

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 énantiopures 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 énantiopurs 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 sinister *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 (LPCD). L'ECD s'exprime comme $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$, en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le rapport $g_{\text{abs}} = \Delta\varepsilon/\varepsilon$ 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 $g_{\text{lum}} = 2(I_G - I_D)/(I_G + I_D)$. 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 $\text{deg cm}^3 \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 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 $[(P,P,R_P,R_P,\Delta_{Pd})-(+)-\mathbf{Pd1}$ et $(M,M,S_P,S_P,\Lambda_{Pd})-(-)-\mathbf{Pd1}$]. 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(I), 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)

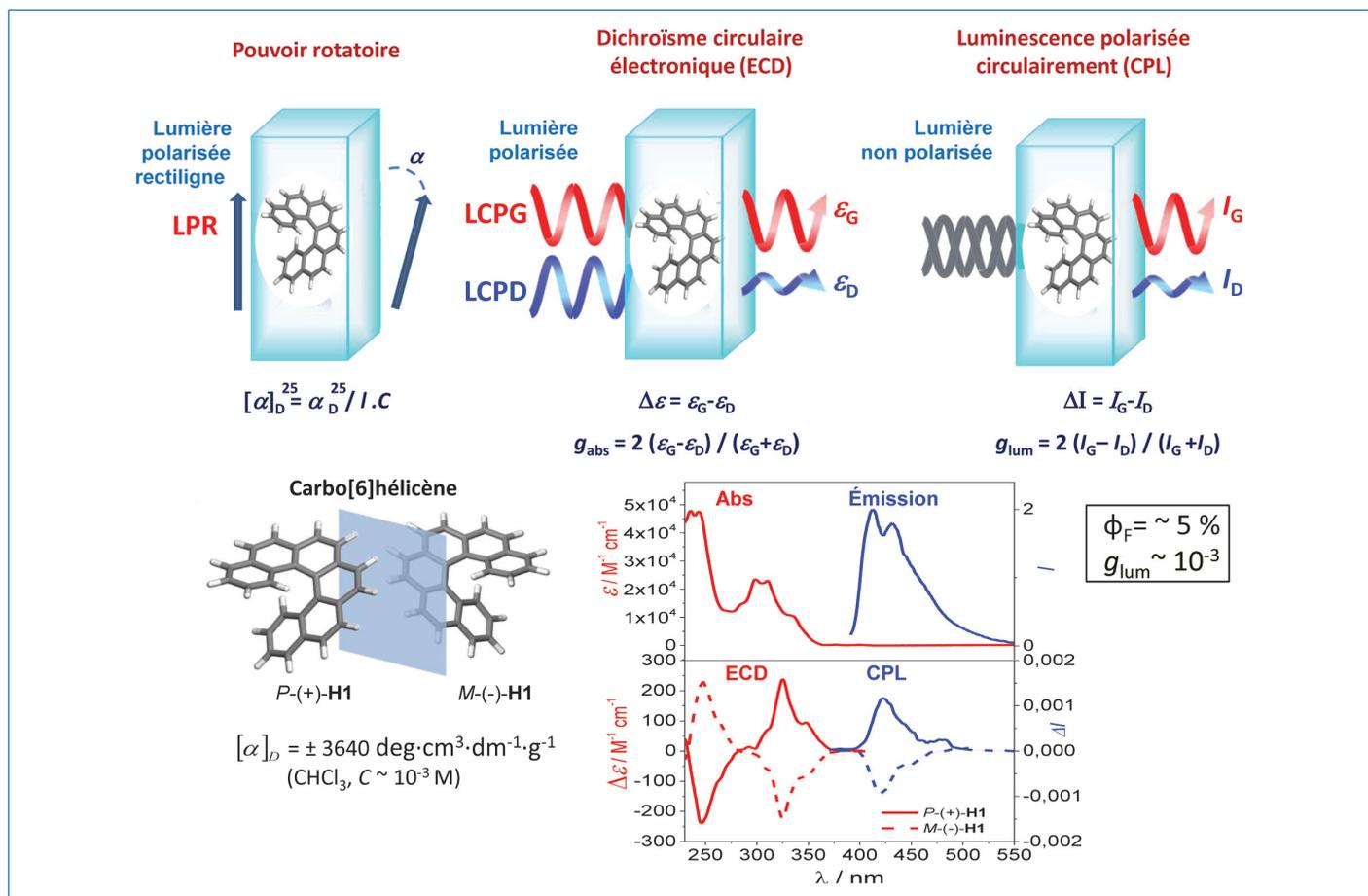


Figure 1 - Les énantiomères *P* et *M* du carbo[6]héliécène (noté **H1**). Principes du pouvoir rotatoire, du dichroïsme circulaire électronique et de l'émission polarisée circulairement. α est l'angle de rotation de la lumière polarisée rectilignement ; g_{abs} et g_{lum} sont appelés facteurs de dissymétrie, 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].

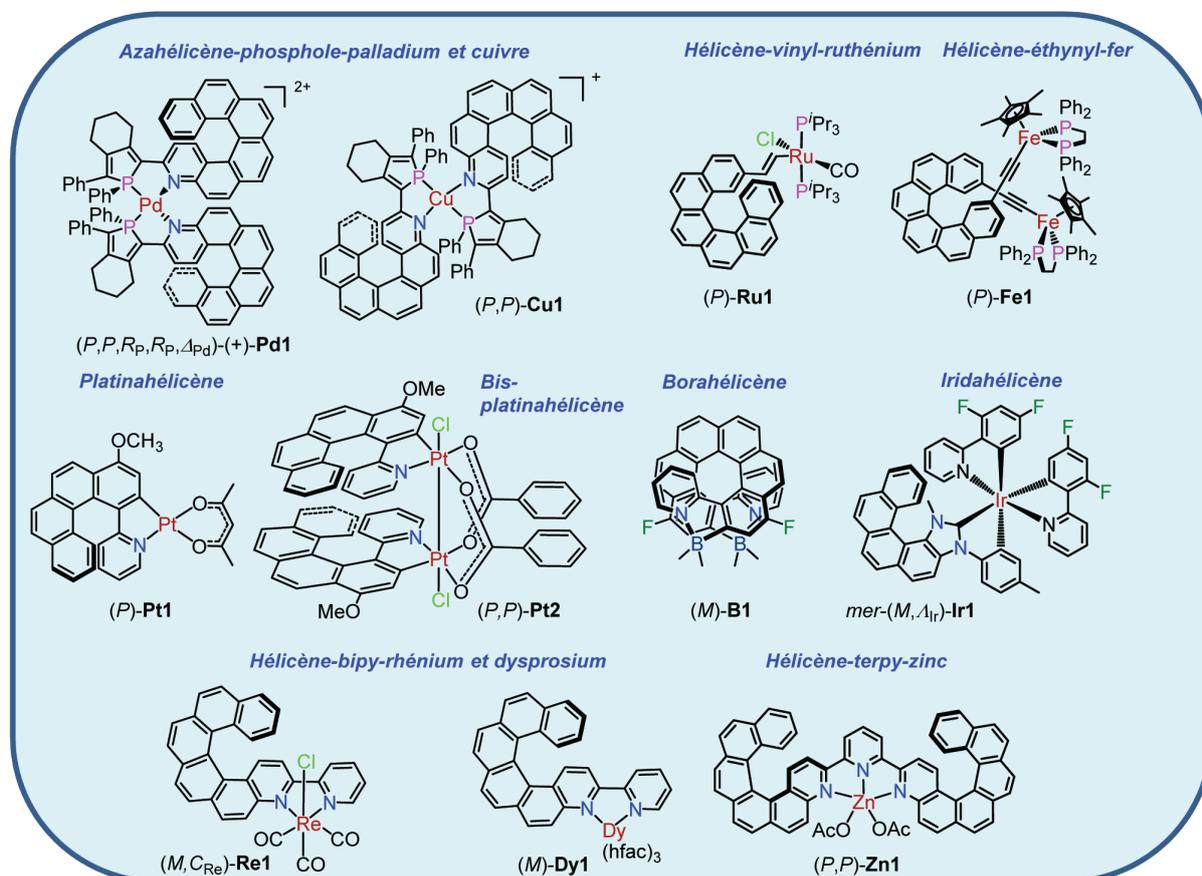


Figure 2 - Diversité des structures héliécéniques préparées à base de métaux de transition ou de lanthanide. Dy : dysprosium ; hfac : hexafluoroacétylacétonate ; OAc : acétate.

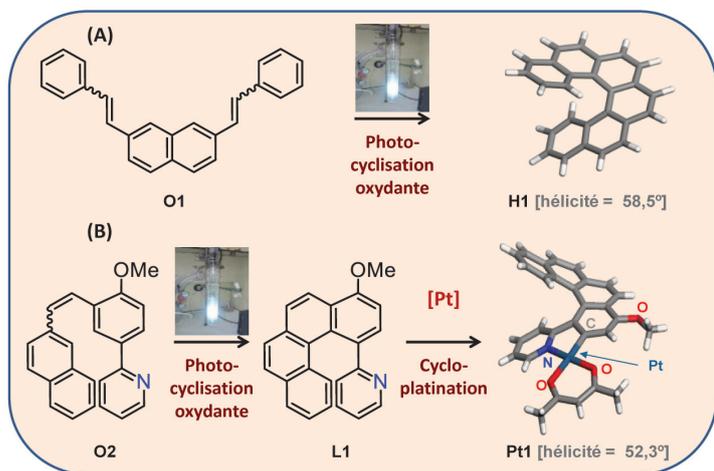


Figure 3 - Méthode synthétique utilisée au laboratoire pour la construction du squelette hélicoïdal. (A) Cas du carbo[6]helicène racémique préparé par irradiation avec une lampe à mercure (150 W) d'une solution hautement diluée d'oléfine **O1** dans du toluène en présence de diiode en quantité catalytique [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 éthylnyle), 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

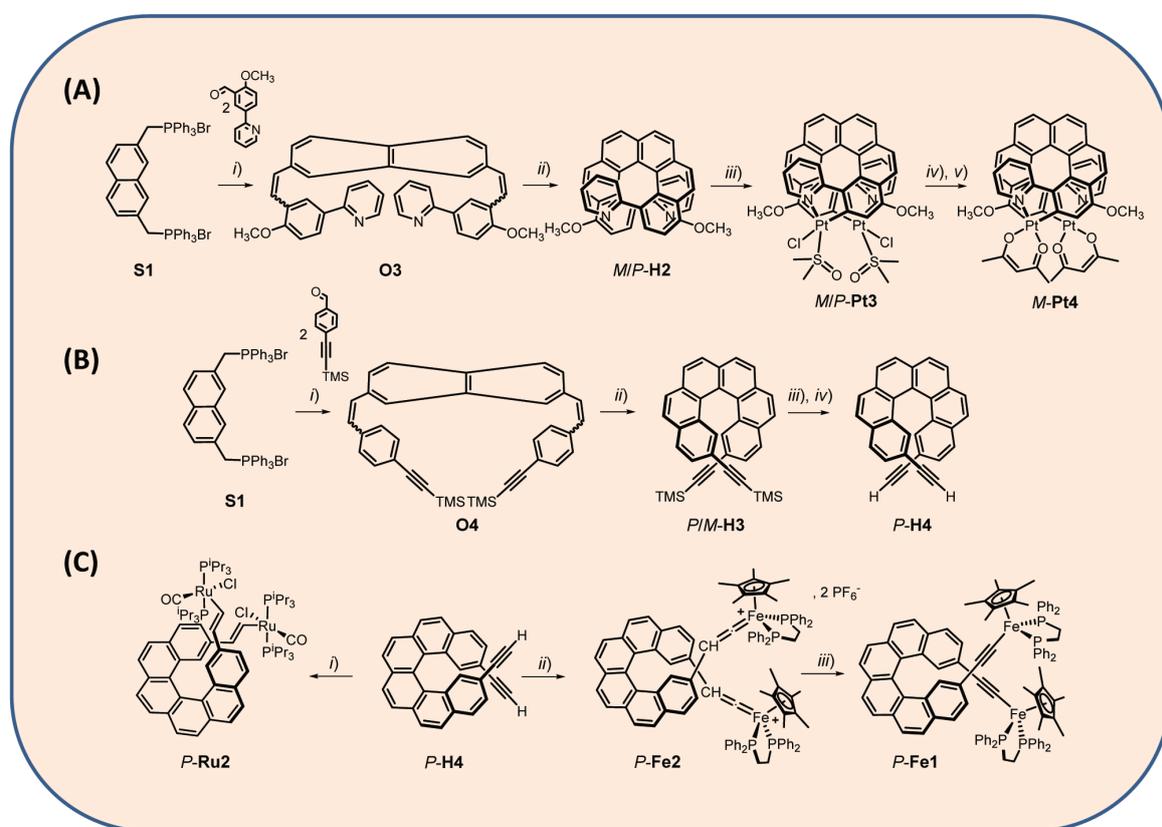


Figure 4 - (A) Synthèse du bis-platinahelicène énantiopur **M-Pt4**. Conditions : *i*) *n*-BuLi, THF, Ar, température ambiante (t.a.), 2 h, 91 % ; *ii*) *h* ν , cat. I₂, air, toluène, 16 h, t.a., 19 % ; *iii*) Pt(dms_o)₂Cl₂, Na₂CO₃, toluène, reflux, Ar, 1 nuit, 84 % ; *iv*) acacNa, toluène, reflux, Ar, 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*) *h* ν , cat. I₂, air, toluène, 16 h, t.a., 40 % ; *iii*) K₂CO₃, CH₂Cl₂/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^tPr₃)₂, CH₂Cl₂, t.a., 30 min., Ar, 80 % ; *ii*) Fe(κ^2 -dppe)(η^5 -C₅Me₅)Cl, MeOH, THF, NaPF₆ ; *iii*) THF, ^tBuOK, 77 % (deux étapes) [12].

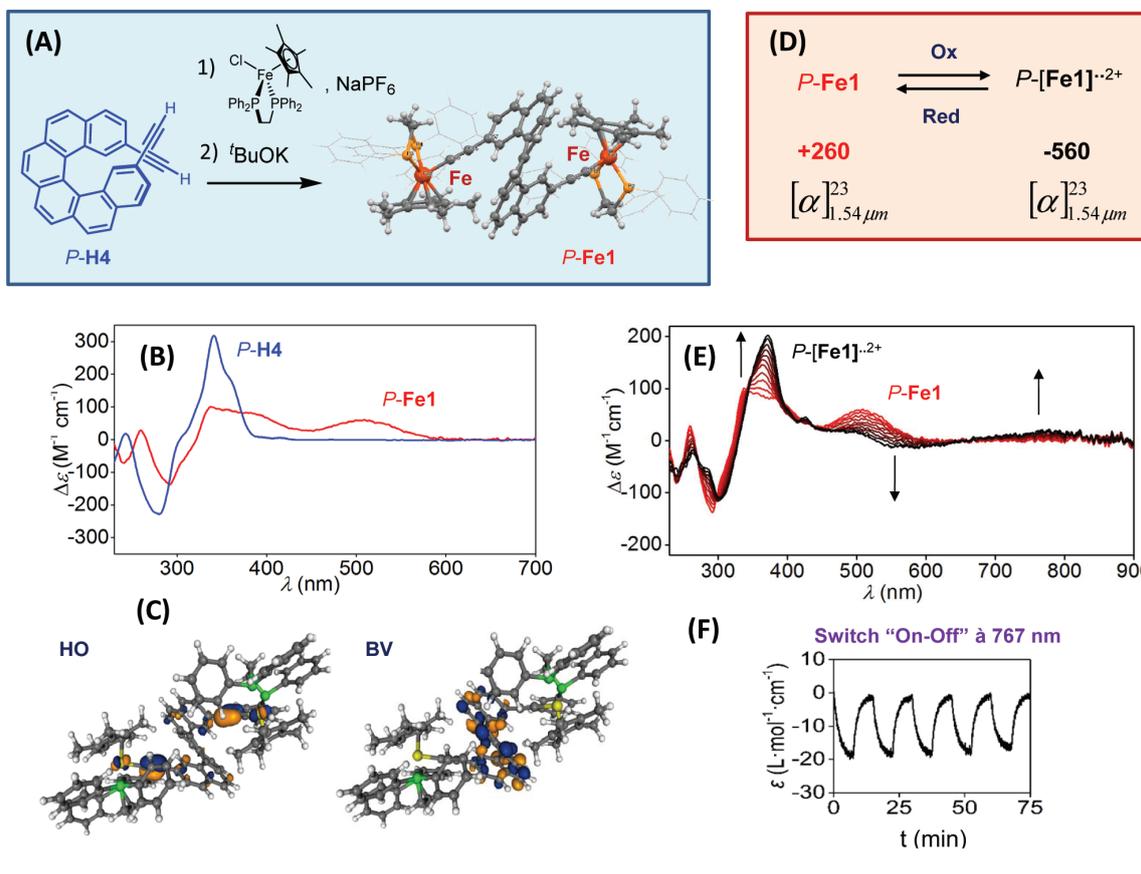


Figure 5 - (A) Préparation et structure radiocristallographique du complexe de fer-alcynyle *P-Fe1*; (B) comparaison des réponses en ECD de *P-H4* et *P-Fe1*; (C) HO et BV de *Fe1*; (D) processus redox réversible *P-Fe1* ↔ *P-[Fe1]^{2+}*; (E) variation de la réponse en ECD de *P-Fe1* en *P-[Fe1]^{2+}*; (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 « metal-to-ligand », « metal-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 « metal-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 diiode); 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

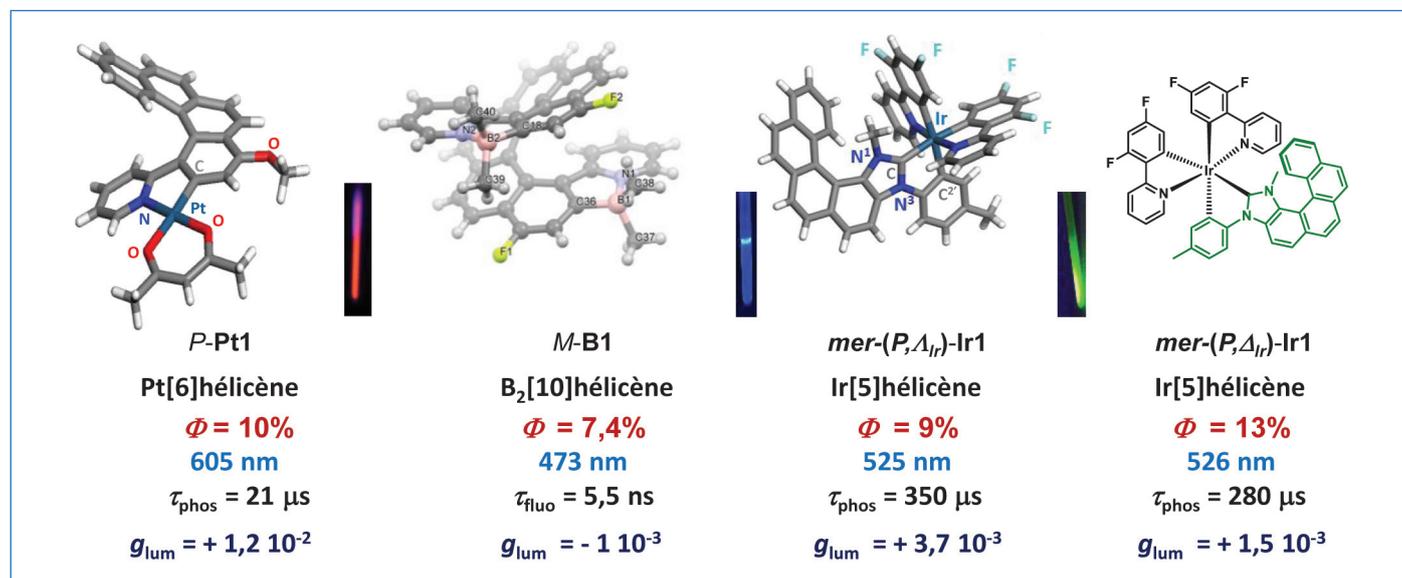


Figure 6 - Exemples d'hélicènes organométalliques (**Pt1** et **Ir1**) et hétéroatomiques (**B1**) présentant de la lumière polarisée circulairement. Les deux stéréoisomères *mer-(P,Δ_{Ir})* et *mer-(P,Λ_{Ir})* de **Ir1** présentent des temps de vie et des facteurs de dissymétrie de phosphorescence différents.

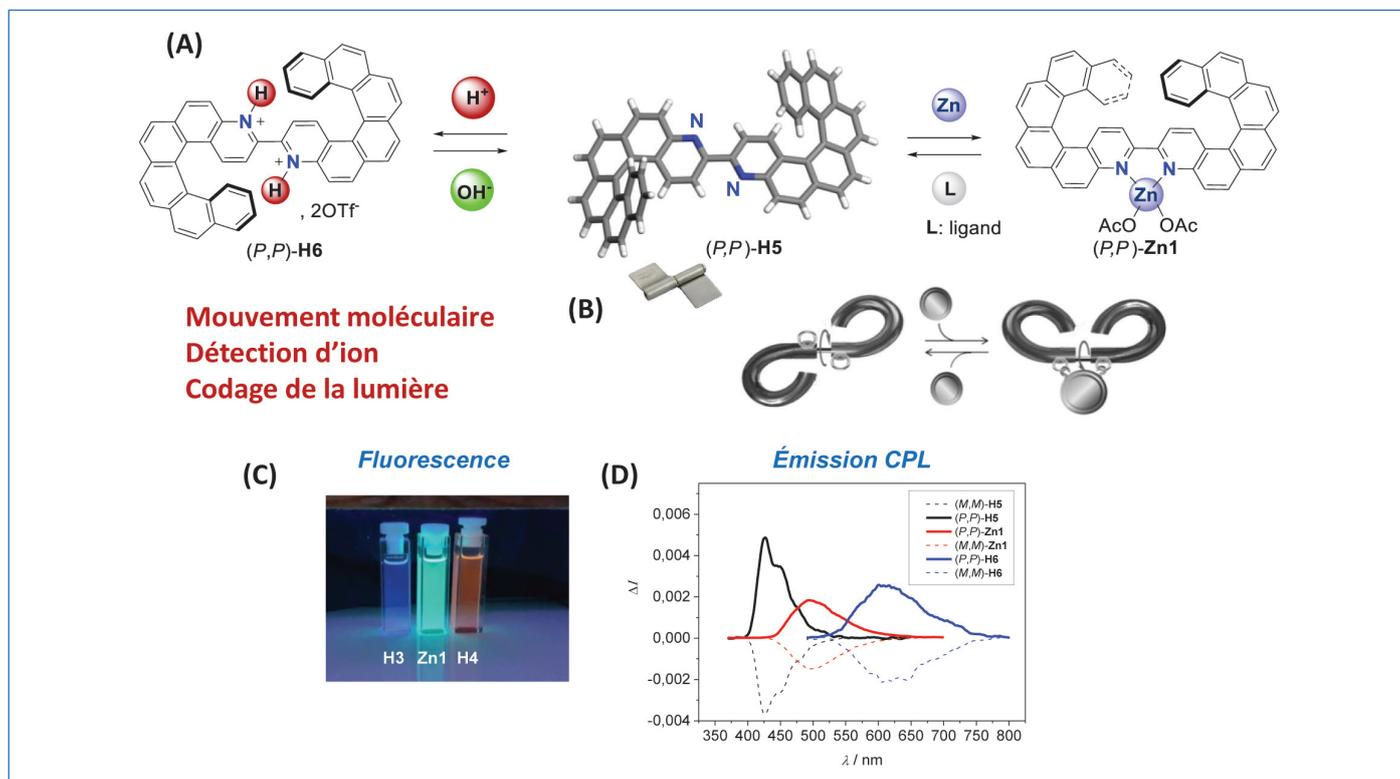


Figure 7 - (A) Coordination réversible d'ions zinc et d'ions H^+ par le ligand bis-hélicène-bipyridine (P,P) -H5 en, respectivement, (P,P) -Zn1 et (P,P) -H6. (B) Mouvement de type charnière associé au changement conformationnel de H5. (C) Émission de fluorescence et (D) spectres CPL des systèmes énantiopurs 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-azahelicene 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 helicine 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 helicine-bipyridine-rhenium complexes, *Chem. Comm.*, **2015**, 51, p. 3754.

[14] Ou-Yang J.-K. *et al.*, Improved slow magnetic relaxation in optically pure helicine-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-helicenic terpyridine upon Zn²⁺ binding, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, p. 5932.

[16] El Sayed Moussa M. *et al.*, Bimetallic gold(I) complexes with ethynyl-helicene and bis-phosphole 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 helicine-capped N,P,N,P,N-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]helicene: a bis-helicenic 2,2'-bipyridine with chemically-triggered chiroptical switching activity, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, p. 5383.

[23] Dhbaibi K., Favereau L., Crassous J., Enantioenriched helicenes and heliceneoids 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