [5] N. Berova, L.D. Bari, G. Pescitelli, Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, p. 914-931.
- [6] J.P. Riehl, F.S. Richardson, Circularly polarized luminescence spectroscopy, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, p. 1-16.
- [7] N. Chen, B. Yan, Recent theoretical and experimental progress in circularly polarized luminescence of small organic molecules, *Molecules*, **2018**, 23, 3376.
- [8] J. Han *et al.*, Recent progress on circularly polarized luminescent materials for organic optoelectronic devices, *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, 6, 1800538.
- [9] J.R. Brandt, F. Salerno, M.J. Fuchter, The added value of small-molecule chirality in technological applications, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1, 0045.
- [10] B. Kunnen *et al.*, Application of circularly polarized light for non-invasive diagnosis of cancerous tissues and turbid tissue-like scattering media, *J. Biophotonics*, **2015**, 8, p. 317-323.
- [11] D.W. Zhang, M. Li, C.F. Chen, Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, p. 1331-1343.
- [12] G. Muller, Luminescent chiral lanthanide(III) complexes as potential molecular probes, *Dalton Trans.*, **2009**, p. 9692-9707.
- [13] F. Zinna, L. Di Bari, Lanthanide circularly polarized luminescence: bases and applications, *Chirality*, **2015**, 27, p. 1-13.

[14] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, Circularly polarized luminescence and circular dichroisms in small organic molecules: correlation between excitation and emission dissymmetry factors, *ChemPhotoChem*, **2018**, 2, p. 386-402.

[15] C.-F. Chen, Y. Shen, *Helicenes Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer, **2017**.

[16] J. Crassous, Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante, *L'Act. Chim.*, **2020**, 449, p. 23-30.

[17] M. Grzybowski, D.T. Gryko, Diketopyrrolopyrroles: synthesis, reactivity, and optical properties, *Adv. Opt. Mater.*, **2015**, 3, p. 280-320.

[18] M. Kaur, D.H. Choi, Diketopyrrolopyrrole: brilliant red pigment dye-based fluorescent probes and their applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, p. 58-77.

[19] X. Yan *et al.*, Pyrazine-flanked diketopyrrolopyrrole (DPP): a new polymer building block for high-performance n-type organic thermoelectrics, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, p. 20215-20221.

[20] K. Dhbaibi, L. Favereau, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, F. Zinna, B. Jamoussi, L. Di Bari, J. Autschbach, J. Crassous, Exciton coupling in diketopyrrolopyrrole-helicene derivatives leads to red and near-infrared circularly polarized luminescence, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, p. 735-742.

[21] W.-L. Zhao, M. Li, H.-Y. Lu, C.-F. Chen, Advances in helicene derivatives with circularly polarized luminescence, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 13793-13803.

[22] P. Reine *et al.*, Chiral double stapled o-OPEs with intense circularly polarized luminescence, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, p. 10685-10688.

[23] Y. Sawada *et al.*, Rhodium-catalyzed enantioselective synthesis, crystal structures, and photophysical properties of helically chiral 1,1'-bitriphenylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 4080-4083.

[24] H. Kagan *et al.*, Photochemistry with circularly polarised light. II. Asymmetric synthesis of octa and nonahelicene, *Tet. Lett.*, **1971**, 12, p. 2479-2482.

[25] Y. Yang, R.C. da Costa, M.J. Fuchter, A.J. Campbell, Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor, *Nat. Photon.*, **2013**, 7, p. 634-638.

[26] M.L. Solomon *et al.*, Nanophotonic platforms for chiral sensing and separation, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53, p. 588-598.

[27] H. Isla, J. Crassous, Helicene-based chiroptical switches, *C.R. Chim.*, **2016**, 19, p. 39-49.

[28] P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, Enantiopure versus racemic naphthalimide end-capped helicenic non-fullerene electron acceptors: impact on organic photovoltaics performance, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 6277-6281.

[29] F. Pop, N. Zigon, N. Avarvari, Main-group-based electro- and photoactive chiral materials, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, p. 8435-8478.

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

[31] N. Berova, P.L. Polavarapu, K. Nakanishi, R.W. Woody, *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy: Applications in Stereochemical Analysis of Synthetic Compounds, Natural Products, and Biomolecules*, John Wiley & Sons, **2012**, vol. 2, chap. 4.



De gauche à droite : L. Favereau, K. Dhbaibi, S. Kasemthaveechok et J. Crassous.

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.
Jeanne Crassous a reçu le Prix de la division Chimie organique (DCO) de la Société Chimique de France en 2020 et Ludovic Favereau a reçu le Prix Marc Julia de la DCO en 2019.

^aUniversité de Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226.

^bFaculté des Sciences de Gabès, Université de Gabès, Zrig, Tunisie.

*ludovic.favereau@univ-rennes1.fr

45
Sc
21

**Culture
sciencesChimie**



ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE

Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
 aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les

**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des

CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions
scientifiques...

http://culturesciences.chimie.ens.fr



Classification Périodique

légende

masse atomique en g.mol^{-1} (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I 1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium
II 3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
III 11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon
IV 19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton
V 37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon
VI 55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
VII 87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium															
			VI 58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	
			VII 90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium	

(H Bépa, chimie PC SI)