

# Synthèse de complexes inorganiques aux propriétés optoélectroniques

## La communication entre deux domaines de la chimie et ses applications aux OLED présentées aux étudiants

Gurvan Magadur, Talal Mallah et Ally Aukauloo

**Résumé** La chimie inorganique englobe un large panel de connaissances allant de la chimie de synthèse à la spectroscopie. Cet ensemble peut être acquis par les étudiants du premier cycle universitaire grâce à un enseignement expérimental adéquat. Les travaux pratiques permettent d'aborder les différentes facettes de la chimie, en montrant ainsi les aspects fondamentaux et les applications potentielles. On peut citer notamment les dispositifs optoélectroniques (LED, photovoltaïque), magnétiques, ainsi que la catalyse chimique ou biologique. Cet article présente un mode opératoire de synthèse d'un ligand organique, le bisalophen, puis sa complexation par des métaux de transition comme le cuivre et le nickel. Il a été réalisé en séance de TP (3 h) par des élèves de la Faculté d'Orsay (Université Paris 11). La synthèse du ligand organique illustre la réaction de formation des imines, et celle des complexes de cuivre et de nickel les réactions de complexation et de site de complexation. Les méthodes de synthèse et l'analyse détaillée des caractérisations des produits obtenus sont présentées.

**Mots-clés** Enseignement, travaux pratiques, chimie inorganique, imines, complexation, cuivre, nickel.

**Abstract** **A linkage between two domains of chemistry through the synthesis of inorganic complexes during practical works**

To understand inorganic chemistry, the students must acquire several notions of different fields of chemistry. Practical sessions based on it can help them to broaden their point of view toward chemistry by doing organic and complexation experiments, and present to them several recent and useful applications (LED and magnetic, catalytic or biological applications). This paper presents a procedure for the synthesis of an organic ligand, the bisalophen, and its complexation by copper(II) and nickel(II) metal ions. It has been successfully realized in 3h by students of University Paris 11 and illustrates the imine formation as well as complexation (reaction and site of reaction). Finally, the work-up of the reaction and the full characterization of the products ( $^1\text{H}$  NMR, IR, TLC and UV-visible) are detailed.

**Keywords** Teaching, practical work, inorganic chemistry, imine, complexation, copper, nickel.

### La communication entre domaines de la chimie

Lors du premier cycle universitaire en France, la chimie est arbitrairement découpée en différents blocs. L'étudiant découvre ou approfondit alors des matières comme la chimie organique, la chimie inorganique (anciennement minérale), la chimie des solutions, la chimie du solide, la chimie physique et bien d'autres encore, sans réussir à tisser des liens entre les différents enseignements. L'apprentissage de ces matières se fait souvent indépendamment les unes des autres, ce qui empêche l'étudiant d'avoir une vue d'ensemble et un certain recul, pourtant nécessaire puisqu'actuellement, les domaines se recoupent de plus en plus en recherche. Ainsi, faire appel aux connaissances d'une autre branche de la chimie peut parfois débloquer de manière efficace les problèmes rencontrés dans sa propre branche. La chimie inorganique illustre parfaitement ce point de vue,

avec la nécessité de faire appel à la chimie organique pour la synthèse de ligands, à la chimie physique pour les caractérisations spectroscopiques, ainsi qu'aux calculs quantiques pour l'interprétation orbitale et la rationalisation des phénomènes étudiés. Une séance de travaux pratique de chimie inorganique apparaît comme idéale pour permettre aux étudiants de créer par l'expérimentation un lien entre différents domaines, ici la chimie organique (à travers une réaction classique de synthèse d'imine) et la chimie des solutions (à travers la notion de complexation).

### Contexte de l'étude

Depuis une vingtaine d'années, les technologies dans les domaines télévisuel et informatique ne cessent de changer et de s'améliorer. Ainsi, deux grands types de nouveaux composés sont apparus sur le marché : les OLED (« organic light-emitting diode », diode électroluminescente) et les



Figure 1 - Écran plat souple réalisé à l'aide de la technologie OLED (© Athowon, Desire (2008) - « Sony Working on Bendable, Folding OLED Screens »).

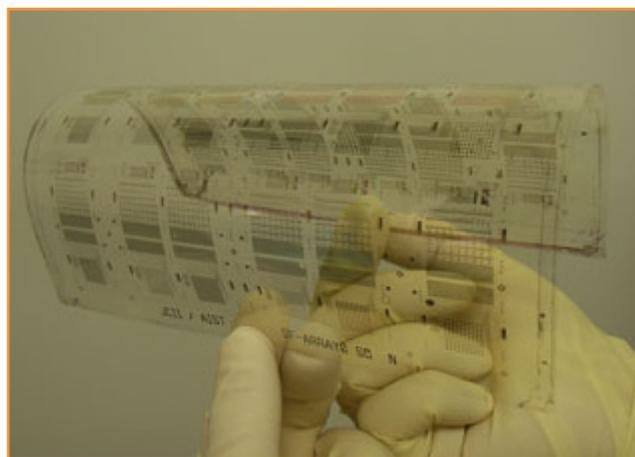


Figure 2 - Ensemble de circuits souples de type TFT (obtenu par Kiyoshi Yase (deputy director), Hirobumi Ushijima (leader), Institut de recherche en photonique de l'AIST et Institut d'innovation chimique du Japon (JCII), DR).

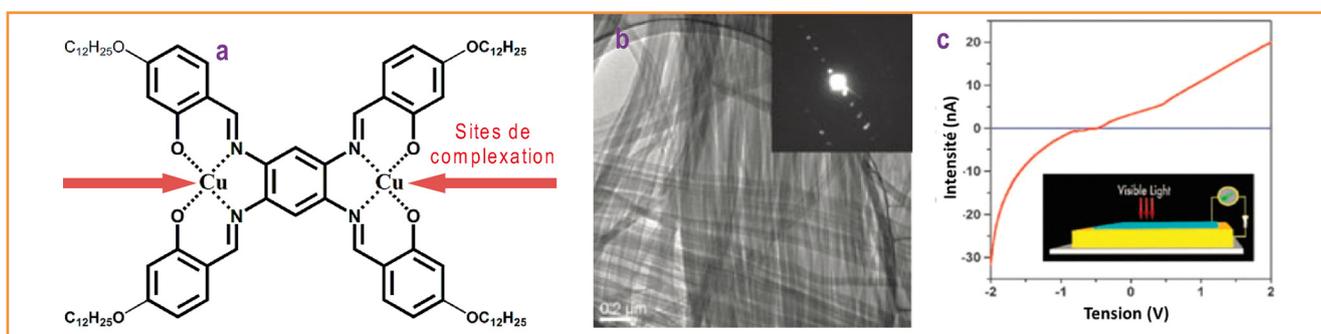


Figure 3 - a) Molécule de Cu<sub>2</sub>bisalophen substituée par quatre groupements dodécyloxy. b) Image des films de bisalophen par microscopie à transmission électronique et fluorescence de ce film [3]. c) Évolution du courant et de la tension à travers le film de Cu<sub>2</sub>bisalophen lorsqu'il est éclairé par une source de lumière UV-visible [3].

TFT (« thin film transistor »). Comme leur nom l'indique, les premières produisent de la lumière à partir d'un courant électrique (domaine de l'optoélectronique). Elles sont constituées de plusieurs couches de semi-conducteurs de molécules organiques placées entre deux électrodes transparentes et sont principalement utilisées pour les écrans plats – qui peuvent même être souples (figure 1).

Les seconds sont des composants électroniques de type interrupteur (trois électrodes et plusieurs couches minces de molécules organiques/inorganiques) qui, de par leurs faibles dimensions et leur haute conductivité, sont très intéressants pour réaliser de l'électronique d'affichage (écrans plats, imagerie médicale) (figure 2).

Les salen/salophen ou bases de Schiff forment une famille de ligands organiques très utilisés pour réaliser des complexes aux multiples propriétés (optique, électronique, magnétique, catalyse) [1-2]. Le bisalophen appartient à cette famille et son complexe de cuivre présente les propriétés électroniques requises pour former la partie active des dispositifs optoélectroniques. En effet, lorsqu'un film solide de molécules de Cu<sub>2</sub>bisalophen est réalisé, celui-ci présente des propriétés optiques intéressantes (voir les spectres d'absorption obtenus lors des travaux pratiques), mais également des propriétés de transport électronique fortement améliorées par la présence de l'élément cuivre (figure 3) [3].

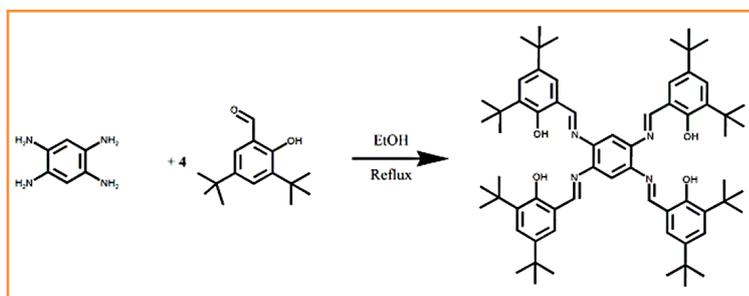


Figure 4 - Schéma de synthèse du bisalophen.

Le bisalophen est obtenu dans l'éthanol à partir d'un dérivé du salicylaldéhyde et de benzène tétramine (figure 4). Les groupes amines réalisent une addition nucléophile sur les carbones électrophiles des doubles liaisons C=O, conduisant après élimination d'eau à la formation de fonctions imines (double liaison C=N). En raison de la grande insolubilité du bisalophen, des groupements tertio-butyl sont ajoutés à l'aldéhyde, rendant le produit soluble dans des solvants usuels tels que le dichlorométhane<sup>(1)</sup>. On peut alors remarquer la présence de deux sites de complexation (appelés aussi cavités) sur le ligand obtenu, lieu où les métaux tels que le cuivre et le nickel vont pouvoir venir se loger, formant ainsi les complexes Cu<sub>2</sub>bisalophen et Ni<sub>2</sub>bisalophen. Lors de la

formation de ces liaisons avec le métal au sein des sites, les hétéroatomes (O et N) riches en électrons vont participer à la liaison en transférant deux de leurs électrons au métal. Expérimentalement, un reflux dans du méthanol de bisalophen en présence d'acétate de cuivre ou de nickel permet d'obtenir les complexes désirés. L'utilisation des sels d'acétate permet une déprotonation des phénols et conduit donc à la complexation des ions métalliques.

Le mode opératoire suivant, aisé à mettre en œuvre et relativement rapide, va permettre aux étudiants de faire appel à la fois à leurs connaissances en chimie organique et à celles en chimie des solutions.

## Mode opératoire

### Produits chimiques

3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde ( $M = 234,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{mp} = 59\text{-}61 \text{ }^\circ\text{C}$ , pureté 99 %), 1,2,4,5-benzène-tétramine tétrahydrochlorure ( $M = 284,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{mp} = 84 \text{ }^\circ\text{C}$ , pureté 100 %), acétate de cuivre(II) ( $M = 181,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{mp} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ , pureté  $\geq 99 \%$ ), acétate de nickel(II) ( $M = 248,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{mp} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ , pureté  $\geq 99 \%$ ), éthanol absolu, méthanol, dichlorométhane.

### Protocole

Dans un ballon de 100 mL, introduire 0,2 g de 1,2,4,5-benzène-tétramine tétrahydrochlorure (0,70 mmol), 0,66 g de 3,5-ditertbutylsalicylaldéhyde (2,8 mmol, pureté 99 %) et 20 mL d'éthanol absolu. Adapter un réfrigérant et chauffer le milieu réactionnel sous agitation à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (reflux) pendant 1 h. Observer la formation d'un précipité jaune. Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL d'éthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen du bisalophen obtenu : 75 %.

Dans un bicol de 100 mL muni d'une ampoule de coulée, introduire 0,2 g de bisalophen (0,2 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane et agiter vigoureusement. Dans un bécher de 100 mL, introduire 73 mg (0,4 mmol) d'acétate de cuivre(II) ou 99 mg (0,4 mmol) d'acétate de nickel(II) dans 25 mL de méthanol et agiter vigoureusement jusqu'à dissolution du composé. Adapter un réfrigérant au ballon de 100 mL et verser le contenu du bécher dans l'ampoule de coulée. Verser le contenu de l'ampoule de coulée dans le ballon sous agitation et porter le mélange à reflux ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 20 mn. Observer la coloration du milieu (rouge pour le cuivre, violet foncé pour le nickel). Laisser revenir à température ambiante, puis refroidir à l'aide d'un bain de glace. Essorer sur fritté ou Büchner, puis laver le solide à l'aide de deux fois 10 mL de méthanol froid. Sécher le solide sous vide puis le déposer à l'étuve. Rendement moyen observé pour cette étape : 95 % pour le cuivre, 85 % pour le nickel.

## Analyse des résultats

### Suivi de la réaction et rendement

La réaction peut être suivie si le temps le permet par chromatographie sur couche mince (CCM) pour le bisalophen ou absorption UV-visible pour les complexes. Il suffit alors de vérifier l'obtention progressive d'une seule

tache sur la plaque CCM et de mesurer l'évolution temporelle de l'absorbance correspondant aux bandes d'absorption propres aux complexes situées entre 400 et 500 nm en UV.

Les étudiants ont obtenu un rendement moyen de 71 % pour la synthèse du complexe de cuivre et de 64 % pour la synthèse de son analogue de nickel.

### Caractérisations

#### • CCM sur silice (bisalophen uniquement)

L'éluant utilisé est un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (9:1). La révélation s'effectue sous une lampe UV. Le bisalophen présente un rapport frontal de 0,67 alors que les réactifs présentent des rapports frontaux de 0,97 (aldéhyde) et 0,21 (tétraamine).

#### • Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des réactifs et du bisalophen ont été réalisés (figure 5). L'obtention d'imines est mise en évidence par :

- la disparition de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O de l'aldéhyde de départ vers  $1690 \text{ cm}^{-1}$  ;
- la disparition des deux bandes de vibration d'élongation des liaisons N-H de la tétraamine de départ vers  $3380$  et  $3390 \text{ cm}^{-1}$  ;
- l'apparition d'une bande de vibration d'élongation de la double liaison C=N pour le produit vers  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

#### • Spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'aldéhyde et de la tétraamine de départ et du bisalophen obtenu par les étudiants ont été réalisés (figure 6). Le signal correspondant au proton très déblindé de l'aldéhyde vers 9,9 ppm et celui correspondant à la tétraamine vers 1,5 ppm disparaissent sur le spectre du

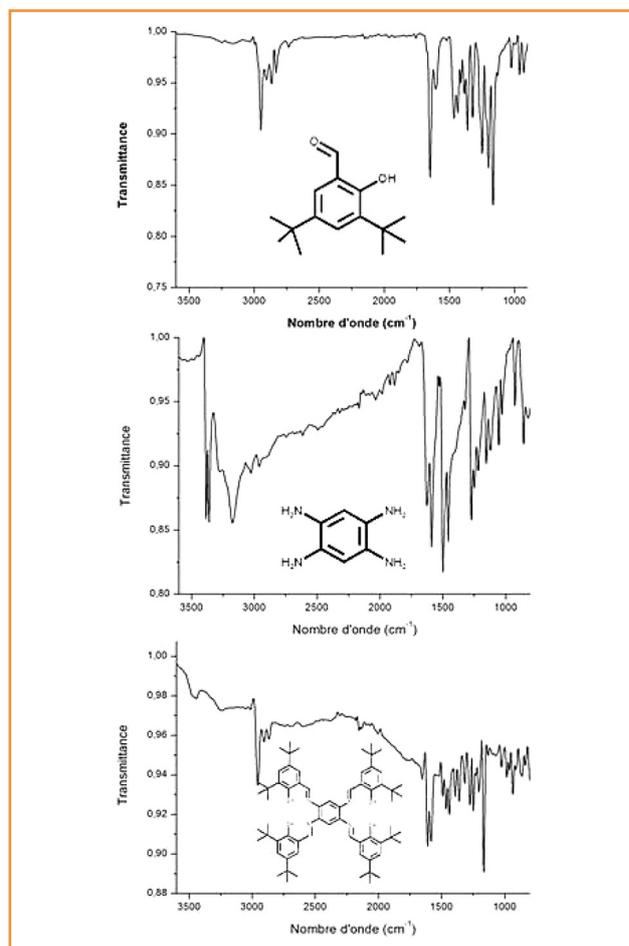


Figure 5 - Spectres infrarouge de l'aldéhyde (haut), de la tétraamine (milieu) et du bisalophen obtenu (bas).

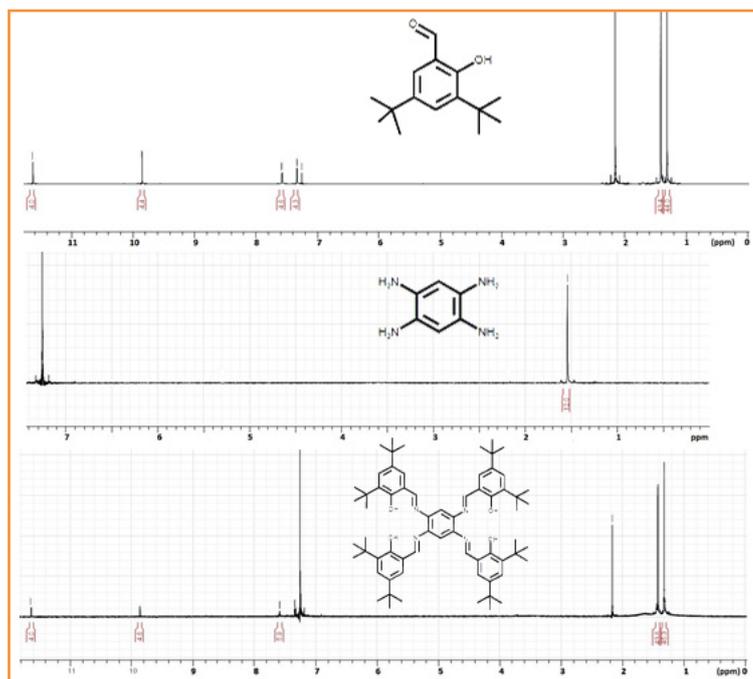


Figure 6 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO deutéré pour le premier,  $\text{CDCl}_3$  pour les deux du bas, 300 MHz, 25 °C) de l'aldéhyde (haut), de la tétraamine (milieu) et du bisalophen (bas).

bisalophen. Un signal correspondant au proton de l'imine formée apparaît également sur le spectre du bisalophen vers 9,8 ppm.

#### • Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible du bisalophen et de ses deux complexes  $\text{Cu}_2$ bisalophen et  $\text{Ni}_2$ bisalophen ont été obtenus en solution dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans des cuves de 1 cm en quartz (figure 7). Les bandes d'absorption sur le spectre d'absorption du ligand sont fortement modifiées lorsqu'on introduit les métaux dans les sites de complexation. En plus de la modification des bandes de transfert de charge de type  $\pi$ - $\pi^*$ (2) propres au ligand (de 250 à 410 nm), des doubles bandes apparaissent dans le cas du cuivre et du nickel (de 410 à 600 nm). Ce sont des bandes caractéristiques de transfert de charge métal-ligand, mettant en avant le succès de la complexation des métaux dans les cavités du bisalophen(3).

## Ouverture

Lors des discussions avec les étudiants, notamment sur les applications de ces molécules, il a été envisagé de

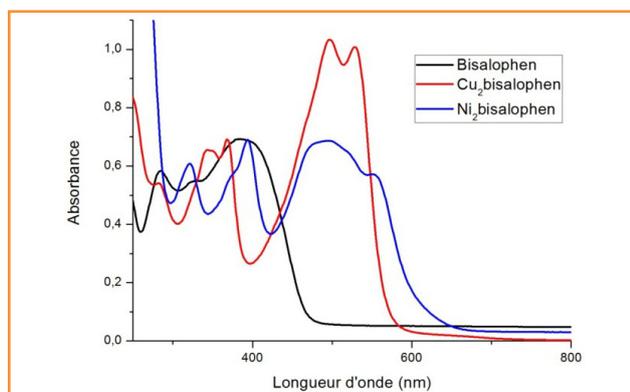


Figure 7 - Spectres d'absorption des molécules et complexes synthétisés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , cuves de 1 cm en quartz).

réaliser, lors du second cycle universitaire, une séance de travaux pratiques où une couche fine de ces molécules serait déposée sur des électrodes de manière à étudier leurs propriétés optoélectroniques. De plus, en se basant sur les travaux de recherche actuels de notre équipe, il a été envisagé de confronter les étudiants, toujours lors du second cycle universitaire, à la mise en place de dispositifs de type transistor à base de nanotubes de carbone (matériau très en vogue), les nouvelles propriétés optoélectroniques du système pouvant être étudiées relativement aisément [4].

## Conclusion

La synthèse de molécules aux applications courantes ainsi que le parallèle établi entre deux domaines de la chimie a séduit les étudiants. Les manipulations réalisées leur ont permis d'être confrontés à des techniques essentielles (CCM, UV-visible, montage de chimie organique) et d'en découvrir une nouvelle (spectroscopie IR). Les notions de ligand organique et de site de complexation ont été assimilées.–

L'une des questions récurrente des étudiants a été de savoir comment les molécules synthétisées étaient utilisées lors du passage aux TFT et OLED. Ceci pourrait conduire à des travaux pratiques lors du second cycle universitaire mettant en jeu des manipulations à l'interface chimie-électronique.

## Notes et références

- (1) La présence de groupements de type tertibutyl renforce les interactions de van der Waals entre les espèces et le solvant, favorisant ainsi leur dissolution dans ce dernier.
  - (2) Les bandes de transfert de charge de type  $\pi$ - $\pi^*$  correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires liantes de symétrie  $\pi$  (axiale) et les orbitales moléculaires antiliantes de symétrie axiale (type  $\pi^*$ ).
  - (3) Les bandes de transfert de charge de type métal-ligand (ou MLCT) correspondent à des transitions électroniques (obtenues grâce à une excitation lumineuse) entre les orbitales moléculaires à fort caractère métallique et les orbitales moléculaires à fort caractère du ligand (antiliantes). Ici, la complexation des métaux par le ligand génère de nouvelles orbitales moléculaires dont certaines possèdent un fort caractère métallique (permettant ainsi la transition électronique).
- [1] Pietrangelo A., Sih B.C., Boden B.N., Wang Z., Li Q., Chou K.C., MacLachlan M.J., Wolf M.O., Nonlinear optical properties of Schiff-base-containing conductive polymer films electrodeposited in microgravity, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, p. 2280.
- [2] Koner S., Saha S., Mallah T., Okamoto K.I., End-on double azido bridged copper(II) complex with (N, N, O) Schiff base: synthesis, structure and magnetic study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2004**, 65(4), p. 697.
- [3] Chen L., Wang L., Gao X., Nagase S., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Jiang D., The non-covalent assembly of benzene-bridged metallosalen dimers: photoconductive tapes with large carrier mobility and spatially distinctive conduction anisotropy, *Chem. Comm.*, **2009**, p. 3119.
- [4] Magadur G., Lauret J.S., Cojocar C.S., Huc V., Mallah T., *J. Am. Chem. Soc.*, soumis.



G. Magadur



T. Mallah



A. Aukauloo

Ancien élève agrégé de l'École Normale Supérieure de Cachan, **Gurvan Magadur** (auteur correspondant) est doctorant au Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Sud 11)\*.

**Talal Mallah** est professeur des universités à Paris-Sud 11 et directeur du LCI\*. Professeur des universités à Paris-Sud 11, **Ally Aukauloo** effectue ses recherches au LCI\* et au sein de l'iBiTec-S du CEA de Saclay.

\* Laboratoire de Chimie Inorganique, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud 11, F-91405 Orsay.  
Courriels : gurvan.magadur@u-psud.fr, talal.mallah@u-psud.fr, ally.aukauloo@u-psud.fr