

Design et synthèse de complexes cyclométallés (Pt, Ir) : luminescence, photochromisme, et ONL

Véronique Guerchais

1-Photochromes organométalliques (Pt) pour la commutation de propriétés ONL et de luminescence : modulation des propriétés optiques, interactions Pt•••Pt et organisation

Mes travaux de recherche portent sur les complexes organométalliques et composés de coordination pour l'optique. Les thématiques que je développe concernent principalement le design, la synthèse et l'étude des propriétés de luminescence de complexes de métaux de transition (LIA Rennes-Durham) et les commutateurs optiques systèmes multifonctionnels possédant au moins deux propriétés physiques : le photochromisme et l'activité optique non linéaire du 2nd ordre (ONL) et/ou la luminescence.

Je présenterai le design, la synthèse et la luminescence des complexes cyclométallés de platine(II) ces complexes sont particulièrement intéressants en raison de leurs hauts rendements quantiques de luminescence et de leur couleur d'émission facilement modulable. Ces complexes sont également intéressants pour le développement de systèmes photocommutables luminescents et actifs en ONL du 2nd ordre. Dans ce contexte, je développe un thème de recherche sur les *photochromes organométalliques*, l'objectif étant de moduler les propriétés optiques, linéaires et non linéaires des complexes de métaux.

De plus, les propriétés d'émission des complexes plan-carré du platine dépendent de la présence d'interactions π - π et/ou métal-métal, celles-ci donnent lieu à une émission dans le proche infrarouge (³MMLCT). Les briques moléculaires, les complexes de platine, facilement fonctionnalisables, sont donc intéressantes pour développer des stratégies de contrôle de ces interactions, c'est-à-dire de la formation d'agrégats ou excimères. Un premier exemple de complexe de platine dinucléaire est actuellement en cours. La couleur de l'émission phosphorescente -soit la formation d'excimères- peut être modulée par différents paramètres (la polarité du solvant, la température, la coordination d'ions) qui contrôlent l'association.

Notre objectif est d'utiliser les interactions spécifiques M•••M, comme outil directionnel supplémentaire aux interactions π - π , pour le contrôle de l'organisation et des propriétés optiques à l'état condensé.

De plus, l'étude de la luminescence et l'activité ONL du 2^{ème} ordre de complexes de l'iridium, complexes neutres tris-cyclométallés et complexes cationiques à ligand bipyridine a été entreprise en collaboration avec le Prof D. Roberto (Milan, Italie) et Pr. I. Ledoux (ENS Cachan). Les mesures d'hyperpolarisabilités quadratiques de ces complexes multi-polaires, réalisées par deux techniques, EFISH et Diffusion Harmonique de la Lumière (DHL), ont révélé de fortes non-linéarités quadratiques. Elles ont également mis en évidence le rôle prépondérant des transitions MLCT/LLCT et une contribution octupolaire majoritaire dans la réponse ONL de ces complexes d'Ir(III).

2-Complexes cationiques d'iridium(III) possédant des ligands chélatant à six chaînons/ Collaboration E. Zysman-Colman, Saint Andrews (UK)

Ce travail de recherche est développé en collaboration avec Pr E. Zysman-Colman dans le cadre d'une thèse en co-tutelle (Rennes - Saint Andrews) concerne la conception, la synthèse

et la caractérisation ainsi que les propriétés optoélectroniques de complexes Ir(III) pour leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) et de luminescences pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques. Deux défis majeurs pour les dispositifs électroluminescents sont l'efficacité et la stabilité des systèmes, ceux-ci peuvent être améliorés en incorporant des ligands avec des substituants appropriés : encombrants et hydrophobes, possédant des chélates à six chaînons.

4-Molécules photo-actives et catalyse d'activation C-H au Pd

Un axe de recherche développé en collaboration avec Henri Doucet et Jean-François Soulé (Rennes) concerne l'activation catalytique de liaisons C-H par le Pd, pour la fonctionnalisation de composés photo-actifs.

Les méthodes de synthèse des complexes luminescents tris-cyclométallés de l'iridium ne sont pas compatibles avec la présence de groupements fonctionnels sur les ligands. Une alternative consiste à utiliser des processus catalytiques de fonctionnalisation directement sur les complexes. Nous avons ainsi réalisé par catalyse au Pd, l'arylation directe du complexe 2-thienylpyridine *fac*-Ir(C^N-thpy)₃ avec une grande tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels.

La catalyse d'activation C-H au Pd est un outil intéressant pour la fonctionnalisation de photochromes. Nous avons développé des méthodes d'arylation par catalyse de dérivés photochromes diaryléthènes (DAE) Ces méthodes catalytiques sont également utilisées pour la préparation ou la fonctionnalisation de dérivés photochromes dithiényléthènes.

Ces recherches sont basées sur l'expertise de l'équipe rennaise qui a mis au point des couplages C-C catalysés par des complexes de Pd et du Ru par activation C-H de dérivés hétérocycliques, ainsi que de dérivés (poly)fluorés ce qui ouvre l'accès à des complexes luminescents de métaux et/ou de N-ligands originaux.