



**HAL**  
open science

## Photoluminescence blanche par protonation contrôlée d'hétérocycles azotés

Sylvain Achelle, Julian Rodríguez-López, Filip Bureš, Françoise Robin-Le  
Guen

► **To cite this version:**

Sylvain Achelle, Julian Rodríguez-López, Filip Bureš, Françoise Robin-Le Guen. Photoluminescence blanche par protonation contrôlée d'hétérocycles azotés. Congrès National de la Recherche des IUT, Mar 2024, Mulhouse, France. hal-04634931

**HAL Id: hal-04634931**

**<https://hal.science/hal-04634931v1>**

Submitted on 4 Jul 2024

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

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

---

## Photoluminescence blanche par protonation contrôlée d'hétérocycles azotés

---

Sylvain Achelle<sup>1</sup> Julian Rodríguez-López<sup>2</sup> Filip Bureš<sup>3</sup> Françoise Robin-le Guen<sup>1</sup>

Sylvain.achelle@univ-rennes.fr julian.rodriguez@uclm.es filip.bures@upce.cz francoise.le-guen@univ-rennes.fr

<sup>1</sup> IUT Lannion, Univ Rennes, CNRS, Institut des sciences chimique de Rennes, UMR6226

<sup>2</sup> Universidad de Castilla la Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Ciudad Real, Espagne

<sup>3</sup> University of Pardubice, Faculty of Chemicla Technology, Pardubice, République Tchèque

**Thèmes** – Chimie - Matériaux

**Résumé** – *La présente communication détaille les résultats obtenus au laboratoire de chimie de l'IUT de Lannion, concernant l'obtention d'une émission duale blanche par protonation contrôlée d'hétérocycles azotés (pyrimidine, pyridine, (iso)quinoline....). Les chromophores à base de ces hétérocycles peuvent en effet être facilement et réversiblement protonés au niveau d'un atome d'azote conduisant à un changement de couleur en absorption et en émission par modulation du transfert de charge intramoléculaire. L'émission blanche, en solution et à l'état solide peut être observée par protonation partielle par contrôle précis de la quantité d'acide ajoutée. Ces composés présentent des applications potentielles pour l'élaboration de diodes électroluminescentes blanches.*

**Mots-Clés** – Photoluminescence, hétérocycles, halochromisme, protonation

## 1 Introduction

La lumière blanche peut être obtenue par combinaison d'émissions des couleurs primaires rouge, vert et bleu ou par mélange de toutes autres paires de couleurs complémentaires. Les diodes électroluminescentes blanches peuvent être préparées par différentes techniques. Typiquement un matériau est dopé par un mélange de plusieurs luminophores pour former une ou plusieurs couches émissives. Malheureusement ces approches requièrent souvent des processus complexes et coûteux de production. De plus, la mise sous tension répétée du dispositif entraîne souvent des séparations de charge provoquant des inhomogénéités dans le film actif et s'en suit des changements de la couleur émise au fil du temps. Cependant, dans des études récentes, une nouvelle stratégie a été proposée. Celle-ci consiste à incorporer un seul matériau émissif avec deux formes de couleurs complémentaires en équilibre.

Dans le domaine des luminophores, les composés organiques incorporant un squelette  $\pi$ -conjugué sont généralement préférés aux homologues inorganiques pour la fabrication de dispositifs du fait de leur faible coût, des facilités de modifications structurales, de leur manipulation aisée et de leur faible toxicité. Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) offrent la possibilité de fabrication de dispositifs d'éclairage de grande taille, sur des substrats aussi bien souples que rigides, et ce *via* des procédés de fabrication plus respectueux de l'environnement et relativement bon marché.

Les composés dits « push-pull » formés d'un groupement électro-donneur et d'un groupement électro-attracteur séparés par un lien  $\pi$ -conjugué peuvent présenter des propriétés de photoluminescence du fait d'un transfert de charge intramoléculaire. Les hétérocycles  $\pi$ -déficitaires peuvent être utilisés comme groupement électro-attracteur conduisant à des composés fluorescents.

Il a été démontré que la protonation d'un chromophore push-pull à base d'hétérocycle azoté pouvait conduire dans certains cas à une émission déplacée vers le rouge du fait d'un renforcement du caractère électro-attracteur de l'hétérocycle conduisant à un transfert de charge plus intense.<sup>1,2</sup>

Le laboratoire de chimie de l'IUT de Lannion a développé une chimiothèque de plus de 300 chromophores (di)aziniques. Dans cette communication nous présenterons les résultats concernant la protonation contrôlée de ceux-ci conduisant à une émission duale blanche.

## 2 Résultats et discussion

### 2.1 Chromophores pyrimidiniques

Les résultats préliminaires du laboratoire ont montré que dans le cas de chromophores pyrimidiniques substitués par des groupements électro-donneurs forts (amino), une extinction de la photoluminescence était observée en milieu acide.<sup>2</sup> A l'inverse, dans le cas de groupements électro-donneurs plus faibles, tels que des groupements méthoxy, la protonation conduit à une émission déplacée vers le rouge, mais ces dérivés présentent une intensité de fluorescence faible.<sup>2</sup> Par contre une extension du lien  $\pi$ -conjugué permet d'augmenter sensiblement le rendement quantique de luminescence. Les chromophores pyrimidiniques substitués par un groupement électro-donneur de type méthoxy via un lien  $\pi$ -conjugué suffisamment étendu semblent donc être des cibles intéressantes pour l'émission de lumière blanche.<sup>3</sup> C'est le cas du composé **1** qui présente une émission duale blanche à la fois en solution et à l'état solide (Figure 1)

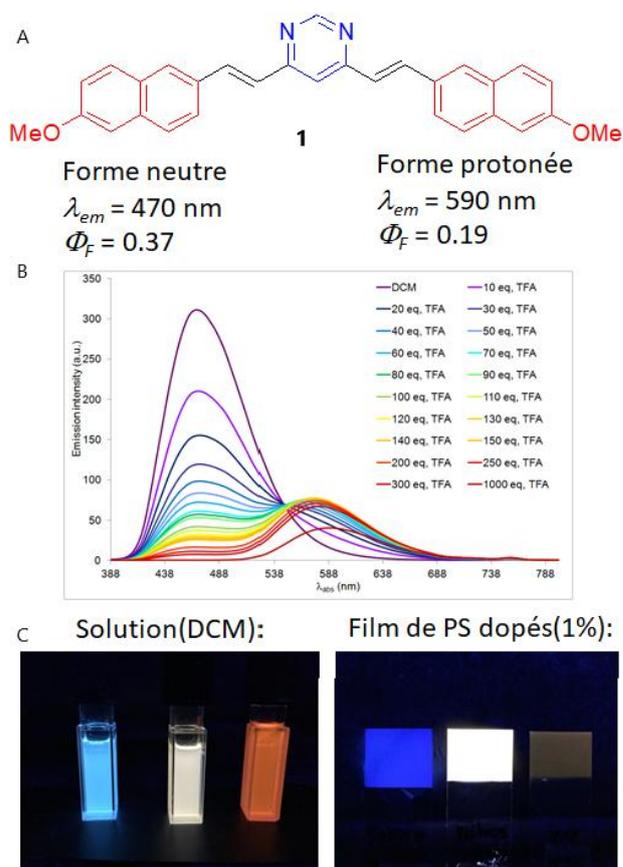


Figure 1 – A) Structure du composé **1** et propriétés photophysiques dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  B) Variation du spectre d'émission en fonction du nombre d'équivalent d'acide trifluoroacétique (TFA) ajouté C) Photographie de solution et de film de polystyrène (PS) dopé par 1% de chromophores avec différents ajouts de TFA.

## 2.2 Chromophores pyridiniques

Le pKa faible de la pyrimidine (pKa = 1.1) conduit à une stabilité limitée de l'émission blanche de films de polystyrène. Nous avons donc envisagé de développer des chromophores à base de pyridine, une base plus forte (pKa = 5.2).<sup>4</sup> La pyridine est un groupement électro-attracteur plus faible : un groupement électro-donneur plus fort tel qu'un groupement diphénylamino sera donc nécessaire pour obtenir un transfert de charge suffisant. Une série de composés tel que le chromophore **2** a ainsi été proposée. Une émission blanche peut être obtenue en solution par ajout d'une quantité beaucoup plus faible que dans le cas du composé **1**, mais ce n'est pas le cas en solution, à l'état solide la forme protonée n'est pas suffisamment déplacée vers le rouge pour obtenir une émission blanche d'un mélange des deux formes.

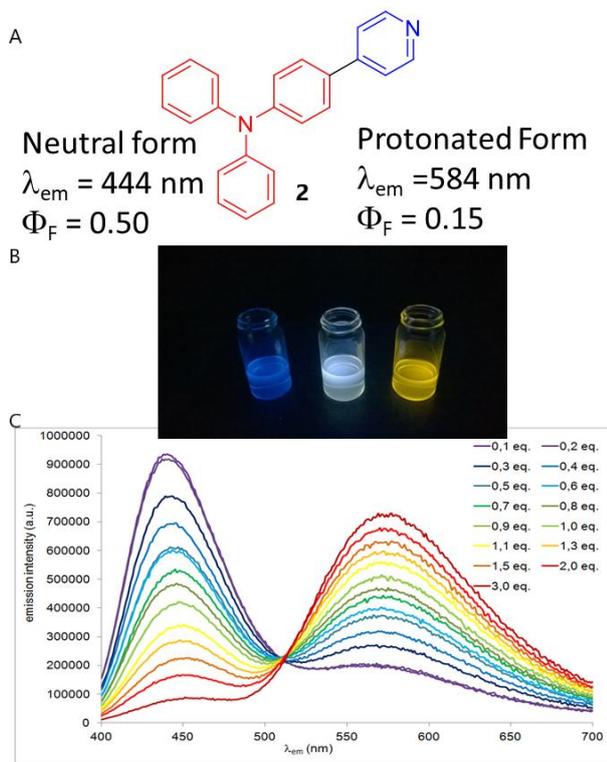


Figure 2 – A) Structure du composé **2** et propriétés photophysiques dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> B) Photographie de solution de chromophore **2** avec différents ajouts de TFA. C) Variation du spectre d'émission en fonction du nombre d'équivalents de TFA ajouté

## 2.3 Chromophores (iso)quinoliniques

Afin de contourner ce problème nous avons choisi de renforcer le caractère électro-attracteur de l'hétérocycle en passant à des benzopyridines : quinolines et isoquinolines.<sup>5</sup> Le composé **3** combine ainsi l'avantage d'une bonne sensibilité à la protonation et d'un transfert

de charge suffisant pour permettre l'observation une émission blanche en solution mais également à l'état solide par protonation contrôlée (Figure 3).

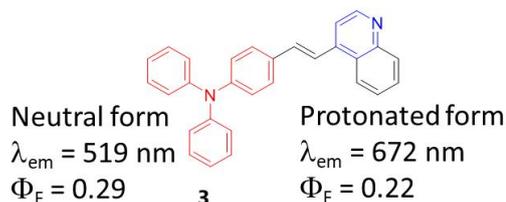


Figure 3 – A) Structure du composé **3** et propriétés photophysiques dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> B) Photographie de solution de chromophore **3** avec différents ajouts de TFA.

## 3 Conclusions

Cette communication résume les résultats que nous avons obtenus concernant l'émission de lumière blanche par protonation contrôlée d'hétérocycles azotés avec nos partenaires académiques Tchèques et Espagnols. Les efforts actuels concernent d'élaboration de dispositifs électroluminescents émettant dans le blanc par protonation contrôlée.

## Références

- [1] D. Liu *et al*, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10001
- [2] S. Achelle *et al*, *Chem. Rec.* **2020**, 20, 440.
- [3] a) S. Achelle *et al*, *RSC Adv.* **2015**, 5, 107396 ; b) S. Achelle *et al*, *J. Phys. Chem. C.* **2016**, 120, 26986.
- [4] a) J. Tydlit *et al*, *Dyes Pigm.* **2017**, 146, 467 ; b) F. Kournoutas *et al*, *J. Phys. Chem. A.* **2019**, 123, 417.
- [5] Z. Ibrahim Mohamed Allaoui *et al*, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 8153.