

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Synthèse et caractérisation photophysique et électrochimique d'une
nouvelle classe de composés à base de fluorène et 2-thiophène.**

Par

Sergio Andrés Pérez Guarín

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M. Sc.) en chimie

Mars 2007

© Sergio Andrés Pérez Guarín, 2007



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

**Synthèse et caractérisation photophysique et électrochimique d'une
nouvelle classe de composés à base de fluorène et thiophène.**

Présenté par

Sergio Andrés Pérez Guarín

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Michel Lafleur.....Président-Rapporteur

William Skene.....Directeur de recherche

Géraldine Bazuin.....Membre du jury

RÉSUMÉ

Une nouvelle classe de composés azométhinés hautement conjugués à base de thiophène et de fluorène a été rapportée. Ces nouveaux composés ont été synthétisés par une simple réaction de condensation d'un diaminothiophène stable avec des aldéhydes complémentaires. Les groupements ester électroattracteurs sur le diaminothiophène stable sont responsables de la différente réactivité de l'amine de telle sorte que la mono-addition versus l'addition double peuvent être contrôlées par la stœchiométrie ou par l'utilisation de différents types de solvants. Ainsi, il a été possible de contrôler la quantité d'unités de thiophène ajoutées au composé conjugué. Le nouveau lien azométhine formé est résistant à la réduction et à l'hydrolyse. Les composés formés uniquement à base de thiophène se sont montrés planaires et la formation unique de l'isomère *E* a été trouvée par cristallographie à rayons-X. Ces composés montrent une émission comparable aux composés thiophène couramment utilisés dans des dispositifs émetteurs de lumière avec l'avantage d'avoir une faible formation d'états triplet et des faibles bandes de conduction interdites. Ces composés montrent une formation quasi-réversible de cations radicalaires formés lors d'un processus électrochimique. Les composés azométhinés à base de fluorène montrent une fluorescence variée où il a été possible de contrôler la longueur d'onde d'absorption et d'émission par l'utilisation de groupements électroniques. Dans ces composés, la désactivation de l'énergie de l'état singulet excité se fait principalement par conversion intersystème. L'état triplet résultant a été rapidement désactivé par transfert d'énergie par le lien azométhine.

Un macrocycle à base de fluorescéine a été formé via une synthèse efficace. La cyclisation du fluorescéinophane mène à un mouvement restreint autour de l'axe xanthène-benzyle menant ainsi à un mouvement comparable à un pendule. Cette limitation du mouvement permet

l'augmentation du rendement quantique en réduisant les voies de désactivation possibles de l'état excité. La fluorescence du macrocycle s'est montrée moins sensible aux changements de température comparée à l'émission de son analogue linéaire. En même temps, une augmentation de la conversion intersystème vers l'état triplet a été observée dans des solvants polaires.

Finalement, l'étude des propriétés spectroscopiques d'une nouvelle série de composés thiophène acylhydrazides a été réalisée. Des rendements quantiques faibles ont été observés pour tous les composés. Une autodésactivation intramoléculaire de l'état triplet par le lien acylhydrazide a été observée menant aussi vers une désactivation des états triplet par des voies non-radiatives.

MOTS CLÉ : Diamino thiophène, fluorène, azométhine, fluorescence, matériaux conjugués.

SUMMARY

A new class of highly conjugated compounds consisting of thiophene and fluorene azomethines is reported. These novel compounds were synthesized by a simple condensation reaction involving a stable diaminothiophene with complementary aldehydes. The ester withdrawing groups on a stable diaminothiophene confer different reactivities to the amine such that the mono-addition versus the double addition can be controlled by stoichiometry or through the use of different solvents. This resulted in control over the quantity of thiophene units that could be added to the conjugated compound. The new azomethine bond formed is both reductively and hydrolytically resistant. The resulting compounds consisting uniquely of thiophene units are planar and only the single isomer *E* was found by X-ray crystallography. These compounds have emissions that are comparable to conventional thiophenes currently used in emitting devices with the advantage of low triplet state formation and low band-gaps. These compounds also showed quasi-reversible radical cation formation by electrochemistry. The fluorene-based azomethine compounds showed variable fluorescence where it was possible to modulate the absorption and the emission wavelengths by using different electronic groups. Energy dissipation of the singlet excited state was found to occur by intersystem crossing for the fluorene azomethine derivatives. The resulting triplet state was quickly self-quenched by energy transfer through the azomethine bond.

A macrocycle containing fluorescein was formed via an efficient synthetic route. The cyclization of the fluoresceinophane restricts rotation around the xanthene-benzyl axis of the molecule resulting in a movement comparable to a pendulum. This limited movement increases the quantum yield by reducing the deactivation pathways available to the excited states. The macrocycle fluorescence was less sensitive to temperature changes compared to its linear analogue while intersystem crossing to the triplet state increased in polar solvents.

Finally, spectroscopic studies of a new series of thiophene acylhydrazides were examined. Low quantum yields were observed for all these compounds because of preferred deactivation by intersystem crossing to the triplet state. The resulting triplet state is rapidly deactivated by self-quenching by the acylhydrazide bond.

KEY WORDS: Diamino thiophene, fluorene, azomethine, fluorescence, conjugated materials.

REMERCIEMENTS

Premièrement, j'aimerais remercier mon superviseur de recherche, William Skene, pour l'opportunité qui m'a été donnée et pour son support. J'ai beaucoup appris sous votre direction.

J'aimerais remercier également les personnes qui ont contribué à la réalisation de ces recherches : Derek Tsang, Marie Bourgeaux et Assa Sylla. Vos apports à ces travaux ont été importants et très appréciés. Merci aussi à Béatrice Légo pour ses bons conseils.

De la même façon, j'aimerais remercier Stéphane Dufresne, un collègue mais surtout un ami. Ta collaboration et ta contribution ont été des plus importantes, merci pour tes conseils judicieux, pour ton talent scientifique, pour ton point de vue et aussi pour ton sens de l'humour. Travailler à tes côtés a été une expérience des plus agréables.

Finalement, un spécial et très affectueux merci à mes parents, Elias Pérez et Beatriz Guarín. Votre soutien, vos conseils et vos encouragements ont été déterminants pour la réalisation de ce travail, vous représentez pour moi le meilleur exemple à suivre.

Table de matières

1. Introduction	1
1.1 Sujet de recherche.....	2
1.2 Techniques d'analyse.....	10
1.3 Voltampérométrie cyclique.....	11
1.3.1 Introduction.....	11
1.3.2 Processus électrochimiques dans les composés organiques.....	15
1.3.2.1 Réactions de transfert de charge.....	16
1.3.2.2 Transfert de charge nernstien ou réversible.....	17
1.3.2.3 Transfert de charge quasi-réversible.....	19
1.3.2.4 Transfert de charge irréversible.....	20
1.3.3 Voltampérométrie à ondes carrées.....	20
1.3.4 Instrument utilisé.....	22
1.4 Spectroscopie électronique des composés organiques.....	23
1.4.1 Introduction.....	23
1.4.2 Transitions radiatives.....	25
1.4.3 Processus de transfert d'énergie électronique.....	30
1.4.4 Transfert d'énergie radiative.....	31
1.4.5 Rendement quantique de fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$).....	32
1.4.6 Rendement quantique de phosphorescence ($S_1 \rightarrow T_1$).....	34
1.4.7 Détermination du rendement quantique.....	35
1.5 Photolyse par impulsions laser.....	37
1.5.1 Introduction.....	37
1.5.2 Acquisition et traitement de données.....	40
1.5.3 Solutions pour LFP.....	41

1.5.4	Méthodes pour déterminer le rendement quantiques (Φ_T) triplet et le coefficient d'extinction (ϵ_λ) par LFP.....	42
1.5.4.1	Méthode par transfert d'énergie	42
1.5.4.2	Détermination du rendement quantique triplet par actinométrie relative.....	43
1.5.4.3	Détermination des coefficients d'extinction.....	45
1.5.5	Limites de la technique LFP	46
1.6	Références	48
2.	Synthèse et caractérisation cristallographique, photophysique et électrochimique d'une nouvelle classe de thiophènes conjugués comportant des systèmes non-symétriques.....	53
2.1	Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Novel Conjugated Thiopheno Azomethines	54
2.1.1	Introduction.....	57
2.1.2	Results and Discussion.....	59
2.1.3	Experimental.....	74
2.1.4	Conclusion	80
2.1.5	Notes and references	82
2.1.6	Annexe.....	87
2.2	Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Symmetric and Unsymmetric Self-Assembled Conjugated Thiopheno Azomethines	101
2.2.1	Introduction.....	105
2.2.2	Results and Discussion.....	107
2.2.2.1	Modular Synthesis.....	107
2.2.2.2	Spectroscopic Properties.....	115
2.2.2.3	Cyclic Voltammetry	125
2.2.2.4	Electrochemical Oxidative Coupling	131

2.2.2.5	X-ray Crystallography	133
2.2.3	Conclusion.....	138
2.2.4	Experimental Section	139
2.2.5	References.....	146
2.2.6	Supporting Information	152
3.	Synthèse et caractérisation cristallographique, photophysique et électrochimique	
	d'une nouvelle classe de copolymères à base de fluorène	190
3.1	Introduction	191
3.2	Résultats et discussion	195
3.2.1	Synthèse.....	195
3.2.2	Propriétés optiques et photoluminescences	197
3.2.3	Électrochimie	213
3.2.4	Structure cristalline	225
3.3	Partie expérimentale.....	231
3.4	Conclusion.....	239
3.5	Références	240
3.6	Annexe	244
4.	Spectroscopic Studies of a Fluorescent Fluoresceinophane Formed via a Practical	
	Synthetic Route	260
4.1	Introduction	263
4.2	Results and Discussion.....	265
4.3	Experimental.....	277
4.4	Conclusion.....	280
4.5	References	281
4.6	Supporting Information.....	285
5.	Spectral Characterization of Thiophene Acylhydrazides	300

5.1	Introduction	303
5.2	Experimental.....	305
5.3	Results and Discussion.....	308
5.4	Conclusion.....	316
5.5	References and notes.....	318
6.	Conclusion.....	321

Liste des figures

Figure 1.1-1 : Structures des polymères conjugués les plus courants. Ces polymères, une fois dopés deviennent conducteurs. Les polyanilines sulfonées sont conductrices car elles sont auto-dopées.	3
Figure 1.1-2 : Représentation schématique d'une diode organique émettrice de lumière (OLED).	4
Figure 1.1-3 : Voies de synthèse couramment employé pour l'obtention de polymères aromatiques conjugués : a) représentation schématique d'un couplage de Suzuki, b) réaction de polycondensation de Wittig et c) électropolymérisation des unités thiophène.	7
Figure 1.1-4 : Stratégie modulaire employée pour la synthèse de composés à base de thiophène et fluorène.	9
Figure 1.3-1 : Variation linéaire en forme d'onde pour la voltampérométrie cyclique.	11
Figure 1.3-2 : Voltampérogramme cyclique d'un système nernstien.	18
Figure 1.3-3 : Impulsion de potentiel en forme d'ondes carrées.	21
Figure 1.3-4 : Montage électrochimique classique à trois électrodes.	22
Figure 1.4-1 : Diagramme de Jablonski des états excités.....	24
Figure 1.4-2 : Diagramme de niveaux d'énergie de Jablonski dans le cas des rangées cristallines des molécules.	25
Figure 1.4-3 : Transition radiatives (\rightarrow) et non-radiatives (\sim).....	26

Figure 1.4-4: Relation entre les spectres d'absorbance et émission, absorption (noir), fluorescence (rouge) et phosphorescence (vert).....	26
Figure 1.4-5: Absorption de la lumière à λ_2 et fluorescence à λ_3	27
Figure 1.4-6: Absorption à λ_1 et fluorescence vers λ_3	28
Figure 1.4-7: Phénomène de phosphorescence.....	29
Figure 1.5-1 : Représentation schématique d'un appareil LFP.	39
Figure 1.5-2 : Évolution du signal du PMT en fonction du temps lors de la génération et l'absorption de l'espèce transitoire générée ainsi que de sa désactivation.....	40
Figure 2.1-1 : Thiopheno azomethines, their diamino thiophene precursor, and some carbon homologues.....	57
Figure 2.1-2 Normalized spectra of 3 measured at room temperature in acetonitrile: absorption (closed squares), fluorescence (open squares), and phosphorescence (closed circles) at 77 K in a 2:1 methanol/ethanol glass matrix. Inset: Relative fluorescence of 3 in 2:1 methanol/ethanol mixture at 77 K (closed squares) and room temperature (open squares; magnified 200 times).....	60
Figure 2.1-3: Top: ORTEP representation of the crystal structure of 3 isolated from absolute ethanol with the ellipsoid probability drawn at 50 %. Middle: Crystal structure representation of 3 shown along the a axis parallel to the thiophenes. Bottom: Seen parallel to the thiophene plane along the b axis.	65
Figure 2.1-4 : Transient absorption spectra of triplet xanthone (open squares) and triplet 3 (closed squares) measured in deaerated acetonitrile 100 μ s after the laser pulse at 355 nm.	

The spectra were recorded under exacts conditions with optically matched samples at the laser excitation wavelength. Inset: Decay of xanthone triplet measured at 625 nm. 67

Figure 2.1-5. A) Cyclic voltammogram of **3** in dichloromethane with Bu₄NPF₆.³⁹ Inset: Change in anodic wave with repeated scans for the oxidative coupling of **3**. B) Typical cyclic voltammogram of the oxidatively coupled product of **P4** (closed squares) recorded on the ITO working electrode in anhydrous dichloromethane with Bu₄NPF₆. Inset: Absorption (closed squares) and fluorescence (open squares) spectra of oxidatively coupled product **P4**. 73

Figure 2.1-6. ¹H-NMR of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde. 87

Figure 2.1-7. ¹H-NMR spectrum of **3**. 88

Figure 2.1-8. ¹H-NMR spectrum of **4**. 89

Figure 2.1-9. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **1** in acetonitrile. 90

Figure 2.1-10. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **3** in acetonitrile. 91

Figure 2.1-11. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **4** in acetonitrile. 92

Figure 2.1-12. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **P3** in acetonitrile. 93

Figure 2.1-13. Cyclic voltammogram of **1** in anhydrous and deareated dichloromethane. 94

Figure 2.1-14. Typical cyclic voltammogram of the oxidatively coupled products of **P3** (closed circles) and **P4** (closed squares) recorded on ITO plates in anhydrous dichloromethane

with Bu_4NPF_6 supporting electrolyte against Ag/AgCl electrode at 100 mV/sec values are reported against SCE.	95
Figure 2.1-15. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of 3 measured in anhydrous toluene.	96
Figure 2.1-16. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of 3 measured in anhydrous dichloromethane.	97
Figure 2.1-17. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of 3 measured in anhydrous toluene.	98
Figure 2.1-18. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of 3 measured in anhydrous <i>n</i> -dibutyl ether.	99
Figure 2.1-19. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of 3 measured in anhydrous ethyl acetate.	100
Figure 2.2-1. Azomethines examined and some representative nitrogen free derivatives. ..	107
Figure 2.2-2. ^1H -NMR spectra of thiopheno azomethines in deuterated acetone: A=3, B=4, C=5, D=6, and E=7.	114
Figure 2.2-3. Normalized ground state absorption spectra of 1 (open circles), 4 (closed squares), and 7 (open squares) measured in anhydrous acetonitrile. Inset: shift in absorbance maxima vs. the number of atoms in the conjugated framework for compounds 1-5.....	116
Figure 2.2-4. Spectroscopic properties of 6. Normalized absorption (closed squares) and fluorescence (open squares) recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed circles) recorded at 77 K in a 1:4 methanol / ethanol glass matrix. The emission spectra were	

recorded with $\lambda_{\text{ex}} = 492$ nm. Inset: The phosphorescence lifetime measured at 700 nm with $\lambda_{\text{ex}} = 492$ nm. 118

Figure 2.2-5. Transient absorption spectra of triplets measured in deaerated acetonitrile 100 μs after the laser pulse at 355 nm: xanthone (open squares), **3** (closed circles), and **5** (closed squares). The spectra were recorded under the exact conditions using optically matched samples at the laser excitation wavelength. Inset: Decay of xanthone triplet measured at 625 nm. 121

Figure 2.2-6. Fluorescence of **7** in 1:4 methanol/ethanol mixture at 77 K (closed squares) and room temperature (open squares; magnified 200 times). 123

Figure 2.2-7. Absorption spectra change of **6** upon protonation with methanesulfonic acid in anhydrous acetonitrile. Mole percentage of acid added: 0 (full squares), 20 (full circles), 40 (full triangles), 60 (full stars), 80 (open squares), 100 (open circles), 120 (open triangles), 140 (open stars), 160 (open pentagons). 125

Figure 2.2-8. A) Typical cyclic voltammogram of **6** recorded in anhydrous dichloromethane with Et_4NPF_6 supporting electrolyte against Ag/AgCl electrode at 100 mV/sec and referenced against SCE. Inset: Repeated cyclic oxidation of **6** between 0 and 1 400 mV with the product deposited on the Pt working electrode. B) Cyclic voltammogram of **P5** (closed circles) and **P8** (closed squares) deposited on ITO electrode after continued oxidative cross-coupling of **5** and **8**, respectively, recorded in deaerated dichloromethane under the same conditions as in A. Inset Normalized spectra of **8** (open symbols) in deaerated acetonitrile and **P8** (closed symbols) on ITO electrode; absorption (squares) and emission (circles). The emission spectra were recorded with $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm. 129

Figure 2.2-9. Schematic representation of the relative band-gaps and energy levels influenced by the number of thiophene groups.....	131
Figure 2.2-10A. Schematic representation of the crystal structure 7 showing the atomic labels.....	134
Figure 2.2-11A. Crystal packing arrangement of 7 illustrating the intermolecular hydrogen bonding between donor and acceptor pairs $O_3 \cdots H_{10}$ and $O_1 \cdots H_{20}$. (i (x, 1/2-y, 1/2+z); ii (x, 1+y, z); iii (x, 3/2-y, 1/2+z); iv (x, -1/2-y, 1/2+z); v (1-x, 1-y, 1-z); vi (1-x, 1/2+y, 1/2-z); vii (1-x, -y, 1-z); viii (1-x, -1/2+y, 1/2-z); ix (1-x, 3/2+y, 3/2-y).....	137
Figure 2.2-12. ^1H spectrum of 1 (400MHz, Acetone- d_6)	155
Figure 2.2-13. ^{13}C spectrum of 1 (100MHz, Acetone- d_6)	156
Figure 2.2-14. ^1H spectrum of 2 (400MHz, Acetone- d_6)	157
Figure 2.2-15. ^{13}C spectrum of 2 (100MHz, Acetone- d_6)	158
Figure 2.2-16. ^1H spectrum of 3 (400MHz, Acetone- d_6)	159
Figure 2.2-17. ^{13}C spectrum of 3 (100MHz, Acetone- d_6)	160
Figure 2.2-18. ^1H spectrum of 4 (400MHz, Acetone- d_6)	161
Figure 2.2-19. ^{13}C spectrum of 4 (100MHz, DMSO- d_6).....	162
Figure 2.2-20. ^1H spectrum of 5 (400MHz, Acetone- d_6)	163
Figure 2.2-21. ^{13}C spectrum of 5 (100MHz, Acetone- d_6)	164
Figure 2.2-22. ^1H spectrum of 6 (400MHz, Acetone- d_6)	165
Figure 2.2-23. ^{13}C spectrum of 6 (100MHz, DMSO- d_6).....	166

Figure 2.2-24. ^1H spectrum of 7 (400MHz, Acetone- d_6)	167
Figure 2.2-25. ^{13}C spectrum of 7 (100MHz, Acetone- d_6).....	168
Figure 2.2-26. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile of 1 , $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.....	171
Figure 2.2-27. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 2 , $\lambda_{\text{ex}} = 305$ nm.	172
Figure 2.2-28. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 3 , $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm.	173
Figure 2.2-29. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 4 , $\lambda_{\text{ex}} = 466$ nm.	174
Figure 2.2-30. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 5 , $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm.	175
Figure 2.2-31. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), oxidatively polymerized 5 on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm.	176
Figure 2.2-32. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 6 $\lambda_{\text{ex}} = 492$ nm.	177

Figure 2.2-33. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles) of oxidatively polymerized 6 on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm.	178
Figure 2.2-34. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of 7 $\lambda_{\text{ex}} = 472$ nm.	179
Figure 2.2-35. Normalized absorption (closed squares) and fluorescence (closed circles) on oxidatively polymerized 7 on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm.	180
Figure 2.2-36. Uncorrected cyclic voltammogram of 3 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.	181
Figure 2.2-37. Uncorrected cyclic voltammogram of 4 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.	182
Figure 2.2-38. Uncorrected cyclic voltammogram of 5 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.	183
Figure 2.2-39. Uncorrected electrodeposition of 5 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.	184
Figure 2.2-40. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized 5 deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.	185

Figure 2.2-41. Uncorrected cyclic voltammogram of 6 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.	186
Figure 2.2-42. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized 6 deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.....	187
Figure 2.2-43. Uncorrected cyclic voltammogram of 7 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.	188
Figure 2.2-44. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized 7 deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF ₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.....	189
Figure 3.1-1: Oligomères synthétisés et étudiés à base de fluorène azométhines.	194
Figure 3.2-1: Spectres normalisés d'absorption des composés 1 (carrés noirs pleins), 2 (cercles rouges pleins), 3 (triangles verts pleins), et 4 (carrés bleus vides) enregistrés dans l'acétonitrile dégazé.	199
Figure 3.2-2 : Spectres normalisés de fluorescence des composés 1 (carrés noirs pleins), 2 (cercles rouges pleins), 3 (triangles verts pleins), et 4 (carrés bleus vides) enregistrés dans l'acétonitrile dégazé.	200
Figure 3.2-3 : Spectre normalisé d'absorption des composés 5 (carrés noirs pleins), 6 (cercles rouges pleins), 7 (triangles verts pleins) et 8 (carrés bleus pleins), enregistré dans l'acétonitrile dégazé.....	201

Figure 3.2-4 : Spectre normalisé d'absorption des 9 (carrés noirs pleins), 10 (cercles rouges pleins) et 11 (triangles vert pleins) enregistré dans l'acétonitrile dégazé.	202
Figure 3.2-5 : Spectre normalisé de fluorescence des composés 5 (carrés noirs pleins), 6 (cercles rouges pleins), 7 (triangles bruns ouverts) et 8 (cercles rouges pleins) enregistré dans l'acétonitrile dégazé	204
Figure 3.2-6 : Spectre normalisé de fluorescence des composés 9 (carrés noirs), 10 (cercles rouges) et 11 (triangles verts) enregistré dans l'acétonitrile dégazé.....	204
Figure 3.2-7 : Spectres de fluorescence à 25 °C (carrés noirs) et à 77 K (cercles rouges) enregistrées dans une matrice d'éthanol / méthanol 4:1 dégazée du composé 10 , $\lambda_{ex} = 386$ nm.....	208
Figure 3.2-8 : Spectre d'absorption de l'espèce transitoire du benzophénone (carrés noirs) et du composé 5 (cercles rouges) enregistré dans l'acétonitrile anhydre et dégazé, dans un intervalle de temps de 8 μ S après l'excitation par une impulsion laser à 266 nm.....	209
Figure 3.2-9 : Spectres normalisés de phosphorescence des composés 1 (carrés noirs pleins), 2 (cercles rouges pleins), 3 (triangles verts pleins), et 4 (carrés bleus vides) enregistrés à 77 K dans une matrice de 4:1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé correspondant.	210
Figure 3.2-10 : Spectre normalisé de phosphorescence des composés 5 (carrés noirs pleins), 6 (cercles rouges pleins), 7 (triangles verts pleins) et 8 (carrés bleus ouverts) enregistré dans une matrice de 4:1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé correspondant.	211
Figure 3.2-11 : Spectre normalisé de phosphorescence pour les composés 9 (carrés noirs pleins), 10 (cercles rouges pleins) et 11 (triangles verts pleins) enregistrés dans une matrice de	

4 : 1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'Absorption maximale du composé correspondant.....	211
Figure 3.2-12 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 6 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	213
Figure 3.2-13 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 6 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	215
Figure 3.2-14 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 1 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	216
Figure 3.2-15 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 1 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	217
Figure 3.2-16 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 2 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	217
Figure 3.2-17 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 3 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	218
Figure 3.2-18 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 3 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	218

Figure 3.2-19 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 4 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	219
Figure 3.2-20 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 4 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	219
Figure 3.2-21 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 5 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	220
Figure 3.2-22 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation et la réduction du composé 7 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.	220
Figure 3.2-23 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 8 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	221
Figure 3.2-24 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 8 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	221
Figure 3.2-25 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 9 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.....	222

Figure 3.2-26 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation et de la réduction du composé 10 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.	222
Figure 3.2-27: Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation et de la réduction du composé 11 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF ₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.	223
Figure 3.2-28 : Structure cristalline de 5 avec les numéros des atomes (en haut). Structure observée le long de l'axe <i>a</i> de la maille cristalline (en bas).	226
Figure 3.2-29 : Structure cristalline de 11 avec les numéros des atomes (en haut). Structure observée le long de l'axe <i>a</i> de la maille cristalline (au milieu) et parallèle au plan du fluorène central (en bas).	228
Figure 3.2-30 : Empilement cristallin de 11	230
Figure 3.6-1 : ¹ H spectrum of 1 (400 MHz, Acetone-d ₆).	245
Figure 3.6-2 : ¹³ C spectrum of 1 (400 MHz, DMSO-d).	246
Figure 3.6-3 : ¹ H spectrum of 2 (400 MHz, DMSO-d ₆).	247
Figure 3.6-4 : ¹³ C spectrum of 2 (400 MHz, Acetone-d ₆).	248
Figure 3.6-5 : ¹ H spectrum of 3 (400 MHz, Acetone-d ₆).	249
Figure 3.6-6 : Spectre ¹³ C de 3 (DMSO-d ₆).	250
Figure 3.6-7 : ¹ H spectrum of 4 (400 MHz, Acetone-d ₆).	251
Figure 3.6-8 : ¹ H spectrum of 5 (400 MHz, Acetone-d ₆).	252
Figure 3.6-9 : ¹³ C spectrum of 5 (100 MHz, Acetone-d ₆).	253

Figure 3.6-10 : ^1H spectrum of 7 (400 MHz, DMSO- d_6).	254
Figure 3.6-11 : ^1H spectrum of 9 (400 MHz, DMSO- d_6).	255
Figure 3.6-12 : ^1H spectrum of 10 (400 MHz, DMSO- d_6).	256
Figure 3.6-13 : Empilement cristallin de 5	257
Figure 4.1-1: Fluoresceinophane structures and their linear analogues.	264
Figure 4.2-1: Variable temperature NMR of 1 in deuterated methanol: (A) 289 K, (B) 252 K, (C) 228 K, (D) 216 K, (E) 206 K, (F) 195 K, and (G) 185 K. Water (3.2 ppm) and MeOD (2.5 ppm) peaks.	266
Figure 4.2-2: ORTEP representation of crystal structure 1 with ellipsoid probability drawn at 60%.	267
Figure 4.2-3: Crystal structure representation of 1 showing the large volume within the fluoresceinophane. The oxygen atoms are represented as ellipsoids for clarity.	268
Figure 4.2-4: Top: Schematic representation of intermolecular hydrogen bonding involving two different $\text{CH}\cdots\text{O}$ donor-acceptor pairs between different molecules of 1 leading to a supramolecular network. The hydrogens are omitted and the heteroatoms are drawn as ellipsoids at 50 % probability for clarity. Bottom: Sheets of molecules resulting from π - π stacking between the xanthene units of different molecules and van der Waals interaction between the alkyl chains.	269
Figure 4.2-5: Absorption spectra of 1 recorded at 25 $^\circ$ C in: (closed squares) acetonitrile, (closed triangles) methanol, (closed circles) DMSO; Fluorescence spectra of 1 in: (open squares) acetonitrile, (open triangles) methanol, (open circles) DMSO.	270

Figure 4.2-6: Relative fluorescence change with temperature 1 (closed squares) and 4 (open squares) in DMSO. Inset: Fluorescence intensity change of 1 with temperature increase in DMSO; (closed squares) 25°C, (closed triangles) 35°C, (open triangles) 45°C, (closed circles) 55°C, (open circles) 65°C, (inverted closed triangles) 75°C, (inverted open triangles) 85°C, (open squares) cooled again to 25°C.	273
Figure 4.2-7: Transient absorption spectra of 1 (closed squares) and 4 (open squares) recorded at 19.0 and 16.8 μ s, respectively, after laser excitation at 355 nm in deaerated and anhydrous acetonitrile. Inset: Triplet decay trace of 1 recorded at 525 nm in acetonitrile. ..	274
Figure 4.2-8: Schematic representation of solvent dependent Jablonski diagram with the arrow indicating the major deactivation pathway.	276
Figure 4.6-1. 500 MHz 1 H-NMR (3.5-8 ppm) of 1.	286
Figure 4.6-2. COSY (0-8 ppm) of 1 0-8 ppm.	287
Figure 4.6-3. COSY (0.5-5 ppm)of 1.	288
Figure 4.6-4. COSY (3.5-5.5 ppm) of 1.	289
Figure 4.6-5. NOE (0-9 ppm) of 1.	290
Figure 4.6-6. NOE (0-5 ppm)of 1.	291
Figure 4.6-7. NOE (3-8.5 ppm)of 1.	292
Figure 4.6-8. HMQC of 1.	293
Figure 4.6-9. Variable temperature NMR of 1 (1.5-5 ppm) in deuterated methanol: (A) 289 K, (B) 252 K, (C) 228 K, (D) 216 K, (E) 206 K, (F) 195 K, and (G) 185 K.	294

Figure 4.6-10. Variable temperature NMR of 1 (6.4-8.5 ppm) in deuterated methanol: (A) 185 K, (B) 195 K, (C) 207 K, (D) 217 K, (E) 228 K, (F) 239 K, (G) 252 K, (H) 263 K, (I) 277 K, and (J) 289 K.....	295
Figure 4.6-11. Variable temperature NMR of 1 (3.5-8.5 ppm) in deuterated DMSO: (A) 425 K, (B) 400 K, (C) 375 K, (D) 350 K, (E) 325 K, (F) 300 K, and (G) 298 K.....	296
Figure 4.6-12. Herring bone-like 3D network of 1 seen along the a axis unit cell.	297
Figure 4.6-13. Crystal structure representation of 1 showing the large volume within the fluoresceinophane.....	298
Figure 5.1-1: Structures of compounds examined.	304
Figure 5.3-1: Normalized ground state absorption spectra of compounds in acetonitrile at 25° C: 1 (open circles), 2 (closed circles), 3 (open squares), 4 (closed squares), and 5 (closed triangles) and 7 (open triangles).....	310
Figure 5.3-2: Normalized fluorescence spectra of compounds in acetonitrile at 25° C: 2 (open squares), 4 (closed circles), 5 (open circles), and 6 (closed squares). Inset: Fluorescence lifetime decay of 6 (closed squares) and instrument response frequency (open squares).....	310
Figure 5.3-3: Transient absorption spectra of 1 in DMSO recorded 0.07 (closed squares), 0.2 (open squares), and 0.6 (closed circles) μs after the laser pulse at 266 nm. Inset: Ground state recovery monitored at 330 nm.	314
Figure 5.3-4: Transient absorption spectra of anthracene in DMSO recorded 2.5 (closed squares), 8.4 (open squares), and 19.5 (closed circles) μs after the laser pulse at 266 nm. Inset: Quenching of anthracene triplet with 1 (0 to 1.6x10 ⁻⁵ M) monitored at 430 nm.	316

Liste des tableaux

Table 2.1-1 : Thiopheno azomethine photophysical properties measured in anhydrous acetonitrile.	59
Table 2.1-2. Crystal structure data of 3	69
Table 2.1-3. Crystallographic data of 3 and 5	71
Table 2.1-4. Cyclic voltammetry data. ³⁹	74
Table 2.2-1. Product distribution obtained with various solvents and aldehyde stoichiometries.	111
Table 2.2-2. Photophysical data of thiopheno azomethines and some nitrogen free derivatives measured in anhydrous acetonitrile.	117
Table 2.2-3. Electrochemical data of thiopheno azomethines, their polymers, and nitrogen free derivatives. ^a	127
Table 2.2-4. Representative bond distances and mean plane angle for 7 and its nitrogen free analogue.	136
Table 2.2-5. Details of Crystal Structure Determination of 7	170
Tableau 3.2-1 : Caractérisation photophysique des composés dérivés du fluorène	197
Tableau 3.2-2 : Propriétés électrochimiques de dérivés de fluorène azométhinés.	214
Tableau 3.2-3 : Paramètres sélectionnés à partir de la structure cristalline de 5	227
Tableau 3.2-4 : Paramètres sélectionnés à partir de la structure cristalline de 12	229
Tableau 3.6-1 : Détails sur la détermination de la structure cristalline de 5	258

Tableau 3.6-2 : Détails sur la détermination de la structure cristalline de 11	259
Table 4.2-1: Fluorescent quantum yield^a and lifetime data of fluorescein containing molecules^b recorded at 25° C.	271
Table 4.6-1: Details of crystal structure determination of 1.	285
Table 5.3-1: Photophysical properties measured at 25° C in acetonitrile.....	312

Liste des schémas

Scheme 2.1-1: General synthetic scheme leading to diamino thiophene 1.....	58
Scheme 2.2-1. General synthetic scheme leading to diamino thiophene 2.....	108
Scheme 2.2-2. Modular synthesis of symmetric and unsymmetric conjugated thiophene compounds via solvent and stoichiometry control in the presence of trifluoroacetic acid catalyst: i) Refluxing ethanol with either one equivalent or an excess of aldehyde, ii) <i>n</i> -butanol or isopropanol with one equivalent of aldehyde at 60 °C, iii) <i>n</i> -butanol or isopropanol with one equivalent of the corresponding aldehyde at 60 °C, iv) <i>n</i> -butanol or isopropanol with two equivalents of aldehyde at 60 °C, and v) two equivalents of aldehyde heating at 50 °C without solvent.....	113
Scheme 4.2-1: i) Catalytic H ₂ SO ₄ reflux in MeOH; ii) K ₂ CO ₃ with Br-(CH ₂) ₁₁ -OH in DMF at 75° C, N ₂ ; iii) NaH, DMF at 80° C, N ₂	265
Scheme 5.3-1: i) Catalytic H ₂ SO ₄ methanol, reflux; ii) Hydrazine-hydrate, ethanol, RT; iii) R ₂ CHO, cat. TFA, ethanol, RT.....	308

Liste de réactions

Chart 2.1-1: General synthetic scheme leading to diamino thiophene 1.	58
Chart 2.2-1. General synthetic scheme leading to diamino thiophene 2.....	108
Chart 2.2-2. Modular synthesis of symmetric and unsymmetric conjugated thiophene compounds via solvent and stoichiometry control in the presence of trifluoroacetic acid catalyst: i) Refluxing ethanol with either one equivalent or an excess of aldehyde, ii) <i>n</i> -butanol or isopropanol with one equivalent of aldehyde at 60 °C, iii) <i>n</i> -butanol or isopropanol with one equivalent of the corresponding aldehyde at 60 °C, iv) <i>n</i> -butanol or isopropanol with two equivalents of aldehyde at 60 °C, and v) two equivalents of aldehyde heating at 50 °C without solvent.....	113
Chart 4.2-1: i) Catalytic H ₂ SO ₄ reflux in MeOH; ii) K ₂ CO ₃ with Br-(CH ₂) ₁₁ -OH in DMF at 75° C, N ₂ ; iii) NaH, DMF at 80° C, N ₂	265
Chart 5.3-1: i) Catalytic H ₂ SO ₄ methanol, reflux; ii) Hydrazine-hydrate, ethanol, RT; iii) R ₂ CHO, cat. TFA, ethanol, RT.....	308

Liste d'équations

$\eta = E_{app} - E_{eq}$	1.3-1 12
$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_r}$	1.3-2 13
$E_{\frac{1}{2}} = \frac{(\Delta E_p)}{2} + E_{pc}$	1.3-3 14
$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = (\eta_a + E_{eq}) - (\eta_c + E_{eq})$	1.3-4 15
$\Delta E_p = \eta_a = \eta_c = \eta_a + \eta_c $	1.3-5 15
$A \pm e^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$	1.3-6 16
$IP = - (E_p^{ox} + 4.4) eV$	1.3-7 19
$EA = - (E_p^{red} + 4.4) eV$	1.3-8 19
$\phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$	1.4-1 30
$D + hv \rightarrow D^*$ (Excitation du donneur)	1.4-2 30
$D^* \rightarrow D + A^*$ (Transfert électronique d'énergie et excitation de l'accepteur)	1.4-3 30
$D + hv \rightarrow D^*$	1.4-4 31
$D^* \rightarrow D + hv'$	1.4-5 31
$A + hv' \rightarrow A^*$	1.4-6 31
$\Phi_e = \Phi_0 k_e^0 (k_e^0 + \Sigma k_i)^{-1} = \Phi_0 k_e^0 \tau$	1.4-7 32
$\Phi_{fl} + \Phi_p + \Sigma \Phi_R = 1$	1.4-8 33
$\Phi_p = \Phi_{ISC} k_p^0 (k_p^0 + \Sigma k_D + \Sigma k_q [Q]^{-1}) = \Phi_{ISC} k_p^0 \tau_T$	1.4-9 34
$\Phi_p = \Phi_{ISC} k_p^0 (k_p^0 + k_{TS})^{-1}$	1.4-10 34
$\Phi_i = \left[\frac{A_r F_i n^2}{A_i F_r n_0^2} \right] \Phi_r$	1.4-11 35
$\Phi_i = (F_i/F_r) \Phi_r$	1.4-12 36

$Abs = -\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \log\left(1 - \frac{signal}{I_0}\right)$	1.5-1	41
$^1D^* \xrightarrow{k_D} ^3D$	1.5-2.....	43
$^3D + ^1A \xrightarrow{k_{DT}} ^1D + ^3A$	1.5-3.....	43
$^3A \xrightarrow{k_A} ^1A$	1.5-4.....	43
$Abs_r = aI_a \Phi_{T_r} \epsilon_A F_q$	1.5-5	44
$Abs_t = aI_a \Phi_{T_t} \epsilon_A F_q$	1.5-6.....	44
$\Phi_{T_t} = \Phi_{T_r} \frac{Abs_t}{Abs_r}$	1.5-7	44
$r \xrightarrow{h\nu} \xrightarrow{ISC} ^3r$	1.5-8.....	44
$^3r + Q \longrightarrow r + ^3Q$	1.5-9.....	44
$t \xrightarrow{h\nu} \xrightarrow{ISC} ^3t$	1.5-10.....	44
$^3t + Q \longrightarrow t + ^3Q$	1.5-11.....	44
$Abs_r = aI_a \Phi_{T_r} \epsilon_r^{\lambda_2}$	1.5-12	45
$Abs_t = aI_a \Phi_{T_t} \epsilon_t^{\lambda_1}$	1.5-13.....	45
$\epsilon_t^{\lambda_1} = \epsilon_r^{\lambda_2} \frac{Abs_t \Phi_{T_r}}{Abs_r \Phi_{T_t}}$	1.5-14.....	45

Equation 2.2-1. Equation used to determine the azomethine triplet quantum yield ($\phi_{\text{azomethine}}$) relative to the triplet quantum yield of xanthone (ϕ_{xanthone}), the triplet extinction coefficients (ϵ), and the change in maximum signal intensity with laser power (ΔAbs). 123

1. Introduction

1.1 Sujet de recherche

Dans le domaine des hautes technologies, les matériaux synthétiques organiques conjugués offrent toute une gamme de nouvelles opportunités d'applications pratiques grâce à leur combinaison unique des propriétés optiques, électroniques et mécaniques.^{1, 2} Au début des années 1970, Shirakawa a réussi à contrôler les proportions des isomères *cis* et *trans* lors de la synthèse du polyacétylène en variant la température et la quantité de catalyseur utilisé. Suite à cette découverte, Shirakawa, MacDiarmid et Heeger ont vaporisé de l'iode dans un film de polyacétylène pour mesurer la conductivité. Les vapeurs d'iode, ayant dopé le film de polyacétylène, ont permis une augmentation de la conductivité du film dix millions de fois. C'est à partir de la découverte des polymères conducteurs, comme le polyacétylène en 1977, qu'un nouveau domaine de la science, celui de matériaux conjugués, a surgit.³ Après des années de progrès, ces composés organiques conjugués peuvent maintenant être utilisés comme des couches transparentes antistatiques, superconducteurs, supercondensateurs, diodes organiques émetteurs de lumière (OLED), transistors, lasers, cellules photovoltaïques et biosenseurs pour ne nommer que quelques unes des applications actuelles.⁴⁻⁶

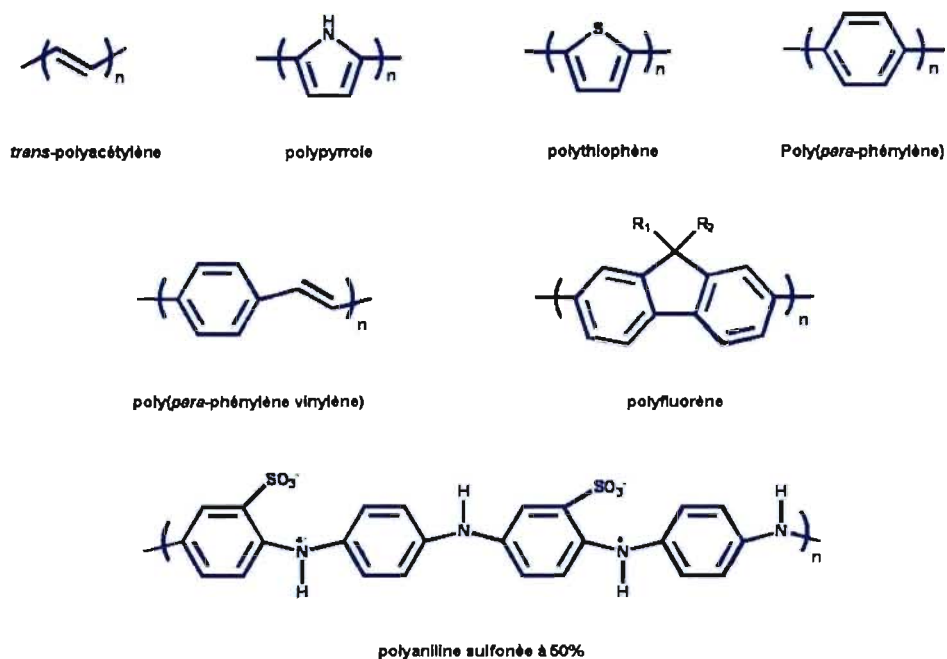


Figure 1.1-1 : Structures des polymères conjugués les plus courants. Ces polymères, une fois dopés deviennent conducteurs. Les polyanilines sulfonées sont conductrices car elles sont auto-dopées.

Dans ce mémoire, la synthèse des matériaux conjugués à base de liens azométhines ayant des unités thiophène, fluorène et une copolymérisation fluorène-thiophène sera présentée. La plupart de ces composés conjugués ont été réalisés via une simple condensation entre des groupements amino et aldéhyde faisant parti des unités fluorène ou thiophène. Dans les voies des réactions entreprises pour la réalisation de ces composés, il a été possible de contrôler sélectivement la formation de dimères par rapport aux trimères, en plus de pouvoir obtenir des composés non-symétriques. En contrôlant la quantité des unités ajoutées, il a aussi été possible de contrôler les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces composés. Aussi, une étude a été réalisée pour des macrocycles très fluorescents à base de fluorescéine. On démontre ainsi une synthèse pratique pour l'obtention des macrocycles en plus de leurs propriétés fluorescentes.

La muse de ces recherches est la création d'écrans plats, flexibles, ultraminces et moins énergivores pour des ordinateurs, téléviseurs et tout autre dispositif d'affichage. La structure de base d'une diode émettrice de lumière polymère ou organique consiste premièrement en une électrode positive (habituellement transparente) qui injecte un trou (charge positive) avec une grande efficacité de travail. Ces électrodes sont habituellement faites en In-SnO₂ (ITO) ou un polymère conducteur. La seconde couche est une électrode négative qui injecte un électron, habituellement avec une efficacité faible de travail. Ces électrons sont habituellement faits en Al, In, Mg ou Ca. Finalement, entre les deux électrodes, en forme de sandwich, se trouve le matériau organique émetteur de lumière. Un schéma général de ce type de dispositif est présenté à la Figure 1.1-2. Dans cette structure à couches, des trous et des électrons sont injectés dans le composé organique. Par la suite, ils sont recombinaés pour former des excitons. La relaxation des excitons se fait en dégageant des photons. Dépendamment de la structure chimique des molécules organiques, il est possible d'émettre de la lumière de différentes couleurs.⁷

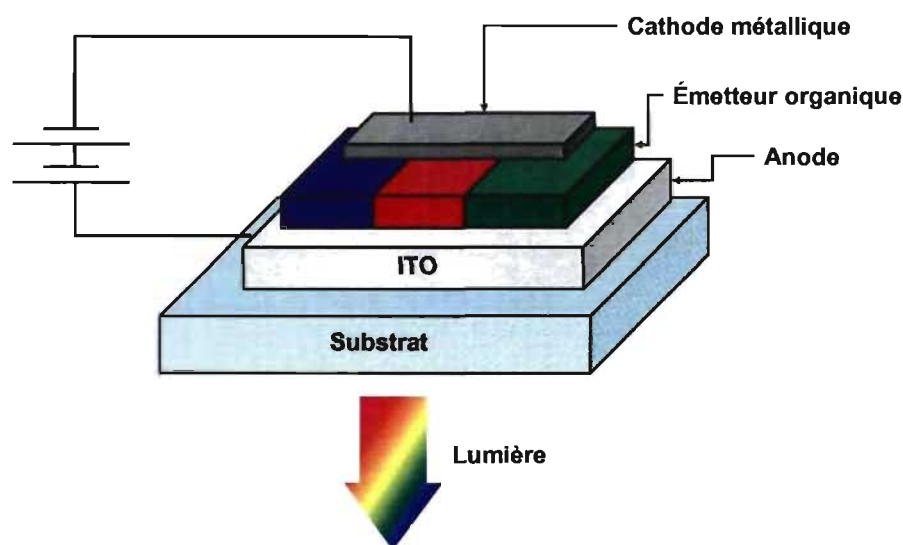


Figure 1.1-2 : Représentation schématique d'une diode organique émettrice de lumière (OLED).

Les premières expériences utilisant des matériaux organiques dans des OLEDs ont été réalisées par Burroughes *et al*⁸ en utilisant le poly(p-phénylènevinylène) qui émettait de la lumière verte. Par la suite, des dérivés de polyfluorènes ont été étudiés dans des OLEDs par Ohmori *et al*.⁹

Pour les polymères conducteurs et autres matériaux conjugués, c'est une délocalisation électronique dans la structure du composé qui est responsable de la grande mobilité des transporteurs de charge (cations radicalaires et dications). Ces derniers sont créés lors d'un dopage (oxydation ou réduction partielle de la molécule).¹ Cette structure délocalisée est responsable à la fois d'une grande absorption de lumière dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et du visible (Vis) mais également de l'émission de la lumière dans le domaine du visible.

Comme composés organiques conjugués, un intérêt particulier est donné aux matériaux à base de thiophène et fluorène. Les polymères à base de thiophène possèdent des potentiels d'oxydation faibles¹⁰ et également une faible valeur de la bande interdite¹¹. La réduction de la bande interdite peut éventuellement mener à la formation des métaux organiques qui démontrent une grande conductivité électrique sans avoir recours au dopage oxydatif ou réductif.¹² Une réduction de la bande interdite implique une optimisation des propriétés de transmission de l'électron, donc une amélioration de la conductivité.¹²

Comme mentionné précédemment, les polyfluorènes sont aussi au cœur d'un grand intérêt dans la recherche de nouveaux matériaux organiques conducteurs et photoactifs. Les dérivés de polyfluorènes sont une classe unique de matériaux car ils possèdent une unité rigide biphényle qui permet une bande interdite élevée menant par la suite à une grande efficacité d'émission de lumière bleue. De plus, une substitution à la position C9 (c'est-à-dire, la position

où il se trouve un $-CH_2-$ qui agit comme pont entre les deux cycles benzyliques) permet l'amélioration de plusieurs propriétés du matériau, telles que sa solubilité et la mise en œuvre des polymères et cela sans augmenter de façon significative les interactions stériques dans la chaîne du polymère⁷ ou une copolymérisation avec différents segments conjugués. Aussi, les composés à base de fluorène émettent une seule couleur et avec une grande efficacité d'émission. Des composés à base de fluorène sont donc idéaux pour la préparation de dispositifs d'affichage étant donné leurs caractéristiques fluorescentes intéressantes.¹³⁻¹⁶

Aussi attrayants que les matériaux conjugués peuvent l'être à cause de leurs propriétés physiques, leur préparation pose toutefois un grand défi. Les méthodes synthétiques habituellement utilisées pour obtenir des polymères aromatiques conjugués sont le couplage de Suzuki,¹⁷ Wittig¹⁸ ou l'électropolymérisation.¹⁹

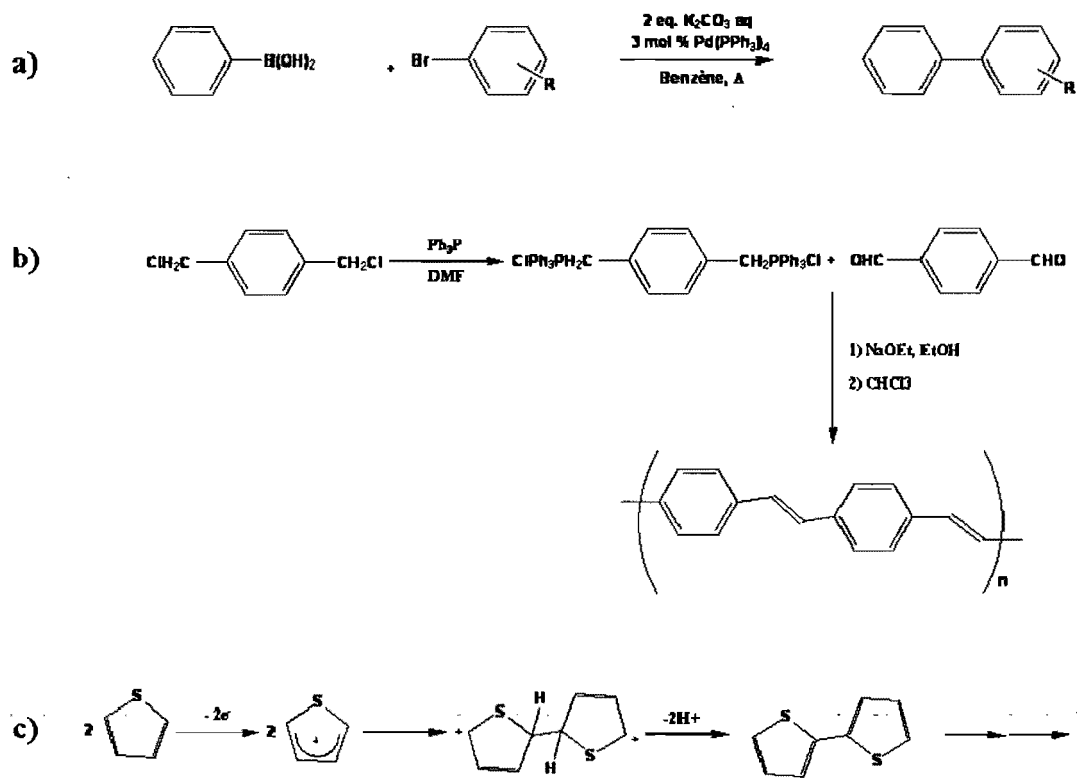


Figure 1.1-3 : Voies de synthèse couramment employé pour l'obtention de polymères aromatiques conjugués : **a)** représentation schématique d'un couplage de Suzuki, **b)** réaction de polycondensation de Wittig et **c)** électropolymérisation des unités thiophène.

Les stratégies de synthèse décrites dans la Figure 1.1-3 sont souvent rigoureuses sous atmosphère inerte et mène la plupart du temps à des rendements de réaction faibles. Ces types de synthèses impliquent aussi des difficultés lors de la purification, l'obtention d'une grande quantité de produits secondaires, l'utilisation de catalyseurs dispendieux et finalement, l'obtention des polymères contenant des traces de métaux affectant ainsi leurs propriétés de conduction. Dans le cas de l'électropolymérisation, cette technique mène souvent à des défauts

dans la structure du polymère limitant ainsi le degré de conjugaison. Cette technique est cependant beaucoup utilisée pour la synthèse de polythiophènes.

Dans ce mémoire, une nouvelle façon de préparer des polymères conjugués sera rapportée. C'est une méthode qui fait appel à des conditions de réaction douces, basée sur la formation de liens azométhines (-N=CH-). Ce type de lien a l'avantage d'avoir des meilleurs rendements de réaction avec et la possibilité d'une condensation sélective entre un groupement amine et un aldéhyde. Cette méthodologie requiert aussi une purification moins difficile à réaliser. Le résultat de cette réaction facile entre deux groupements complémentaires est la formation d'un lien imine conjugué très robuste. En effet, il montre une très grande stabilité par rapport à une hydrolyse ou une réduction lorsque des précurseurs aryles sont employés.²⁰ Ce lien est aussi isoélectrique à son analogue carbone²¹⁻²⁶ (-C=C-). Cependant, l'introduction de ce lien dans un polymère n'induit pas nécessairement une structure plane dans tous les cas, ce qui empêche une bonne délocalisation des électrons π à travers le polymère en comparaison au lien vinyène.²¹⁻²⁶ Une stratégie pour améliorer cette délocalisation des électrons π serait de remplacer les unités aromatiques à six membres par des anneaux à cinq membres.²¹⁻²⁶ Ainsi, en utilisant des unités thiophène, il est possible de contourner les limitations possibles du lien azométhine.

Suite aux possibilités presque infinies quant à l'utilisation des liens azométhines dans des matériaux conjugués, nous proposons la création et le développement de nouveaux matériaux symétriques et non-symétriques à base de thiophène et de fluorène. L'objectif est aussi d'étudier les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces nouveaux composés. Cette étude est importante étant donné le nombre limité d'études réalisées dans le passé pour ce type de

composés à base de lien imine ayant comme unités aromatiques des thiophènes et des fluorènes. Une étude de la cinétique de réaction de la formation du lien imine a aussi été réalisée. Cette étude a eu comme objectif d'une part, de déterminer le choix des conditions de réaction optimale et d'autre part, d'expliquer comment la stœchiométrie bien définie peut déterminer l'obtention sélective des composés désirés. La Figure 1.1-4 montre un schéma de la synthèse modulaire qui a été développée dans ce travail :

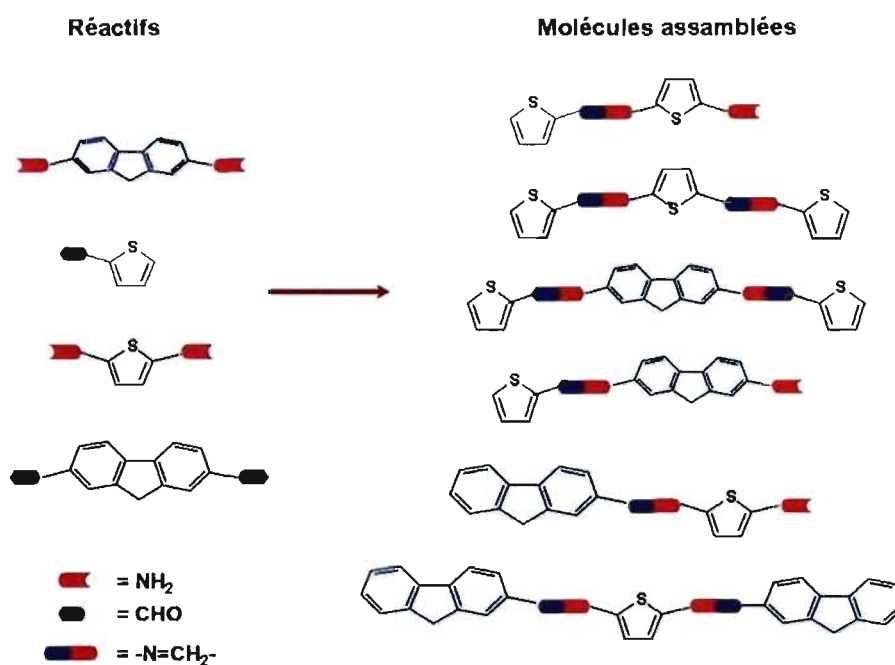


Figure 1.1-4 : Stratégie modulaire employée pour la synthèse de composés à base de thiophène et fluorène.

Mis à part les polymères conjugués, les macrocycles possèdent des propriétés à la fois intrigantes et intéressantes, telles que les propriétés émettrices de lumière, la coordination d'ions des senseurs spectroscopiques, etc. De telles propriétés permettent l'utilisation de ce type de matériaux comme senseurs spectroscopiques, biosenseurs, machines moléculaires, etc.²⁷⁻³¹

Cependant, la synthèse de ces composés pose plusieurs problèmes dont la macrocyclisation conventionnelle,³² l'utilisation des matrices coordinées,³³⁻³⁵ la photocyclisation,³⁶ etc. Les recherches proposées ici sont axées sur les propriétés de la fluorescéine et ont permis aussi la formation d'une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des macrocycles à base de fluorescéine. Les propriétés du nouveau macrocycle présenté ont été améliorées par rapport à celles de la fluorescéine, étant donné qu'il est connu que des changements subtils dans l'environnement de la fluorescéine influencent grandement ses propriétés d'émission.³⁷⁻⁴⁶

1.2 Techniques d'analyse

Les trois prochaines sections de ce chapitre décrivent les bases théoriques de méthodes d'analyse qui ont permises la réalisation des recherches et l'interprétation des résultats obtenus. De plus, elles comprennent une description détaillée des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des composés synthétisés.

Il s'agit du premier mémoire présenté par un étudiant gradué du groupe de recherche du professeur Will Skene. Cette section deviendra donc une référence importante pour les futurs étudiants du groupe. Les trois aspects suivants seront discutés en détail : la voltammétrie cyclique, la spectroscopie des composés organiques conjugués et la photolyse par impulsion laser.

1.3 Voltampérométrie cyclique

1.3.1 Introduction

La voltampérométrie cyclique est une technique très répandue pour l'étude qualitative des processus électrochimiques.⁴⁷ Cette méthode d'analyse permet de mesurer le courant faradique d'une réaction à l'électrode, ou encore le courant capacitif d'une interface électrode/milieu électrolyte, lorsqu'un balayage de potentiel est effectué dans le temps à une vitesse déterminée par l'expérimentateur (vitesse de balayage, ν) en effectuant plusieurs cycles.⁴⁸

Il s'agit donc de faire un changement de potentiel linéaire en forme de vagues. La Figure 1.3-1 est une représentation de la voltampérométrie cyclique où E est défini comme le potentiel et t comme le temps, ces variables seront ainsi utilisées dans le reste du texte.

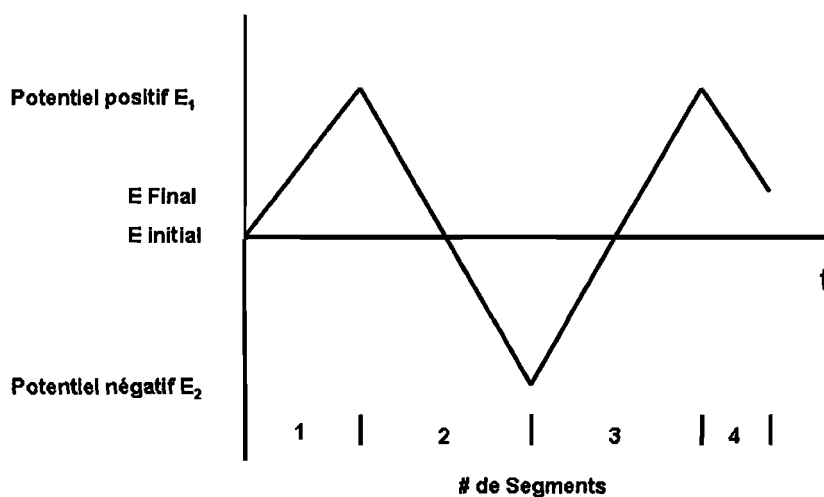


Figure 1.3-1 : Variation linéaire en forme d'onde pour la voltampérométrie cyclique.

Cette technique donne de l'information au sujet de la réaction à l'électrode en déterminant le courant en fonction du potentiel appliqué. Dans un système électronique à l'équilibre ($\Delta G = 0$), lorsqu'aucun potentiel extérieur n'est appliqué, un potentiel d'équilibre E_{eq} peut être lu par rapport à une électrode de référence (non-polarisée). À une pression d'un bar, avec les espèces en solution d'activité unitaire (conditions standards) et à 25°C, E_{eq} devient E_{eq}^0 . Lorsqu'un potentiel est appliqué (E_{app}), une déviation au potentiel d'équilibre apparaît, celle-ci est nommée surtension d'activation (η) et est définie comme suit :⁴⁸

$$\eta = E_{app} - E_{eq} \quad 1.3-1$$

Pour que les électrons puissent être transférés, il est essentiel qu'ils soient au même niveau énergétique entre le point de départ et le point d'arrivée. Dans l'interface électrode/solution, les réactions électrochimiques se font dans un milieu hétérogène. Puisque dans ce processus il n'y a aucune radiation, il doit s'effectuer à la même énergie. Ainsi, l'électron doit se déplacer d'un premier état (sur une électrode ou sur un réducteur en solution) à un état de réception (sur une électrode ou sur un oxydant en solution).⁴⁸ De cette façon, le fait d'appliquer un potentiel entre les électrodes, lors d'une réduction ou d'une oxydation d'une espèce en solution, vient du besoin de donner de l'énergie aux électrons disponibles pour qu'ils soient au même état énergétique que l'espèce réceptrice.

Si le niveau d'énergie est plus bas que celui de l'espèce réceptrice, la réduction serait permise énergétiquement, mais elle serait beaucoup plus rapide avec des potentiels plus négatifs où beaucoup plus d'états receveurs seraient disponibles.⁴⁸ Après le transfert, l'électron pourrait

descendre vers les états inférieurs de l'espèce réceptrice qui est à ce moment oxydée. De cette façon, le même état final peut être atteint par l'un ou l'autre des chemins.⁴⁷

La structure moléculaire commune entre les réactifs et les produits joue un rôle important lors d'un transfert d'électrons. Les probabilités d'un transfert d'électrons sont réduites s'il existe une différence entre la structure du réactif et celle du produit. La vitesse de transfert est donc affectée par les contorsions de la molécule. Le transfert a lieu lorsque la configuration du réactif possède une énergie de surface qui décrit aussi le produit. Pour que le transfert hétérogène d'électrons soit rapide, les produits et les réactifs doivent posséder une configuration commune et qui n'est pas modifiable par le transfert.⁴⁸

Dans les réactions électrochimiques, des mécanismes complexes peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode. Ces mécanismes peuvent être des cinétiques d'absorption et de désorption des espèces, réactifs, produits et produits intermédiaires. Il est souvent possible de décrire ces mécanismes de façon simple à cause de leur comportement. Par exemple, ils peuvent être traités avec des dérivées d'un mécanisme à une seule étape. Dans de tels cas, chaque étape du mécanisme est rapide, ainsi aucune énergie d'activation supplémentaire n'est requise. Si c'est le cas, le système est réversible et la différence de potentiel interfaciale peut être employée, cette différence est donnée par l'équation de Nernst :

$$E_{eq} = E_{eq}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o^*}{a_r^*} \quad 1.3-2$$

Où a_o^* et a_r^* sont les activités des espèces oxydées et réduites, respectivement, dans la masse de la solution, F est la constante de Faraday (96,85 kC mol⁻¹), R est la constante des gaz parfaits (8,31451 J K⁻¹ mol⁻¹), n est le nombre d'électrons et T est la température. Si un mécanisme possède une étape plus lente et cette étape devient limitante de telle sorte qu'elle détermine la réaction globale sur l'électrode, il s'agit d'une situation simplifiée qui peut être décrite par l'équation de Nernst.⁴⁸

Lorsqu'un potentiel est appliqué à un composé électroactif dans une fenêtre d'activité électrochimique donnée, un transfert d'électrons peut avoir lieu. Dans le cas d'un mécanisme à un électron, il est possible de mesurer un courant faradique dans le processus d'oxydation ou de réduction. Ces potentiels d'oxydation et/ou de réduction sont mesurés et nommés respectivement E_{pa} et E_{pc} . La réversibilité du processus électrochimique est mesurée par la différence de potentiel entre ces pics (ΔE_p). Cette différence fournit aussi le nombre d'électrons transférés. Le potentiel $E_{1/2}$ est souvent égal à E_{eq} lors d'un processus de transfert de charge réversible, ce qui implique un rapport égal à un dans le transfert de charge de la réduction sur celle de l'oxydation. $E_{1/2}$ est défini comme suit :

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{(\Delta E_p)}{2} + E_{pc} \quad 1.3-3$$

La différence de potentiel interfaciale, équation 1.3-2, s'applique à un processus réversible à un électron à l'équilibre. Les courants faradiques anodiques (I_{pa}) et cathodiques (I_{pc}) sont mesurés par la différence entre la ligne de base et le sommet du pic aux potentiels E_{pa} et E_{pc} .

La ligne de base est déterminée par le prolongement du courant capacitif en oxydation pour le courant anodique et inversement pour le courant cathodique.⁴⁷

La séparation des pics (ΔE_p) d'un processus réversible est aussi définie comme la somme de potentiel d'activation anodique et cathodique en valeur absolue mais peut également être définie comme étant la somme des surtensions d'activation anodique et cathodique en valeur absolue, en combinant l'équation 1.3-1 et la définition de la séparation des pics :⁴⁸

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = (\eta_a + E_{eq}) - (\eta_c + E_{eq}) \quad 1.3-4$$

$$\Delta E_p = \eta_a = \eta_c = \eta_a + |\eta_c| \quad 1.3-5$$

1.3.2 Processus électrochimiques dans les composés organiques

L'élucidation des mécanismes des processus organiques à l'électrode est un grand défi. Dans le passé, il a été considéré que les réactions à l'électrode généraient des intermédiaires qui pouvaient être décrits comme un phénomène de transfert d'électron à l'électrode (E) ou des réactions chimiques homogènes (C). Néanmoins, l'expérience a montré que les processus sont bien plus complexes que les modèles EC. La raison de cette complexité vient du fait que le produit primaire de la première réaction chimique homogène, produite lors du transfert de charge, n'est pas le produit final de la réaction et que la formation de ce produit n'est souvent pas l'étape déterminante de la réaction. Ainsi, des intermédiaires qui se forment à basses concentrations produisent souvent d'autres transferts de charge et/ou d'autres réactions chimiques avant que des espèces stables ne soient formées.⁴⁹

La voltampérométrie cyclique en solution non agitée, où le mode majoritaire de transfert de masse est limité par la diffusion, est la méthode la plus facile et la plus utile pour l'étude de processus organiques à l'électrode.⁴⁹

1.3.2.1 Réactions de transfert de charge

Dans les cas où le produit de la réaction à l'électrode est stable en solution, les réactions sont classifiées comme nernstiennes ou réversibles, quasi-réversibles ou complètement irréversibles, dépendamment de la magnitude des constantes d'équilibre de la réaction, équation 1.3-6, en relation avec la vitesse de balayage ν .



où k_f est la constante de cinétique de formation de produits et k_b la constante de cinétique de formation de réactifs.

Un transfert de charge nernstien est celui où le courant est contrôlé seulement par le potentiel, la diffusion et la concentration à la surface de A et de B et où tous les potentiels sont gouvernés par l'équation de Nernst, équation 1.3-2. Un transfert d'électron quasi-réversible est caractérisé par un mélange de contrôle de diffusion et par la cinétique de transfert d'électrons. Ces deux phénomènes sont dépendants de la vitesse de balayage, ν . Ainsi, un processus qui se comporte de façon nernstienne à basse vitesse de balayage peut devenir quasi-réversible à hautes

valeurs de ν . Le transfert de charge irréversible est celui où l'espèce B n'est pas électroactive dans la région de potentiel où la mesure est faite.

1.3.2.2 Transfert de charge nernstien ou réversible

Le graphique d'une courbe de courant en fonction du potentiel en voltampérométrie cyclique est caractérisé par la présence d'un pic où la mesure lors du retour au potentiel de départ a la même forme mais dans le sens opposé comme montré par la Figure 1.3-2. Cette forme est une conséquence du mode de transfert de masse. Lorsque la diffusion est le seul moyen de transport de masse, il y a un gradient de concentration de l'espèce A dans le voisinage de l'électrode. Celui-ci est dépendant, non seulement du potentiel, mais aussi du temps et la grandeur du courant instantané est proportionnelle à $\nu^{1/2}$. À une valeur plus basse que le potentiel polarographique $E_{1/2}$, le courant est très proche de celui qui peut être prédit par l'équation de Nernst, tandis qu'à des potentiels plus haut, le courant est dépendant de la diffusion. Lorsque le système se comporte de façon idéale, un voltampérogramme cyclique réversible est obtenu comme celui montré à la Figure 1.3-2 :

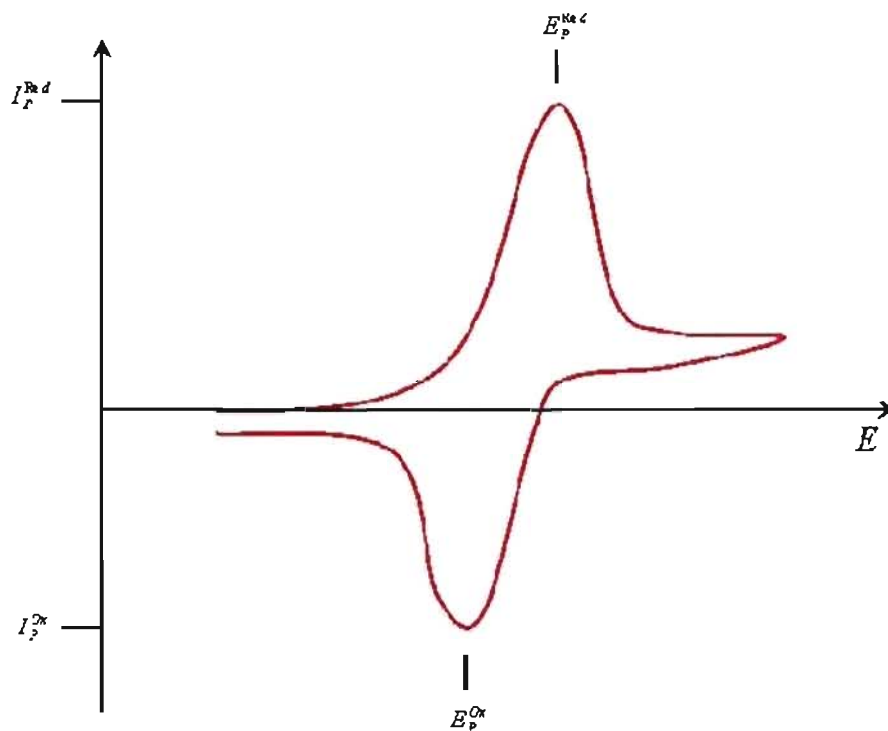


Figure 1.3-2 : Voltampérogramme cyclique d'un système nernstien.

Si le système est réversible, il doit satisfaire les conditions suivantes :⁴⁹

1. La séparation des pics de potentiel ($\Delta E_p = E_p^{ox} - E_p^{red}$) est égale à $2(1.109)(RT/nF)$ ou 75.0 mV quand n égale 1 à 298 K et est dépendant de ν .
2. Le ratio du courant au pic (I_p^{ox} / I_p^{red}) est 1 et indépendant de ν .
3. Le courant au pic croit de façon linéaire avec $\nu^{1/2}$.
4. La largeur du pic ($E_w = E_{p/2} - E_p$, où $E_{p/2}$ est le potentiel à $I = I_{p/2}$) est égal à $2(1.109)(RT/nF)$.

Lorsque les conditions de réversibilité sont réunies, la voltampérométrie cyclique est une technique facile et effective pour mesurer la reproductibilité et la réversibilité de réactions redox d'un composé organique. Ainsi, cette technique peut être extrapolée pour évaluer de façon

simultanée les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO de la molécule. De cette façon, le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA) de la molécule ont une corrélation avec les potentiels E_p^{ox} et E_p^{red} au début du processus par rapport à l'électrode saturée au calomel (SCE). La corrélation est exprimée de la façon suivante :^{50, 51}

$$IP = - \left(E_p^{ox} + 4.4 \right) eV \quad 1.3-7$$

$$EA = - \left(E_p^{red} + 4.4 \right) eV \quad 1.3-8$$

De cette façon, la valeur mesurée par IP correspond au niveau d'énergie de l'orbitale HOMO et celle de EA correspond au niveau d'énergie de l'orbitale LUMO. La bande interdite (E_g) est la différence entre ces deux niveaux d'énergie.

1.3.2.3 Transfert de charge quasi-réversible

Les conditions précédentes pour le système nernstien ne s'appliquent pas aux systèmes quasi-réversibles. Les séparations de pics de potentiel et les largeurs des pics sont dépendantes de ν et le courant au pic ne varie pas avec $\nu^{1/2}$. Le ratio entre les courants aux pics n'est pas nécessairement 1. La raison de ce comportement est que le courant est aussi contrôlé par les paramètres cinétiques de l'équation 1.3-6.

1.3.2.4 Transfert de charge irréversible

Quand la valeur de k_f , équation 1.3-6, devient progressivement plus petite, l'allure de la vague quasi-réversible continue de changer jusqu'à l'obtention d'une forme limite. Cette forme limite est caractérisée par une largeur de pic de 96.2 mV à 298 K pour un transfert d'un électron et E^p change par un facteur de RT/nF . Quand la forme limite est atteinte, k_b est négligeable à des potentiels où le processus est poussé vers la droite dans l'équation 1.3-6.⁴⁹

1.3.3 Voltampérométrie à ondes carrées

Il s'agit d'une technique où le potentiel est appliqué par impulsions. La base de cette technique est la différence entre le taux de décroissance de la charge et le courant faradique qui suit l'étape du potentiel ou impulsion. Le courant de charge décroît de façon exponentielle, considérant que le courant faradique décroît en fonction de $1/t^{1/2}$. Ce qui veut dire que le taux de décroissance du courant de charge est considérablement plus rapide que la décroissance du courant faradique, le courant de charge est négligeable au temps $5R_uC_{dl}$ après l'impulsion du potentiel (R_uC_{dl} est la constante de temps pour une cellule électrochimique, et son ordre de grandeur peut se retrouver entre μs à ms). Donc, après ce temps, le seul courant mesuré est faradique. Entre autre, le fait de mesurer le courant à la fin de l'impulsion de potentiel permet de discriminer le courant de charge du courant faradique.

Comme montré à la Figure 1.3-3, les impulsions de potentiel sont en forme d'ondes carrées. Ceci consiste en une succession d'ondes en forme de carré d'une amplitude constante

superposées en forme d'échelon. Le courant est mesuré à la fin de chaque demi-cycle. Le courant à la fin du demi-cycle de retour (i_r) est soustrait au courant mesuré à la fin du demi-cycle d'allé (i_f). La différence entre les deux courants ($i_f - i_r$) est mise en graphique en fonction du potentiel appliqué.⁵²

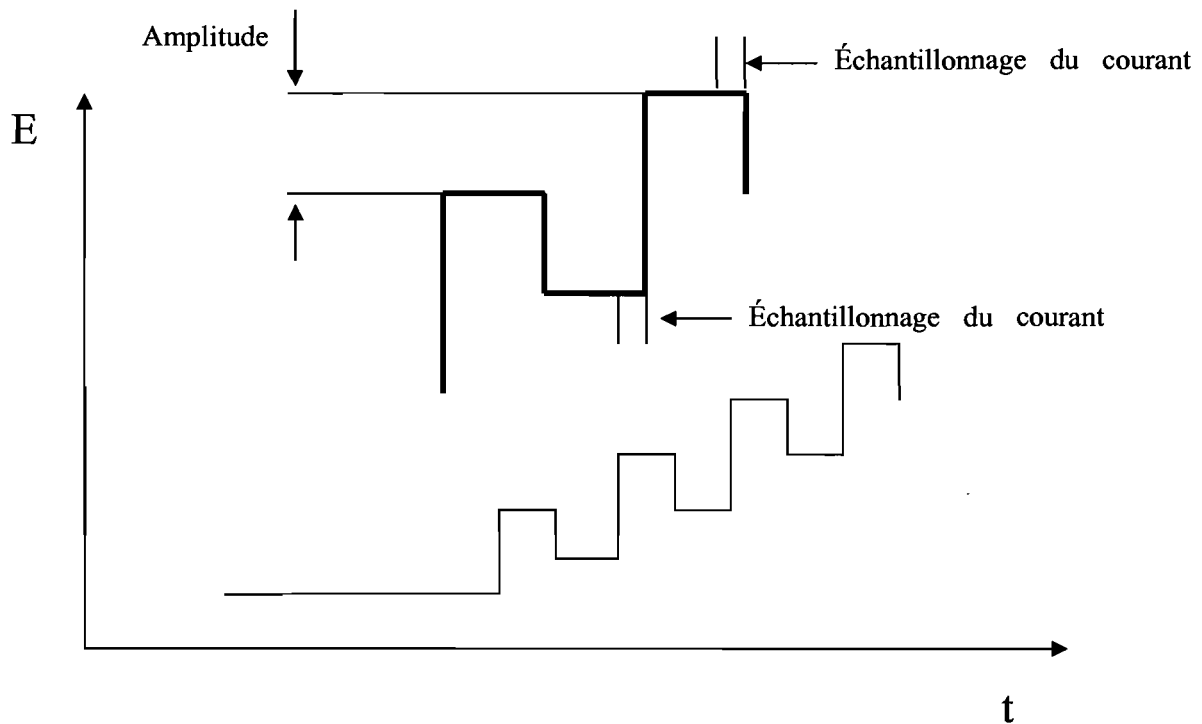


Figure 1.3-3 : Impulsion de potentiel en forme d'ondes carrées.

Pour cette technique, il y a deux grands avantages à mesurer la différence de potentiel. Le premier est la différenciation du courant de charge et la deuxième est l'allure du pic qui est plus symétrique. De plus, comme la différence de courant est mesurée à un potentiel donné et un potentiel un peu plus bas tout de suite après, il est possible d'observer des systèmes réversibles à la surface de l'électrode car les espèces produites B n'ont pas le temps de diffuser dans la solution. Il est ainsi possible de distinguer des processus réversibles qui sont trop rapides pour être vus en voltampérométrie cyclique normale.

1.3.4 Instrument utilisé

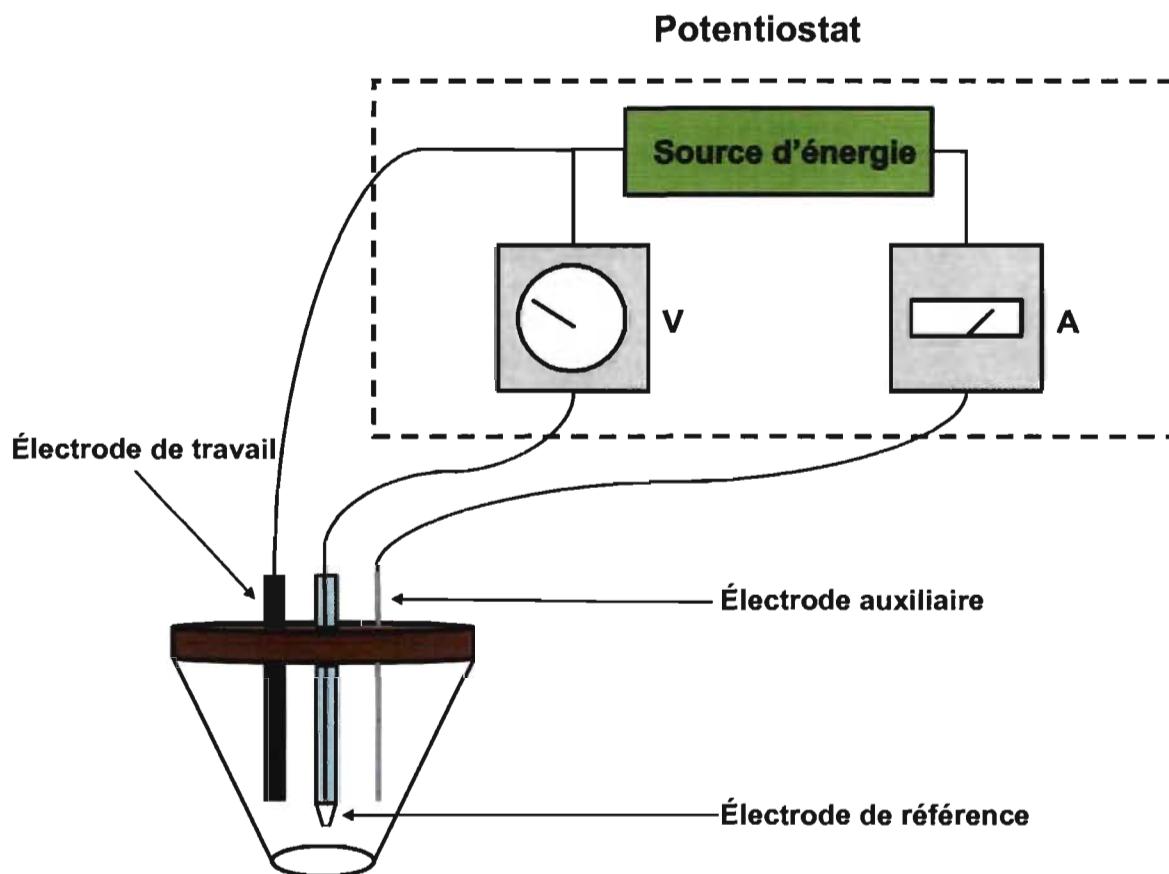


Figure 1.3-4 : Montage électrochimique classique à trois électrodes.

La Figure 1.3-4 montre le montage où le potentiel (V) est mesuré entre les électrodes de référence et de travail et que le courant (A) est mesuré entre les électrodes de travail et auxiliaire. Toutes les électrodes plongent dans la solution dans laquelle un courant d'azote est maintenu durant toute l'expérience.

1.4 Spectroscopie électronique des composés organiques

1.4.1 Introduction

L'absorption de la lumière ultraviolet (UV) ou visible (vis) par les molécules organiques cause l'excitation d'un électron qui occupe initialement une orbitale de basse énergie monte vers une orbitale de plus haute énergie non occupée. L'absorption de cette énergie produit deux états excités dérivés de la configuration orbitalaire électronique. Dans un des états, les spins des électrons se trouvent pairés et antiparallèles tandis que dans l'autre état, les spins se trouvent non-pairés et parallèles. Le premier état, celui avec des électrons pairés, n'a pas de moment magnétique et est appelé état singulet, (S). L'état avec des électrons non-pairés possède un moment magnétique net. Ceci fait en sorte que la présence d'un champ magnétique va diviser cet état en trois sous-états quantifiés, il est donc appelé état triplet, T. De cette façon, S_0 représente l'état singulet fondamental, S_1 est l'état singulet excité de plus basse énergie, parmi les états singulet excités, et T_1 est l'état triplet de plus basse énergie. La photochimie des produits organiques est décrite selon les transitions des électrons entre ces états. Le diagramme de Jablonski présenté à la Figure 1.4-1, représente les états fondamentaux et excités pouvant être présents dans les molécules organiques ainsi que les transitions possibles entre ces états.

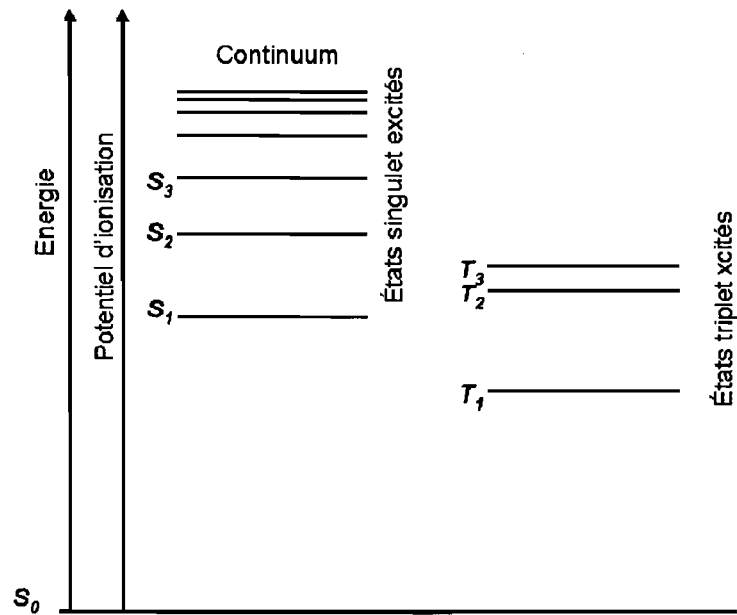


Figure 1.4-1: Diagramme de Jablonski des états excités.

Les états électroniques excités de plus haute énergie diffèrent de façon successive comme montré par le diagramme de Jablonski, par des petits incréments d'énergie. Dans les limites supérieures, il y a un continuum des niveaux d'énergie. Ce continuum est déterminé par l'énergie d'ionisation ou de dissociation dans le cas d'une rupture d'un lien chimique. Dans le cas des molécules bien organisées, structures cristallines ou paracristallines, certains types de niveaux d'énergie additionnels existent, Figure 1.4-2. Dans ces niveaux, les électrons acquièrent l'énergie suffisante pour se dissocier d'une molécule spécifique, mais ils demeurent en association avec le cristal en formant des trous. Il existe donc un large continuum d'énergies qui constitue la bande d'exciton dans la rangée cristalline. Par la suite, un continuum d'énergie plus étendu constitue la bande de conduction qui est capable de conduire l'électricité à travers la rangée du cristal.

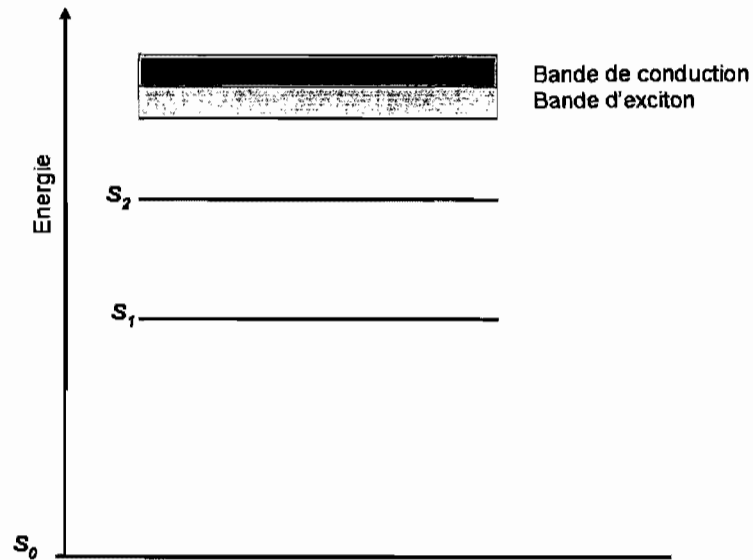


Figure 1.4-2: Diagramme de niveaux d'énergie de Jablonski dans le cas des rangées cristallines des molécules.

1.4.2 Transitions radiatives

Une molécule électroniquement excitée peut perdre l'énergie d'excitation par l'émission de radiation, ce phénomène est connu sous le nom de luminescence. Il existe deux types de luminescence : la fluorescence, qui est le résultat d'une transition permise par le spin entre deux états de même multiplicité ($S_1 \rightarrow S_0$), Figure 1.4-3, et la phosphorescence, qui est une transition radiative interdite par le spin entre deux états de multiplicité différente ($T_1 \rightarrow S_0$) (Figure 1.4-3).

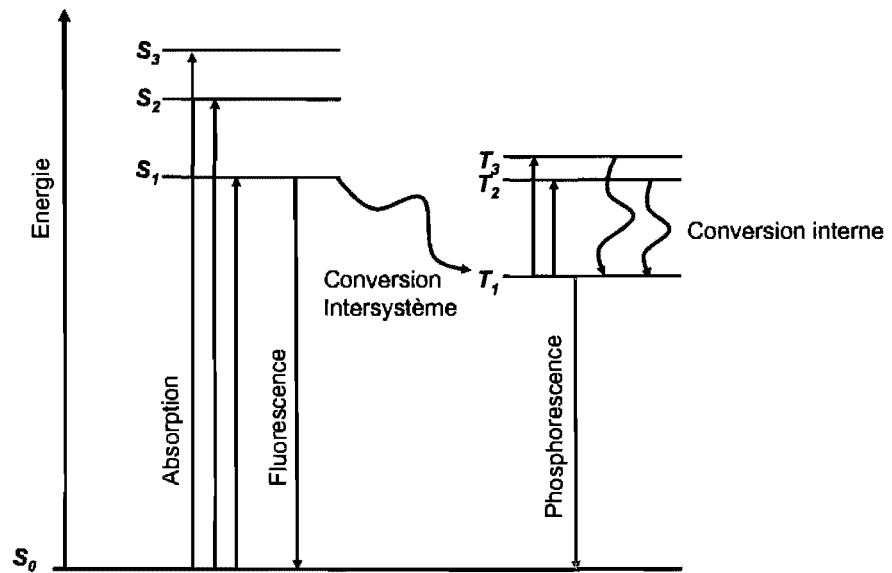


Figure 1.4-3: Transition radiatives (\rightarrow) et non-radiatives (\sim)

Les longueurs d'onde de l'émission de fluorescence sont plus grandes que celle absorbées par la molécule. Dans beaucoup de composés, il peut y avoir un recouvrement entre les bandes d'absorption et émission.

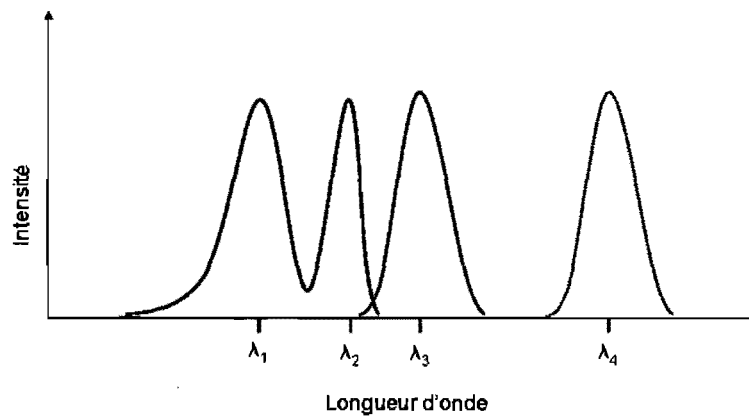


Figure 1.4-4: Relation entre les spectres d'absorbance et émission, absorption (noir), fluorescence (rouge) et phosphorescence (vert).

Dans la Figure 1.4-4, les longueurs d'onde d'absorbance maximale λ_1 et λ_2 correspondent respectivement à l'excitation de deux états excités différents, S_2 et S_1 . Le diagramme de Franck-Condon, Figure 1.4-5 et Figure 1.4-6, nous montre les relations entre les processus d'absorption et d'émission. La Figure 1.4-5 montre l'énergie d'absorption pour λ_2 et la fluorescence de la relaxation de l'état singulet excité S_1 de la molécule. Donc, le photon excite la molécule au plus probable niveau d'énergie vibrationnel. Après l'absorption, la molécule subit plusieurs cycles de vibration pendant la durée de vie de l'état excité. Il y a donc une relaxation vibrationnelle par pertes quantifiées d'énergie vibrationnelle. Suite à cette relaxation, une transition vers l'état fondamental se produit avec émission de lumière. La durée de vie de l'état excité S_1 est d'environ 10^{-8} à 10^{-12} s. La fluorescence maximale de la molécule se trouve à une longueur d'onde de λ_3 .

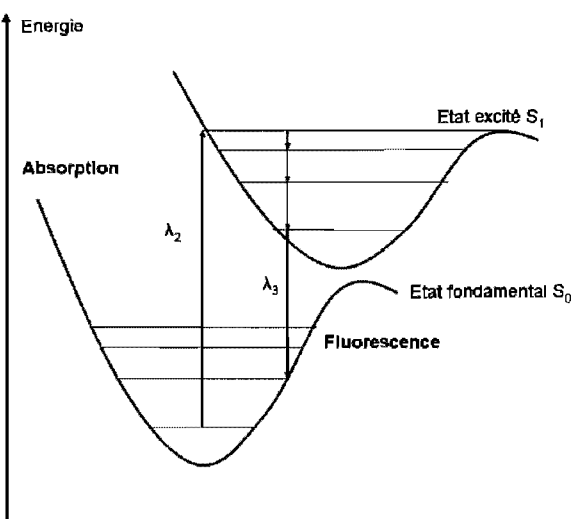


Figure 1.4-5: Absorption de la lumière à λ_2 et fluorescence à λ_3

La Figure 1.4-6 montre l'absorption de la lumière à λ_1 qui est la plus courte longueur d'onde de l'absorbance maximale. La molécule est alors excitée vers l'état S_2 , il y a un processus

de relaxation vibrationnelle des niveaux vibrationnels $v^{**} \rightarrow v'^{**}$. Par la suite, la molécule se relaxe vers un autre état excité S_1 . Il y a alors un processus de conversion interne sans émission de lumière. La durée de vie de la conversion interne est de l'ordre de 10^{-13} s. Tout de suite après, une relaxation de l'état S_1 se produit en émettant de la lumière à la longueur λ_3 . Le spectre d'émission produit par l'absorption avec λ_1 est alors identique à celui produit par l'excitation à λ_2 . Un phénomène de fluorescence rapide est possible lorsque l'état excité est peuplé de plusieurs états vibrationnels où les transitions sont fortement permises. Le processus d'émission possède à ce moment une durée de vie très courte.

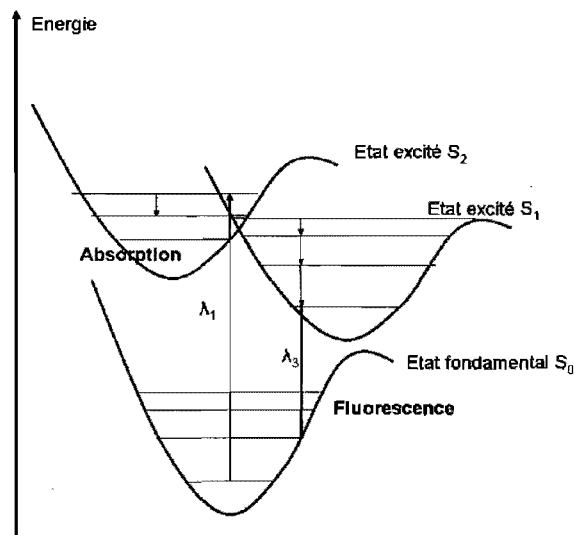


Figure 1.4-6: Absorption à λ_1 et fluorescence vers λ_3 .

La phosphorescence est un processus plus lent de l'ordre de 10^{-3} s à quelques secondes (même quelques minutes), elle se produit aussi vers des longueurs d'onde plus grandes que la fluorescence. La transition de l'état fondamental S_0 vers T_1 est interdite. C'est pourquoi la molécule passe par un état excité S_1 . Les états excités S_1 et T_1 peuvent partager certaines

proportions de la séparation internucléaire vu que les niveaux d'énergie de ces deux états sont très proches. Le processus de conversion interne entre les états de différente multiplicité a lieu avec une probabilité très raisonnable. On l'appelle conversion intersystème et ce processus est de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-8}$ s. On voit donc que la conversion intersystème est plus forte que la conversion interne. Ainsi, le phénomène de fluorescence et celui de phosphorescence se présentent en même temps dans la molécule. Les proportions de ces deux types d'émission dépendent de la durée de vie de chacun des états excités dans le système donné. Après la conversion intersystème, la molécule se relaxe dans les états vibrationnels jusqu'au plus bas niveau vibrationnel de l'état triplet de durée de vie d'environ 10^{-4} s. À partir de ce point, la molécule se relaxe entre l'état triplet et l'état singulet fondamental en émettant de la lumière. La phosphorescence est très rarement observée à température de la pièce étant donné la haute fréquence des collisions entre les molécules. C'est ce qui constitue le processus majoritaire de la désactivation de l'état triplet. Ce phénomène est possible étant donné que la relaxation vibrationnelle est très lente dans l'état T_1 , ce qui permet la perte d'énergie par collisions entre les molécules.

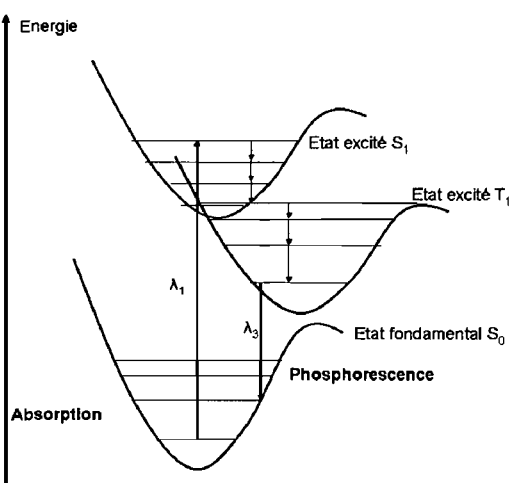


Figure 1.4-7: Phénomène de phosphorescence.

Le rendement quantique de tout processus photophysique est défini comme le ratio entre la fraction de molécules ayant émis de la lumière et la fraction de molécules ayant absorbé des photons. Il est donc défini par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad 1.4-1$$

Les processus d'émission de la lumière peuvent aussi être désactivés par les interactions entre les molécules ou les composantes du système. Ainsi, les processus de désactivation les plus fréquents sont : celles par collision, par l'oxygène, par transfert d'énergie ou par migration radiative.

1.4.3 Processus de transfert d'énergie électronique

Ce processus est défini comme le transfert de l'excitation électronique à partir d'un donneur excité (D^*) vers un accepteur (A) dans des molécules séparées. Il peut s'agir d'un transfert d'énergie intermoléculaire, c'est-à-dire entre différentes parties de la molécule, ou d'un transfert d'énergie intramoléculaire. Les équations suivantes illustrent mieux le concept :



Les transferts électroniques peuvent arriver par deux mécanismes soit par des transferts d'énergie radiative, soit par des transferts non-radiatifs. Pour les transferts d'énergie non-radiatifs, il peut y avoir les transferts par échange d'électron ou par excitation résonante.

Plusieurs facteurs peuvent déterminer le taux de transfert d'énergie entre le donneur excité D^* et l'accepteur A : la distance entre D^* et A, leur orientation relative, les propriétés spectroscopiques de D et A, les propriétés optiques du milieu et l'effet de collision moléculaire due au mouvement de D^* et A pendant la période où le donneur est excité.

En général, l'énergie de l'état excité A^* doit être inférieure à celle de D^* pour que le processus de transfert d'énergie soit efficace, et l'excitation de A par D^* doit se produire pendant le temps (τ) où D est à l'état excité. De cette façon les processus de transfert d'énergie ont des applications chez les polymères dans la photoconductivité.

1.4.4 Transfert d'énergie radiative

Ce phénomène tient compte de la possibilité de réabsorption de l'émission du donneur. C'est un processus qui prend deux étapes avec un photon intermédiaire.



Il n'y a pas d'interaction directe entre le donneur et l'accepteur. Le transfert d'énergie a lieu seulement dans la région où l'émission du donneur et l'absorbance de l'accepteur se recouvrent. L'efficacité du transfert d'énergie radiative dépend du rendement quantique de l'émission du donneur et de l'absorption de la radiation par l'accepteur (Loi de Beer-Lambert). Il est possible que le transfert d'énergie radiative se produise sur de très longues distances (par rapport au diamètre de la molécule) et que la probabilité qu'une molécule réabsorbe la lumière émise par le donneur à une distance R varie en fonction de R^{-2} . Un transfert d'énergie efficace a lieu lorsque le donneur et l'accepteur sont différents et lorsque le recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et celui d'absorption de l'accepteur est très grand.

1.4.5 Rendement quantique de fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$)

Le rendement quantique (Φ) est une mesure de l'efficacité du processus d'émission de photons, c'est-à-dire, le rapport entre le nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés par la molécule. Une expression générale qui décrit le rendement quantique d'émission est donnée par :

$$\Phi_e = \Phi_* k_e^0 (k_e^0 + \Sigma k_i)^{-1} = \Phi_* k_e^0 \tau \quad 1.4-7$$

Où Φ_* est l'efficacité de formation de l'état émetteur, k_e^0 est la constante de cinétique pour l'émission, Σk_i est la sommation de toutes les constantes de cinétiques qui désactivent l'état émetteur et τ est mesuré expérimentalement comme étant le temps de vie de l'état excité.

Ceci veut dire que le temps de vie expérimental (τ) et le rendement quantique d'émission dépendent énormément de la grandeur de Σk_i , très sensible aux conditions d'expérimentation. Par exemple, dans une solution à température de la pièce, des processus de désactivation bimoléculaires, des processus de diffusion et l'activation thermique de réactions chimiques peuvent compétitionner avec les transitions radiatives de l'état excité. Alors, pour obtenir des bonnes mesures d'émission, il est nécessaire de minimiser la grandeur de Σk_i . Ceci peut être fait en refroidissant l'échantillon à une température très basse. Par exemple, en le refroidissant avec de l'azote liquide à une température de 77 K. Cette température rend l'échantillon solide, car la plupart des solvants sont solides à cette température. La basse température rend la valeur de Σk_i très petite par rapport à la grandeur de k_e^0 car Σk_i correspond à des constantes de cinétique de processus qui sont activés seulement par plusieurs J/mol ou plus. La diffusion est essentiellement éliminée dans le solide. Une matrice rigide de solvant peut restreindre certains mouvements moléculaires. Normalement des solvants donnant des matrices transparentes optiquement à 77 K sont appelés matrices vitreuses à cette température.

Expérimentalement, lorsque les spectres de fluorescence et de phosphorescence sont enregistrés pour des composés organiques à 77 K dans des matrices organiques, la somme totale des rendements quantiques d'émission, $\Phi_f + \Phi_p$, est généralement inférieur à 1 car il existe des processus non-radiatifs même à 77 K.

$$\Phi_f + \Phi_p + \Sigma\Phi_R = 1 \quad 1.4-8$$

Où, $\Sigma\Phi_R$ est la somme des rendements quantiques des processus photochimiques et photophysiques non-radiatifs pour les transitions de S_1 et T_1 .⁵³

1.4.6 Rendement quantique de phosphorescence ($S_1 \rightarrow T_1$)

Le rendement quantique de phosphorescence est donné par :

$$\Phi_P = \Phi_{ISC} k_P^0 (k_P^0 + \Sigma k_D + \Sigma k_q [Q])^{-1} = \Phi_{ISC} k_P^0 \tau_T \quad 1.4-9$$

Où Φ_{ISC} est le rendement quantique de la conversion intersystème, $S_1 \rightarrow T_1$, k_P^0 est la constante de cinétique radiative de la phosphorescence, Σk_D est la somme de toutes les constantes de cinétique de désactivation unimoléculaire de T_1 et $\Sigma k_q [Q]$ est la somme de toutes les constantes de cinétique de désactivation bimoléculaires de T_1 .

Le rendement quantique de phosphorescence est un produit de plusieurs facteurs. Ces facteurs peuvent être identifiés et contrôlés. Φ_P n'est pas nécessairement un paramètre qui caractérise le niveau énergétique de T_1 . Des grandes valeurs de Φ_P (~ 1) impliquent que $\Phi_{ISC} \sim 1$. Lorsque la température du système est à 77 K, le processus majoritaire dans la désactivation de T_1 qui est en compétition avec la phosphorescence est l'interconversion de système, $T_1 \rightarrow S_0$. Enfin, le rendement quantique est donné par l'équation suivante à 77K:⁵³

$$\Phi_P = \Phi_{ISC} k_P^0 (k_P^0 + k_{TS})^{-1} \quad 1.4-10$$

Où, k_{TS} est la constante de cinétique pour le processus $T_1 \rightarrow S_0$.

1.4.7 Détermination du rendement quantique⁵⁴

La détermination des rendements quantiques requiert une correction du spectre d'émission du composé analysé ou l'utilisation d'une référence fluorescente dont les propriétés d'émission sont les plus proches possibles du composé étudié. De nombreuses conditions expérimentales et divers facteurs doivent être prises en compte avant de considérer une valeur mesurée de rendement quantique fiable. Ces caractéristiques sont : l'auto-absorbance de composés, les effets de la longueur d'onde sur le rendement quantique, les corrections de l'indice de réfraction, les effets de polarisation, la température, les impuretés, la stabilité photochimique des composés et la diffraction raman. En utilisant des méthodes relatives pour la détermination des rendements quantiques, il est possible d'éliminer plusieurs de ces facteurs.

Ces méthodes relatives font appel à l'utilisation d'une référence et reposent sur la comparaison de l'aire sous la courbe des spectres d'émission de la référence et de l'inconnu dans les mêmes conditions d'irradiation. De cette façon, dans les mêmes conditions d'expérimentation, le rendement quantique de l'inconnu est relié au rendement quantique de la référence par l'équation suivante :

$$\Phi_i = \left[\frac{A_r F_i n^2}{A_i F_r n_0^2} \right] \Phi_r \quad 1.4-11$$

Où, les indices i et r réfère respectivement à l'inconnu et à la référence, Φ réfère au rendement quantique, A est l'absorbance de la molécule à la longueur d'onde d'excitation, F est l'aire sous la courbe du spectre d'émission et finalement n est l'indice de réfraction du solvant

contenant l'inconnu et n_0 l'indice de réfraction du solvant contenant la référence. Pour éviter les effets d'autoabsorbance entre les molécules, l'absorbance doit être d'environ 0.10. En utilisant le même solvant et tenant compte que les mesures sont réalisées à des faibles concentrations, il est possible de dire que les valeurs de n et n_0 sont les mêmes. Une excitation monochromatique doit aussi être appliquée dans les deux échantillons et l'intensité de l'excitation doit être égale. De même, si l'absorbance des deux échantillons est la même, A_r et A_i s'annule. L'équation 1.3-11 devient alors toute simple :

$$\Phi_i = (F_i/F_r) \Phi_r. \quad 1.4-12$$

1.5 Photolyse par impulsions laser

1.5.1 Introduction

La photolyse par impulsion laser ou LFP (*laser flash photolysis*) est une technique qui mesure, à travers l'absorption ou l'émission, un état excité ou un intermédiaire avec une courte durée de vie qui est généré suite à la radiation intense d'une impulsion laser. Le but de ce chapitre est de présenter la méthode utilisée pour la caractérisation des espèces transitoires dont la durée de vie est très courte et qui peuvent être observées avec l'utilisation du laser.

Les lasers peuvent être utilisés pour générer et analyser les espèces transitoires typiques dans l'échelle de temps du μs . L'idée est d'introduire très rapidement une impulsion intense de lumière dans un système absorbant cette lumière et après, de façon très rapide aussi, d'analyser l'évolution du système dans le temps. L'impulsion d'un grand nombre de photons, à son tour produit un grand nombre d'états électroniques excités dans les molécules. Ceci exige des lasers très rapides qui ont été développés pour avoir des impulsions d'une durée de nanosecondes et picosecondes en émettant à différentes longueurs d'onde. Cette technique permet l'étude de la transition $T_1 \rightarrow T_n$ par l'absorption.⁵⁵⁻⁵⁸ Ainsi, une fois que les espèces transitoires sont générées, elles peuvent être examinées par le changement de la lumière absorbée. De l'information sur la cinétique du processus peut être obtenue en mesurant l'absorption de lumière en fonction du temps grâce à la résolution accrue d'un système LFP. Il est aussi possible d'obtenir un spectre caractéristique d'absorbance de l'espèce transitoire en mesurant l'absorption en fonction de la longueur d'onde à un temps précis après l'impulsion du laser. L'absorbance

maximale de l'espèce transitoire pour une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et suit la loi de Beer-Lambert.⁵⁹ La Figure 1.4-3 montre les transitions triplet-triplet, $T_1 \rightarrow T_2$ ou $T_1 \rightarrow T_3$, donnant le spectre d'absorption de l'espèce transitoire.

Le premier écrit décrivant l'utilisation de courtes impulsions de lumière pour générer et étudier des espèces transitoires est publié par Kosonocky et *al*, en 1965,⁶⁰ puis par Lindqvist, en 1966.⁶¹ Kosonocky et *al* ont été les premiers à utiliser un laser comme source d'excitation. Lindqvist a quant à lui utilisé un système laser fonctionnant à l'azote comme source d'excitation et une lampe au xénon comme lampe d'analyse. Son prototype permettait une résolution de l'ordre du 100 ns. Porter a aussi décrit un système LFP lors du symposium Nobel en 1967,⁶² suivi par un premier rapport détaillé en 1970.^{63, 64} Aujourd'hui, le modèle d'instrument LFP le plus utilisé est celui proposé par Lindqvist.

Une impulsion rapide et une grande intensité de lumière sont les caractéristiques requises du système LFP puisqu'il faut créer rapidement des espèces transitoires où leur absorbance est mesurée en fonction du temps. Par la suite, l'impulsion du laser doit être beaucoup plus courte que la durée de vie d'espèce excitée observée. En plus, un faisceau intense produit suffisamment d'espèces transitoires, de l'ordre de 10 à 50 μM , dans le but d'avoir suffisamment de molécules excitées qui puissent être détectées par absorbance. Ainsi, les changements dans l'absorption sont détectés après l'excitation correspondante à la génération des espèces transitoires. Ces changements sont le produit des variations d'intensité du faisceau produit par la lampe à xénon qui passe à travers l'échantillon. Ces variations sont détectées par un détecteur avec tube photomultiplicateur (PMT). Cette information est envoyée à un oscilloscope, numérisée, pour

qu'elle soit lue et analysée par un ordinateur. La Figure 1.5-1 montre l'architecture d'un système LFP.

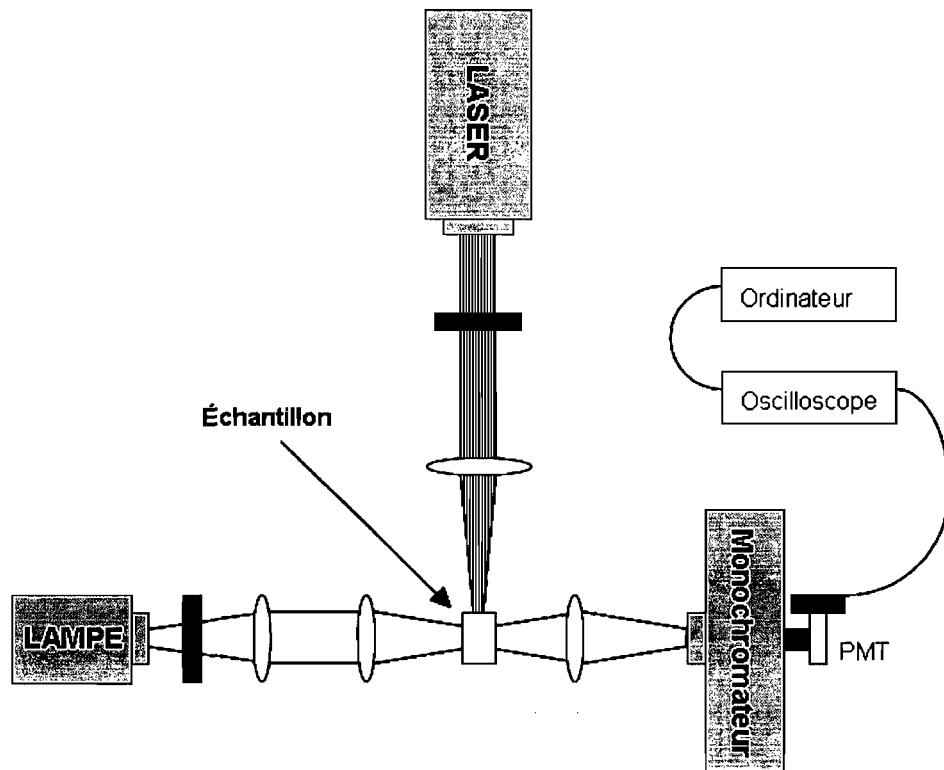


Figure 1.5-1 : Représentation schématique d'un appareil LFP.

Le choix du laser comme source d'excitation a une grande importance puisqu'il détermine la puissance, les longueurs d'onde d'émission et la durée de l'impulsion. Le laser utilisé dans ce laboratoire est un Nd/YAG à l'état solide étant capable de produire les longueurs d'onde 266, 355, 532, et 1066 nm, avec des impulsions de 10 ns et avec une puissance entre 90 et 170 mJ. Ce laser produit une longueur d'onde de 1066 nm, les autres longueurs d'onde déjà mentionnées sont obtenues à partir des harmoniques de l'émission à 1066 nm.

Une lampe au xénon de 150 Watts a été utilisée comme faisceau d'analyse. Cette lampe est pulsée pour accroître l'intensité d'émission d'un facteur de 5 à 20 pendant une durée de

quelques millisecondes.⁶⁵ Ceci réduit la durée de vie de la lampe mais diminue grandement le bruit de fond. Le système de détection, lampe de xénon/PMT, est capable d'acquérir un signal en fonction du temps à une longueur d'onde choisie.

1.5.2 Acquisition et traitement de données

Le signal obtenu par un système nLFP (système LFP fonctionnant dans le domaine des nanosecondes) fonctionnant dans le mode *temps de vie* est un voltage passant à travers une résistance à la sortie du photomultiplicateur. Ce voltage ressemble à ce qui est montré à la Figure 1.5-2. Il est important de noter que le signal de voltage donné par le PMT est toujours négatif.⁶⁵

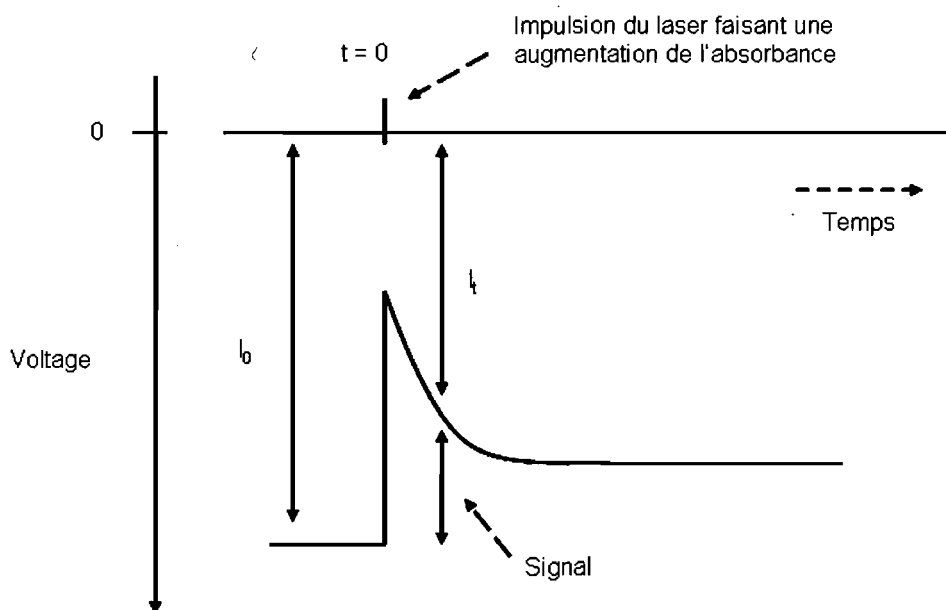


Figure 1.5-2 : Évolution du signal du PMT en fonction du temps lors de la génération et l'absorption de l'espèce transitoire générée ainsi que de sa désactivation.

Au temps $t = 0$, le laser tire et cela cause une augmentation de l'absorbance causant une diminution de l'intensité lumineuse qui arrive au détecteur. Même si les systèmes de LFP sont des spectromètres d'un seul faisceau, ils agissent comme des spectromètres à double faisceau. Cependant, la séparation des faisceaux, celui de référence et celui de l'échantillon, est réalisée dans le temps et non pas dans l'espace. Alors, l'acquisition du faisceau de référence est réalisée avant l'impulsion du laser, noté comme I_0 , l'absorbance (Abs) à un temps t est donnée par l'équation 1.5-1.

$$Abs = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \log\left(1 - \frac{signal}{I_0}\right) \quad 1.5-1$$

Il est aussi possible d'acquérir des signaux inversés, lorsque l'impulsion du laser cause un « blanchiment » de l'échantillon. Ce blanchiment est observé lorsque les espèces de départ, c'est-à-dire à leur état S_0 , peuvent absorber la lumière envoyée par la lampe de xénon.

1.5.3 Solutions pour LFP

Les solutions étudiées par LFP doivent être préparées selon certaines caractéristiques. L'absorbance de l'état S_0 de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation doit se trouver entre 0,3 et 0,5. Des concentrations plus basses feront en sorte qu'il n'y aura pas suffisamment d'espèces transitoires générées pour être détectées. Une trop grande concentration de précurseur, avec une absorbance plus grande que 0,6, produit une saturation du détecteur. En plus, des grandes concentrations peuvent augmenter le risque d'avoir des effets de deuxième ordre comme de réactions entre les états triplets, comme la recombinaison triplet-triplet.⁵⁴

1.5.4 Méthodes pour déterminer le rendement quantiques (Φ_T) triplet et le coefficient d'extinction (ϵ_A) par LFP

Le rendement quantique (Φ_T) et le coefficient d'extinction (ϵ_T) de l'espèce transitoire générée sont responsables du signal observé par le système LFP. Ceci veut dire que ces deux paramètres sont intimement reliés et que les méthodes utilisées pour l'obtention de l'un des deux paramètres sont basées sur des protocoles qui permettent l'évaluation de l'autre. Il existe plusieurs méthodes pour caractériser l'état triplet des molécules.

1.5.4.1 Méthode par transfert d'énergie

La méthode par transfert d'énergie est utilisée dans ce travail pour déterminer les rendements quantiques de l'état triplet. Cette méthode a tout d'abord été utilisée dans la caractérisation des états triplets générés par radiolyse par impulsions⁶⁶ et par la suite, elle a été appliquée aux mesures réalisées par LFP.⁶⁷ La base de cette méthode est relativement simple.⁶⁸ En effet, il s'agit d'analyser deux composés dans les mêmes conditions. Pour le premier de ces composés, le rendement quantique et le coefficient d'extinction sont bien connus, ce composé sera appelé référence, r . Le seconde composé, dénommé t , sera celui qu'on étudiera. L'état triplet d'un seul composé sera peuplé, idéalement, soit r ou t . Le composé excité agira comme donneur (D) de triplet et l'autre composé agira comme accepteur (A). Ainsi, le donneur transférera son énergie à l'accepteur, par désactivation par collisions.⁶⁹ Il est nécessaire que les temps de vie des deux états triplet soient infinis sur l'échelle de temps du transfert d'énergie. En plus, chaque donneur doit exactement interagir avec un accepteur de triplet. De cette façon, la

concentration initiale de donneur de triplet sera égale à la concentration finale d'accepteur de triplet. Le modèle cinétique de ce processus est donné par les équations qui suivent :



1.5.4.2 Détermination du rendement quantique triplet par actinométrie relative

La détermination du rendement quantique triplet (Φ_T) d'un inconnu se fait par comparaison avec une référence dont le rendement quantique est connu dans le solvant utilisé. De cette façon, la référence, *r*, agira comme D et sera désactivée par transfert d'énergie par un désactivateur A utilisé à une concentration idéale pour désactiver au moins 98% des triplets formés. Par la suite, l'excitation du composé de référence est réalisée par le laser à une longueur d'onde où seulement D sera excité. En excitant sélectivement le donneur, toute son énergie sera transférée, par transfert d'énergie, au désactivateur, A. Le transfert d'énergie se produit instantanément suite à l'impulsion du laser où seulement le triplet de A est détecté à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'espèce transitoire de A.

Le même désactivateur est aussi ajouté à la solution du composé à analyser, *t*, dont l'absorbance est la même que pour l'échantillon de référence. Le signal de l'absorbance du triplet sera étudié à la longueur d'onde du désactivateur dans les deux solutions. Ainsi, les

signaux de A seront comparés tant pour la référence que pour le composé à analyser. Les absorbances seront donc données par les expressions suivantes:

$$Abs_r = aI_a \Phi_{T_r} \varepsilon_A F_q \quad 1.5-5$$

$$Abs_t = aI_a \Phi_{T_t} \varepsilon_A F_q \quad 1.5-6$$

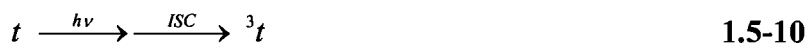
Où a est une constante de proportionnalité, la même pour les deux échantillons, I_a est la quantité de lumière du laser absorbée par les échantillons, Φ_{T_r} et Φ_{T_t} sont les rendements quantiques pour les états triplet de la référence et l'inconnu respectivement, F_q est la fraction des états triplet désactivés par l'accepteur. Le rapport des signaux donne alors le rendement quantique (Φ_T). En considérant que les états triplets sont désactivés dans la même proportion pour la référence et l'inconnu, les équations 5 et 6 deviennent :

$$\Phi_{T_t} = \Phi_{T_r} \frac{Abs_t}{Abs_r} \quad 1.5-7$$

Schématiquement, dans la solution de référence la réaction de transfert d'énergie avec un désactivateur pour une référence et pour un composé à analyser est la suivante:



Dans la solution contenant le composé à analyser :



1.5.4.3 Détermination des coefficients d'extinction

D'un point de vue pratique, le principe de base est simple. Il s'agit de réaliser une comparaison entre le changement de l'absorbance produit à une longueur d'onde λ_t , dans un solvant donné. Ce changement se mesure suite à l'excitation du triplet pour lequel il est nécessaire de savoir le coefficient d'extinction $\varepsilon_t^{\lambda_1}$. Dans les mêmes conditions expérimentales, le changement d'absorption d'une référence est mesuré. Pour la référence, le coefficient $\varepsilon_r^{\lambda_2}$ est connu à une longueur d'onde donnée, λ_2 (pas nécessairement la même que λ_t). Les concentrations de r et t sont ajustées de sorte que leur absorbance soit la même. Alors, les changements d'absorbance enregistrés pour les deux composés sont donnés par les relations suivantes :

$$Abs_r = aI_a \Phi_{T_r} \varepsilon_r^{\lambda_2} \quad 1.5-12$$

$$Abs_t = aI_a \Phi_{T_t} \varepsilon_t^{\lambda_1} \quad 1.5-13$$

Où a est une constante de proportionnalité, la même pour les deux échantillons et I_a est la quantité de lumière du laser absorbée par les échantillons. Comme le rendement quantique triplet de l'inconnu a été déterminé par la méthode de transfert d'énergie, les équations 1.5-12 et 1.5-13 deviennent :

$$\varepsilon_t^{\lambda_1} = \varepsilon_r^{\lambda_2} \frac{Abs_t \Phi_{T_r}}{Abs_r \Phi_{T_t}} \quad 1.5-14$$

1.5.5 Limites de la technique LFP

Puisque la puissance du laser est grande, l'absorption de cette lumière par les molécules à l'étude produit une grande quantité d'états excités qui peuvent par la suite réagir pour donner d'autres produits. Pour minimiser ce problème, il faudrait ne pas dépasser la puissance de laser requise pour avoir un bon rapport signal : bruit de fond. En plus, il est important de ne pas focaliser directement le faisceau laser sur l'échantillon. Utiliser un diffuseur du faisceau afin de diminuer la puissance reçue par l'échantillon serait également une possibilité.

Lorsque les composés ne sont pas photochimiquement stables, des cellules de circulation continue de l'échantillon dans le solvant peuvent être utilisées afin de pouvoir remplacer les molécules ayant réagi ou ayant été détruites par le faisceau laser, car ces molécules peuvent aussi être des puissants désactivants des états triplet étudiés.

Il faut que les transferts aient une absorbance dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 650 nm. En plus, il faut qu'ils aient une durée de vie entre 0,5 et 500 μ s. Pour la méthode d'actinométrie relative, le désactivant ne doit pas avoir d'absorbance complémentaire entre le donneur et l'accepteur. Le donneur ne doit pas absorber à la longueur d'onde d'excitation de triplets de l'accepteur.

La plus grande contrainte à l'utilisation de la méthode d'actinométrie est que le désactivant doit être en mesure de désactiver le triplet du donneur efficacement sans qu'aucune

autre espèce présente n'absorbe à la même longueur d'onde du triplet du désactivant. Si tel est le cas, il est préférable d'utiliser une méthode qui ne fait pas appel à l'utilisation de désactivants.

1.6 Références

1. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, 14, (2), 99-117.
2. Rupprecht, L., *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*. Society of Plastics Engineers/Plastics Design Library: Brookfield, Conn., 1999.
3. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J Chem Soc Chem Commun* **1977**, 578.
4. Bernier, P.; Lefrant, S.; Bidan, G., *Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology*. Elsevier: Lausanne, 1999.
5. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635.
6. Marcel, D., *Handbook of Conducting Polymers*. Skotheim: New York, 1986.
7. Leclerc, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 17, (1), 2867-2873.
8. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* **1990**, 347, 539.
9. Ohmori, Y.; Uchida, A.; Muro, K.; Yoshino, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 1941.
10. Hansford, K. A.; Pérez, G. S. A.; Skene, W. G.; Lubell, W. D., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7996 -8000.
11. Roncali, J.; Blanchard, P.; Frère, P. *J. Mater. Chem.* **2005**, 16, (15), 1589-1610.
12. Roncali, J., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.
13. Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 125, 437.
14. Liu, B.; Yu, Y. H.; Lai, Y. H.; Huang, W., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1984.
15. Xia, C.; Advincula, R. C., *Macromolecules* **2001**, (34), 5854.

16. Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q.; Cao, Y., *Macromolecules* **2004**, *37*, 1211.
17. Beaupré, S.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, (24), 8986-8991.
18. Drury, A.; Maier, S.; Rüther, M.; Blau, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, (3), 485-490.
19. Lima, A.; Schottland, P.; Sadki, S.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **1998**, *93*, (1), 33-41.
20. Skene, W. G.; Dufresne, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, (17), 2949-2952.
21. Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, (5), 878-887.
22. Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, (2), 196-203.
23. Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, (4), 1180-1196.
24. Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A.; Meth, J. S.; Vanherzeele, H. *Industrial & Engineering Chem. Res.* **1999**, *38*, (5), 1759-1774.
25. Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, (5), 1958-1966.
26. Liu, C.-L.; Chen, W.-C. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, (21), 2212-2222.
27. Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, (6), 445-455.
28. Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, (19), 3348-3391.
29. Balzani, V.; Gomez-Lopez, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, (7), 405-414.
30. Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, (6), 898-952.
31. Stoddart, J. F.; Tseng, H.-R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, (8), 4797-4800.
32. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH: 1995; Vol. Weinheim, p 271.

33. Hubbard, A. L.; Davidson, G. J. E.; Patel, R. H.; Wisner, J. A.; Loeb, S. J. *Chem. Commun.* **2004**, (2), 138-139.
34. Tiburcio, J.; Davidson, G. J. E.; Loeb, S. J. *Chem. Commun.* **2002**, (12), 1282-1283.
35. Langford, S. J.; Stoddart, J. F., Self-assembly in chemical systems. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 68, (6), 1255-1260.
36. Matohara, K.; Lima, C.; Yasutake, M.; Nogita, R.; Koga, T.; Sakamoto, Y.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, (35), 6803-6807.
37. Chan, W. H.; Lee, A. W. M.; Lam, Y. S.; Wang, K. M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 351, (1-3), 197-203.
38. Guo, X.; Zhang, D.; Zhou, Y.; Zhu, D. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, (14), 5681-5687.
39. He, J.; Zhou, Q.; Shen, T. *Dyes Pigm.* **1997**, 34, (3), 219-226.
40. Hong, Z.; Manhua, Z.; Tao, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, 103, (1-2), 63-67.
41. Jing, B.; Zhang, D.; Zhu, D. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, (44), 8559-8563.
42. Konstantinova, T.; Kirkova, G.; Betsheva, R. *Dyes Pigm.* **1998**, 38, (1-3), 11-18.
43. Meallier, P.; Guittonneau, S.; Emmelin, C.; Konstantinova, T. *Dyes Pigm.* **1999**, 40, (2-3), 95-98.
44. Munkholm, C.; Parkinson, D. R.; Walt, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, (7), 2608-2612.
45. Song, A.; Zhang, J.; Zhang, M.; Shen, T.; Tang, J. *Colloids Surf., A* **2000**, 167, (3), 253-262.
46. Sjöback, R.; Nygren, J.; Kubista, M. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, 51A, (6), L7-L21.
47. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2 ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001; p 227.
48. Essiembre, S. Mémoire, Université du Québec à Montréal, Montréal, 2005.

49. Baizer, M. M.; Lund, H., *Organique electrochemistry, an introduction and a guide*. 2 ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1983; p 1166.
50. Brédas, J. L.; R., S.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, (22), 6555-6559.
51. Chen, Z. K.; Huang, W.; Wang, L. H.; Kang, E. T.; Chen, B. J.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Macromolecules* **2000**, 33, 9015-9025.
52. Systems, B., *Introcution Manual for BAS Epsilon for electrochemistry*. 2004.
53. Scaiano, J. C., *CRC Handbook of Organic Photochemistry*. CRC Press: Boca Raton, 1989.
54. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: Sausalito, 1991; p 628.
55. Saltiel, J.; Zafirion, O. C.; Megarity, E. D.; Lamola, A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4759.
56. De Boer, C. D.; Schlessinger, R. H., *ibid.* **1968**, 90, 3097.
57. Gegion, D.; Muzkat, K. A.; Fischer, E., *ibid.* **1968**, 90, (12).
58. Sharafy, S.; Muszkat, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4119.
59. Lambert, J. B.; Shurvell, H. F.; Ligtner, D.; Cooks, R. G., *Introduction to Organic Spectroscopy*. Macmillan Publishing Company: New York, 1987; p 454.
60. Kosonocky, W. F.; Harrison, S. E.; Stander, R. J., *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 831.
61. Lindqvist, L., *Hebd. Séances Acad. Sci., Ser.* **1966**, 263, 852.
62. Porter, G., *Flash Photolysis and Primary Processes in the Excited State. In Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics*. Almquist and Wiksell: Stockholm, 1967; p 141-164.
63. Porter, G.; Tchir, M. F., *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1970**, 1372-1373.

64. Porter, G.; Topp, M. R., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1970**, 315, 163.
65. Scaiano, J. C., Nanosecond laser flash photolysis: A tool for physical organic chemistry. In Luzchem Research, Inc.: Ottawa, 2003.
66. Bensasson, R. V.; Land, E. J.; Truscott, T. G., *Flash photolysis and pulse radiolysis: contributions to the chemistry of biology and medicine*. 1 ed.; Oxford [Eng.]: Toronto, 1983.
67. Richards, J. T.; Thomas, J. K., *Trans. Faraday Society* **1970**, 66, 621.
68. Bensasson, R.; Land, E. J. *Photochem. Photobio. Revs.* **1978**, 3, 163.
69. Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.

**2. Synthèse et caractérisation cristallographique,
photophysique et électrochimique d'une nouvelle classe de
thiophènes conjugués comportant des systèmes non-
symétriques**

2.1 Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Novel Conjugated Thiopheno Azomethines

Marie Bourgeaux, Sergio Andrés Pérez Guarín, and W.G. Skene

Cet article a été publié dans: *Journal of Materials Chemistry*, 2007, (10), 972-979

Résumé

Une nouvelle classe de thiophènes azométhinés est présentée utilisant un précurseur stable tel que le 2,5-diamino thiophène. Les études spectroscopiques et photophysiques de ces composés confirment qu'ils dissipent l'énergie de l'état excité par conversion interne et non pas par conversion intersystème. Les données cristallographiques montrent que l'isomère E est thermodynamiquement favorisé et que les azométhines hautement conjuguées sont planaires et linéaires. Par l'oxydation électrochimique des composés azométhinés, il est possible d'obtenir la formation persistante de cations radicalaires qui réalisent un couplage entre les unités thiophène. Les produits résultants oxydés forment un cation radicalaire réversible et montre par la suite des propriétés spectroscopiques qui sont consistantes avec un degré de conjugaison augmenté.

Abstract

New conjugated thiopheno azomethines using a stable 2,5-diamino thiophene precursor are presented. The spectroscopic and photophysical studies of these compounds confirm that they dissipate their excited state energy predominately by internal conversion and not by intersystem crossing. Crystallographic data show that the thermodynamically favourable *E* isomer is formed and that the highly conjugated azomethines are both linear and planar. Electrochemical oxidation of the azomethine compounds yields a persistent radical cation that cross-couples. The resulting oxidative products undergo reversible radical cation formation and exhibit spectroscopic properties that are consistent with an increased degree of conjugation.

2.1.1 Introduction

Conjugated thiophenes have received much attention because of the many new possibilities for constructing devices displaying unique optical, electrical, and mechanical properties.¹ Certain applications of conjugated thiophenes involve organic light emitting diodes and molecular wires, to be used in flexible light displays and/or low power consumption products.² These polymers have been heavily investigated because of the many interesting properties they possess.³ However, as attractive as these materials are for their physical properties, the main synthetic protocols pose significant challenges.⁴ Typical approaches are Suzuki and Wittig reactions requiring anhydrous solvents and rigorously oxygen-free conditions. In addition, these methods often give low yield of products and involve difficult purification steps for removing various contaminants and side products. Electropolymerization of the products further suffers from uncontrollable defects that limit the conjugation degree. Alternating units consisting of varying electronic density furthermore cannot be readily obtained by these normal coupling means, even though such conjugated modules are desirable because they offer a viable means for spectroscopic property tuning.

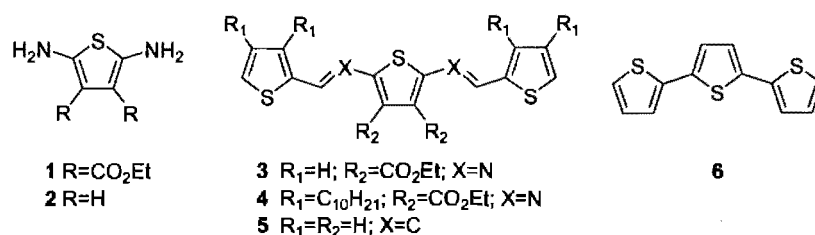
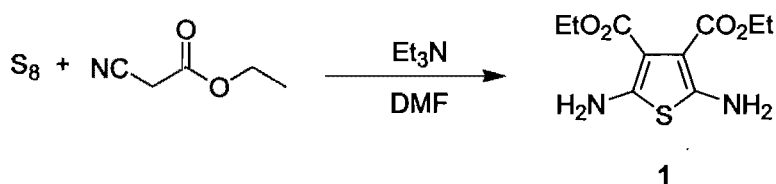


Figure 2.1-1 : Thiopheno azomethines, their diamino thiophene precursor, and some carbon homologues.

Azomethines (-N=CH-) are appealing alternatives to their conventional carbon analogues because of the mild reaction conditions required for their synthesis. Furthermore, they are isoelectronic to their carbon analogues,⁵ making them suitable replacements for conventional thiophene materials.⁶ Azomethines can be obtained in high yields and require straightforward purification steps. In spite of these advantages, thiophene azomethines have not been exploited to their full potential because of the limited stability of the main precursors, such as diamino thiophenes. These often undergo spontaneous oxidative decomposition while the more stable benzyl azomethine derivatives do not exhibit suitable properties for functional applications.⁷ These limitations, in addition to limited studies of excited state characterization, have prompted us to synthesize and investigate new thiophene azomethines and their potential use as functional materials. Here we report our findings relating to the characterization of the photophysical properties and the crystallographic data, in addition to the general electrochemical properties of new azomethines consisting entirely of thiophenes.



Scheme 2.1-1: General synthetic scheme leading to diamino thiophene 1.

Table 2.1-1 : Thiopheno azomethine photophysical properties measured in anhydrous acetonitrile.

Compound	λ_{abs} (nm) ^a	ϵ_{max} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{fl} (nm) ^b	ΔE (eV) ^c	E_{g} (eV) ^d	Φ_{fl}^e (10 ⁻²)	τ_{fl}^f (ns)	k_{r}^g (10 ⁶ s ⁻¹)	k_{nr}^h (10 ⁸ s ⁻¹)	λ_{ph}^i (nm)	τ_{ph}^j (ms)	Φ_{ph}^k	E_{T}^l (eV)
1	305	9 500	335	3.7	3.0	3.8	13.5	2.8	0.7	521	11.3	0.10	2.4
3	440	27 300	534	2.6	2.3	0.3	13.2	0.2	0.8	703	6.3	0.10	1.8
4	440	27 100	529	2.6	2.3	0.4	1.7	2.4	5.9	703	5.9	0.10	1.8
5^m	416	48 000	485	2.6	2.8	4.0	1.8	22	5.3	530	0.01	0.15	2.3
6ⁿ	351	24 200	422	3.1	3.2	5.0	0.2	250	48	682	0.06	0.90	1.8

Absorption maximum. ^b Fluorescence maximum. ^c Absolute HOMO-LUMO difference measured from the intercept of the normalized absorption and emission spectra. ^d Spectroscopic band-gap. ^e Fluorescence quantum yield relative to bithiophene.¹⁰ ^f Fluorescence lifetime. ^g Radiative rate constant $k_{\text{r}} = \phi_{\text{fl}}/\tau_{\text{fl}}$. ^h Non-radiative rate constant $k_{\text{nr}} = k_{\text{r}}(1-\phi_{\text{fl}})/\phi_{\text{fl}}$. ⁱ Phosphorescence maximum. ^j Phosphorescence lifetimes measured at λ_{max} . ^k Phosphorescence quantum yield based on fluorenone ($\Phi_{\text{ph}}=0.08$).¹¹ ^l Triplet energy. ^m Literature values.¹² ⁿ Literature values.^{13, 14}

2.1.2 Results and Discussion

The diamino compound **1** is obtained from a modified Gewald reaction using elemental sulphur and ethyl cyanoacetate according to Figure 2.1-1.^{8, 9} The product can be isolated as a solid and handled without any precautionary measures thanks to the electron withdrawing ester groups, which decrease the amine's reactivity. In contrast, the analogous amino thiophene **2** cannot be isolated and decomposes spontaneously under ambient conditions. **1** undergoes azomethine formation with heating in isopropanol in the presence of two mole equivalents of aldehyde and catalytic TFA. The resulting products can be purified by silica gel chromatography, which

normally result in the decomposition of other azomethines. No special conditions, such as using oxygen free environment or anhydrous solvents, are required when handling these compounds. The isolated products do not undergo any hydrolytic decomposition either in solid state or in solution under ambient conditions. Hydrolysis occurs only after 12 hours of refluxing in the presence of concentration acid in water saturated solvents. The stability of the resulting azomethine bond for **3** and **4** is relatively robust and cannot be reduced easily with common reductants. No apparent reduction was observed when refluxing the products for four days with an excess of either NaCNBH_3 or NaBH_4 in methanol. Furthermore, standard reduction protocols with H_2/Pd also did not reduce the azomethine bond. The product also resisted reduction with stoichiometric amounts of DIBAL at room temperature. Only in the case of refluxing with DIBAL for 12 hours was reduction of the azomethine bond observed.

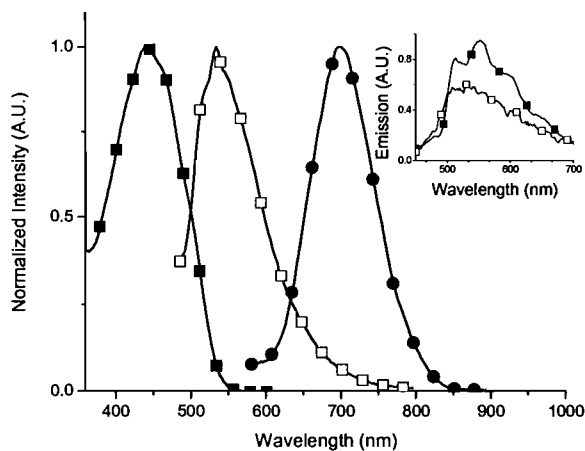


Figure 2.1-2 Normalized spectra of **3** measured at room temperature in acetonitrile: absorption (closed squares), fluorescence (open squares), and phosphorescence (closed circles) at 77 K in a 2:1 methanol/ethanol glass matrix. Inset: Relative fluorescence of **3** in 2:1 methanol/ethanol mixture at 77 K (closed squares) and room temperature (open squares; magnified 200 times).

The conversion from **1** to **3** and to **4** involves a strong color change resulting from the increase in conjugation. The strong bathochromic absorption change of 135 nm is indicative of the conjugation arising from the azomethine bond formation. The observed transitions are dominated by lowering of the excited electronic π - π^* levels owing to the stabilization of the conjugation and is consistent with a planar rigid π -configuration. This is a result of the energy levels undergoing a pronounced stabilization from the heteroconjugated bond and the electron withdrawing ester groups. Spin coating the diazomethines onto transparent solid supports induces only a weak absorption bathochromic shift of less than 20 nm. This implies the thiopheno azomethines adopt a highly conjugated and extended configuration in solution, unlike oligothiophenes, such as **6**.¹⁵

The suitability of the azomethines as conjugated homologues to their carbon analogues is evident from the photophysical data reported in Table 2.1-1. The absorption and emission spectra provide a rough estimate of the band-gap at the onset of the absorption in the red region of the spectrum. The absolute energy difference between the ground (HOMO) and excited (LUMO) states can be calculated from the intercept of the normalized absorption and emission spectra. The spectroscopically measured values show that the azomethines possess a lower band-gap than other oligothiophenes such as **5** and **6**.

Deactivation of the excited states of conventional oligothiophenes, such as **6**, is understood to occur from increased intersystem crossing (ISC) by spin orbit coupling (SOC) as a result of the heavy atom effect.¹⁶ The end result is an increased triplet manifold population. Unfortunately, the undesired long-lived phosphorescence from this manifold contaminates any pristine emissions and subsequently limits the use of thiophenes in certain devices.¹⁷ The azomethines were expected to

undergo the same ISC deactivation to the triplet state owing to heavy atom effect. This effect was anticipated to be further enhanced by the heavy atom effect of the azomethine nitrogen concomitant with the increased degree of conjugation, which favours ISC by narrowing the singlet-triplet gap. It is not surprising that **1**, **3**, and **4** exhibited extremely low fluorescence quantum yields like their oligothiophenes analogues. Steady-state and time-resolved fluorescence was however used to further probe the excited state properties of the thiopheno azomethines and to see whether they exhibited the same behaviour as the well characterized oligothiophene **6**. The photophysical properties of the azomethine substrates were measured in a series of five solvents of varying polarity (di-*n*-butyl ether, ethyl acetate, dichloromethane, toluene, and cyclohexane) to investigate the effect of solvent polarity on their ground and excited states. The extinction coefficients remained essentially unchanged through out the solvents. In contrast, the fluorescence maxima of **3** underwent a 15 nm change in emission through the series of five solvents; the values in acetonitrile are representative. The π - π^* nature is further evidenced by the solvent polarity induced emission changes of 2800 cm^{-1} (ESI).

The extremely low fluorescence quantum yields observed for the thiopheno azomethines in Table 2.1-1 is not surprising owing to the known thiophene deactivation pathway of efficient ISC. Population of the triplet manifold is supported by the phosphorescence measurements at 77 K, in which a bathochromic emission relative to the fluorescence emission is visible in Figure 2.1-2. These low temperature measurements also provide the triplet energies found to be 1.8 eV for both azomethines, which is comparable to those of **6**.^{14,18} Further evidence of the triplet is provided by ns-laser flash photolysis by a weakly absorbing transient at 370 nm shown in Fig. 2. The strong ground state bleaching at 460 nm is also obvious from the time-resolved studies, which correlates well with the ground state absorption reported in Figure 2.1-2. The transient observed at 370 nm

was assigned as a low-lying triplet because it was quenched by oxygen and it decays with first-order kinetics. In contrast, deactivation of a radical cation reactive intermediate would follow second order kinetics involving bimolecular radical cation coupling. The phosphorescence measurements also showed unimolecular decay for triplet lifetimes on the order of ms, similar to other low temperature reports.^{14, 19, 20} The long lifetimes are from the lack of diffusion controlled processes at 77 K resulting in artificially long lived transients.

Even though laser flash photolysis provides evidence for a triplet intermediate, its quantification is not possible because the signal is extremely weak. This is evident from Figure 2.1-4 that shows the large difference in absorbencies between the triplets derived from xanthone and **3**. The observed weak signal for **3** is surprising since triplets of this kind are highly conjugated and have strong triplet extinction coefficients (ϵ_T), for example $\epsilon_T = 13\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ for bithiophene.^{19, 21} An upper limit to the triplet formation of **3** corresponding to 5 % can be calculated by standard means relative to the xanthone triplet^{22, 23} from the weak laser flash photolysis signal assuming the same ϵ_T for **3** as that of bithiophene. The low triplet quantum yield is in agreement with the phosphorescence quantum yields, but is however surprising since thiophenes are known to have high triplet quantum yields as a result of efficient ISC ~ 0.9 .²⁰

The low yield of triplet formation implies the major pathway for deactivation of the thiopheno azomethines occurs by means other than ISC and radiative emission. From the following energy conservation equation: $\Phi_f + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} \sim 1$, the contribution from nonradiative internal conversion (IC) must therefore play a dominate role in thiopheno azomethines deactivation unlike for oligothiophenes. Nonradiative excited state energy dissipation by *E/Z* photoisomerization of the azomethine bond is also a possible deactivation mode.²⁴ However, no

photoisomers were found for either **3** or **4**. The extremely small radiative rate constant (k_r) and simultaneous large nonradiative (k_{nr}) rate constant calculated for **3** and **4** relative to oligothiophene **6** (Table 2.1-1) confirm the same nonradiative deactivation pathway is present for both azomethines. The similar deactivation mode is further supported by the similar monoexponential fluorescence lifetimes for **3** and **4**, which are consistent with a unimolecular deactivation process.

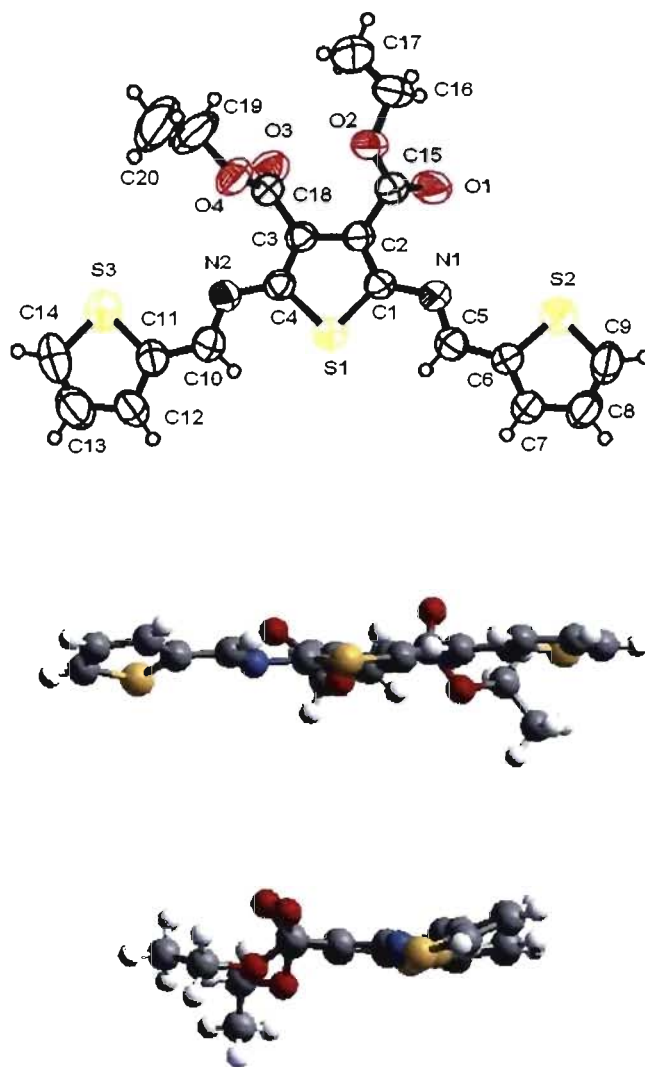


Figure 2.1-3: Top: ORTEP representation of the crystal structure of **3** isolated from absolute ethanol with the ellipsoid probability drawn at 50 %. Middle: Crystal structure representation of **3** shown along the a axis parallel to the thiophenes. Bottom: Seen parallel to the thiophene plane along the b axis.

Direct evidence for the IC deactivation mode is provided by the relative fluorescence at 77 K versus room temperature. At this low temperature, molecular motions and rotations that contribute to nonradiative excited state deactivation are suppressed. A remarkable 250 fold (inset Figure 2.1-2) fluorescence increase was observed for both **3** and **4** at 77 K relative to room temperature. Since the fluorescence quantum yields at 77 K are determined by comparing the extremely weak fluorescence signal at room temperature relative to the intense one at 77 K under the same experimental conditions, precise calculations of the Φ_f are difficult. This notwithstanding, an estimate of the low temperature fluorescence quantum yield ~ 0.80 at 77 K for both azomethines is possible. The high value confirms the predominate deactivation mode for the azomethines is by IC, unlike oligothiophenes. However, approximately 20 % of energy dissipation is unaccounted for by IC and must therefore occur by ISC to the triplet. Since no significant amount of triplet was detected by laser flash photolysis, the imine bond must therefore be a good triplet deactivator leading to rapid and efficient intramolecular quenching of this excited state. Such is the case for acylhydrazones, which contain an imine type linkage.²⁵

The major mode of energy dissipation therefore occurs by non-radiative IC as demonstrated from the combined radiative emissions according to: $\Phi_{IC} + \Phi_{ISC} \approx 1$ and is in stark contrast to conventional oligothiophenes. Since the same IC deactivation process is present in the same degree for **3** and **4**, the difference in fluorescence lifetimes observed between these two compounds is a result of additional deactivation by vibration and rotation of the alkyl chains for **4**.

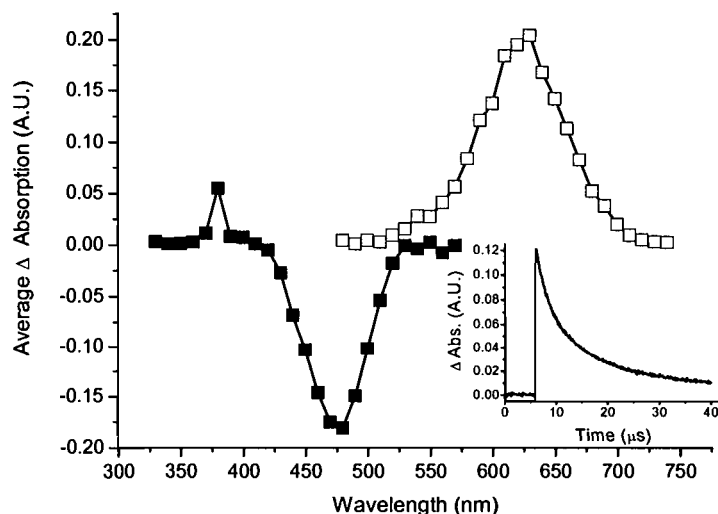


Figure 2.1-4 : Transient absorption spectra of triplet xanthone (open squares) and triplet **3** (closed squares) measured in deaerated acetonitrile 100 μs after the laser pulse at 355 nm. The spectra were recorded under exact conditions with optically matched samples at the laser excitation wavelength. Inset: Decay of xanthone triplet measured at 625 nm.

Two geometric azomethine isomers are possible with azomethines, *E* and *Z*, similar to their carbon analogues. Unfortunately, absolute assignment to either of the two azomethine isomers is difficult by $^1\text{H-NMR}$. One imine peak in the 8-9 ppm region was exclusively observed by NMR for the azomethines. This proves the exclusive formation of one isomer assumed to be the most thermodynamically *E* isomer. The crystal structure obtained for **3** confirms the exclusive formation of the *E* isomer as shown in Figure 2.1-4. Accurate correlation between the isomer structure identified in the solid state and that in solution is possible because the azomethine isolated exhibits only one discernable isomer by NMR. Further confirmation is derived from repeated crystallization of **3** that consistently gave the same crystal structure. Furthermore, the crystals used for X-ray diffraction were subsequently remeasured by $^1\text{H-NMR}$ leading to the same

proton spectra. The agreement between the two techniques confirms the presence of only one isomer.

In addition to confirming the thermodynamically stable *E* isomer is present, the isolated crystal structure of **3** illustrated in Figure 2.1-3 clearly shows that the desired coplanar configuration of the thiophenes and the azomethines is obtained with the heteroatom units adopting an anti-parallel arrangement. The anti-parallel configuration of the thiophene units ensures a linear configuration and supports the solution spectroscopic measurements. The added advantage of this arrangement and the resulting linearity is a high degree of conjugation and the proper geometry required for doping and subsequent conductivity.²⁶ Similar anti-parallel conformations can only be achieved by regiospecific alkyl chains for thiophene derivatives of **6**.²⁷ From the structures shown in Figure 2.1-3, the planar configuration between the thiophene units and the azomethine is visible, in which the mean planes of the terminal thiophenes are twisted 9° and 25° from the azomethine plane. This represents one of only a few such examples of reduced twisting of the azomethine mean planes.²⁸ This is in contrast to homoaryl aromatic rings that are normally twisted between 45° and 65° from the mean planes of azomethines to which they are directly bound.^{29, 30} The deviation from planarity reduces the steric hindrance between aryl ortho hydrogen and that of the imine hydrogen.²⁹ The observed planarity disruption for such homologous compounds limits their conjugation³¹ and subsequently limits their usefulness as functional materials. The crystallographic data also show the azomethine bond distances are shorter than its carbon homologue (Table 2.1-3) resulting in part to the observed high degree of planarity.

Table 2.1-2. Crystal structure data of 3.

Formula	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₃
<i>Mw</i> (g/mol); F(000)	446.54
Crystal color and form	Yellow, Block
Crystal size (mm)	0.88, 0.35, 0.14
(K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	293(2); 1.364
Crystal System	Orthorhombic
Space Group	Pbcn
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	17.039
<i>b</i> (Å)	18.642
<i>c</i> (Å)	13.690
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³); Z	4349; 8
θ range (°); completeness	3.51; 699.99
Reflections: collected / independent; <i>R</i> _{int}	32236; 0.091
μ (mm ⁻¹); Abs. Corr.	3.363; none
R1(F); wR(F ²) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0397; 0.0866
R1(F); wR(F ²) (all data)	0.1033; 0.0397
GoF(F ²)	0.705
Max. residual e ⁻ density	0.18 Å ⁻³

The azomethines were found to be highly crystalline and are easily crystallisable by simple evaporation in organic solvents. This is opposite to oligothiophenes such as **6** that are difficult to crystallize owing to the many conformations resulting from free rotation around the aryl-aryl axis. The high crystallinity of the azomethines is a result of many intra- and inter-molecular bonding. For example, **3** exhibits intramolecular **5**,³³ their radical cation formation is also quasi-reversible. This is in contrast to other azomethines that exhibit entirely irreversible radical cation formation regardless of the experimental conditions and the scan rate. These intermediates are normally highly reactive and result in monomer and polymer decomposition. This irreversible behaviour has limited the usefulness of other azomethines as functional materials.³⁴ This notwithstanding, the radical cations of **3** and **4** sustain oxidative cross-coupling to form stable products. This is illustrated in the inset of Figure 2.1-5 in which the oxidatively coupled products are deposited as a thin layer onto the working electrode. This results in an increase in the oxidation peak of the product deposited on the electrode concomitant with a decrease of the first oxidation peak of the monomer. The increase in anodic peak potential for the thin film relative to the monomer is attributed to the non-conductiveness of the deposited layer as a result of the ion diffusion rate determining step. This is well established for the electropolymerization of semi-conductors and is consistent with other thiophenes.³⁵

Table 2.1-3. Crystallographic data of 3 and 5.

	3		5^b	
	side A	Side B	side A	side B
plane angle	176°	158°	176°	175°
-C=X- ^a	1.279 Å	1.269 Å	1.334	1.278 Å
=X-Aryl- ^a	1.394 Å	1.376 Å	1.622	1.585 Å
-CH-Aryl-	1.439 Å	1.445 Å	1.614	1.614 Å

^a X=N for 3 and C for 5. ^b From Zobel.³²

The cyclic voltammetry data can be used to calculate the ionization potential (IP) from the oxidation onset according to $IP = E_{\text{onset}}^{\text{ox}}(\text{SCE}) + 4.4$, where $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}(\text{SCE})$ is the oxidation potential onset in volts versus the SCE electrode. The ionization potentials are obtained from the measured oxidation potentials by applying a 0.39 V correction factor. Similarly, the reduction onset potential ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) provides information about the LUMO energy values that are derived from the electron affinity (EA) according to $EA = E_{\text{onset}}^{\text{red}}(\text{SCE}) + 4.4$. Since no apparent reduction of the azomethines was observed under the experimental conditions, the electrochemical oxidation onset and the spectroscopically measured band-gaps were combined to calculate the LUMO energy level according to: $LUMO = HOMO - E_g$. Interestingly, the lack of apparent electrochemical reduction confirms the robustness of the azomethine bond. It also supports the observed results that reduction with standard chemical reductants is not readily possible. The oxidation potential taken together with the spectroscopic band-gap data provide an accurate representation of the HOMO-LUMO energy levels. The calculated HOMO and LUMO values relative to the vacuum level for both 3 and 4 are -5.3 and -3.0 eV, respectively.

The electrochemical oxidation of the thiopheno azomethine radical cation was examined in order to further investigate its reactivity and capacity to sustain oxidative coupling. The oxidative coupling of **4** was first examined because only α - α coupling can occur owing to the 3,4-dialkyl substitution that prevents unwanted α - β coupling defects. Interestingly, the oxidative coupling of both **3** and **4** on ITO electrodes gave products with the same spectroscopic and electrochemical properties, shown in Figure 2.1-5B. The similar spectroscopic values for both azomethines further confirm the same coupling product is obtained. The bathochromic shifts found for both the fluorescence (105 nm) and absorption (90 nm) spectra relative to the monomer **3** confirm the formed products have an increased degree of conjugation.³⁶ Further confirmation that the electrochemical coupling process has produced oligomeric materials, and hence increased degree of conjugation, is provided by GPC analysis of the soluble portion of the ITO immobilized product that was removed by rinsing the ITO layer with THF. The average molecular weight of this product was measured to be 1 540 g/mol,³⁷ which represents a lower limit for the molecular weight of the coupled products and implies that the molecular weight of the insoluble material immobilized on the ITO surface is likely much higher. Another evidence for the increased conjugation of the coupled product is derived from the spectroscopic band-gap that is 0.6 eV lower in energy than the monomer azomethine. The increased stability can only result from an increased degree of conjugation because of α - α coupling. This is contrary to previous studies that showed azomethine intermediates are particularly reactive such that their electrochemical oxidation results in limited extension of their conjugation because of α - β coupling defects and eventual oxidative decomposition.³⁸

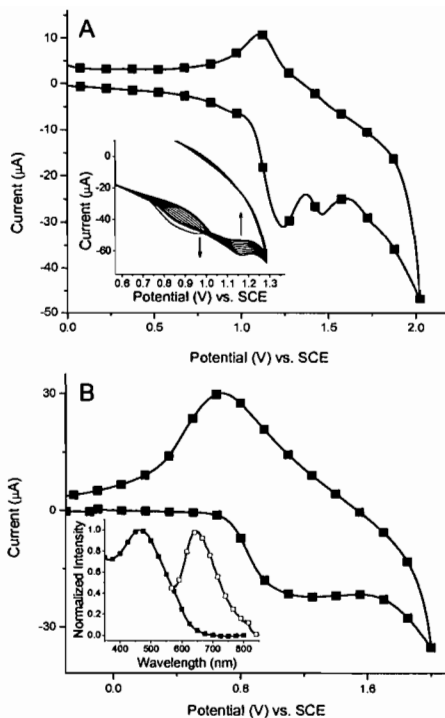


Figure 2.1-5. A) Cyclic voltammogram of **3** in dichloromethane with Bu₄NPF₆.³⁹ Inset: Change in anodic wave with repeated scans for the oxidative coupling of **3**. B) Typical cyclic voltammogram of the oxidatively coupled product of **P4** (closed squares) recorded on the ITO working electrode in anhydrous dichloromethane with Bu₄NPF₆. Inset: Absorption (closed squares) and fluorescence (open squares) spectra of oxidatively coupled product **P4**.

Unlike other azomethines, the coupled products immobilized on the ITO surface sustain reversible oxidation as shown in the inset of Figure 2.1-5. This is in stark contrast to homologous aryl azomethines that undergo complete irreversible oxidation regardless of the experimental conditions, which eventually results in the destruction of the coupled products. The observed broad redox behaviour of the thiopheno azomethine coupled product is indicative of a distribution of oxidation states associated with oligomers and polymers. The reversible oxidation concomitant

with the cathodic shift of the oxidation potential further confirm the conjugated nature of the coupled products.

Table 2.1-4. Cyclic voltammetry data.³⁹

Compound	E_{pa}^1 (V) ^a	E_{pa}^2 (V) ^a	ΔE (V)
1	0.58	1.07	0.49
3	1.16 (0.91) ^b	1.53	0.37
4	1.17 (1.05) ^b	1.51	0.34
5^c	0.88 (0.95) ^{b,c}	1.14	0.26

^aFirst and second oxidation potentials corresponding to the radical cation and the dication, respectively. ^bValues in parentheses refer to the oxidation potentials of oxidatively coupled materials deposited on the ITO electrode. ^cLiterature values.⁴⁰

2.1.3 Experimental

Materials and general experimental procedures

All reagents were commercially available from Aldrich and were used as received unless otherwise stated. Anhydrous and deaerated solvents were obtained with a Glass Contour solvent purification system. Isopropanol was dried over activated molecular sieves and stored under

nitrogen. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on a Bruker 400 MHz spectrometer with the appropriate deuterated solvents.

Spectroscopic measurements

Absorption measurements were done on a Cary-500 spectrometer and fluorescence studies were carried out on an Edinburgh Instruments FLS-920 fluorimeter after deaerating the samples thoroughly with nitrogen for 20 minutes. Fluorescence quantum yields were measured at 10^{-5} M by exciting the corresponding compounds at 303 nm in spectroscopic grade acetonitrile and compared to bithiophene ($\phi_{303\text{ nm}} = 0.013$)^{10, 13, 20, 41} excited at the same wavelength. The actinometer absorbances, and those of the compounds, were matched at the excitation wavelength to within 5%. The phosphorescence measurements were done on a Cary Eclipse in a 2:1 methanol/ethanol glass matrix at 77 K, exciting at the compound's absorption maximum. The triplet-triplet absorption spectra were measured in anhydrous acetonitrile using a Luzchem mini-LFP system excited at 355 nm with the third harmonic from a Continuum YAG:Nd Sure-lite laser. The triplet quantum yields were measured by optically matching samples within 5 % at 355 nm and by quenching with 1-methyl naphthalene (10 mM). The naphthyl triplet growth was monitored at 420 nm and xanthone ($\Phi_{\text{T}} = 1$) was used the actinometer reference.^{23, 42} Phosphorescence quantum yields were determined by comparing optically matched samples relative to fluorenone ($\Phi_{\text{phosphorescence}} = 0.06$ in ethanol) at 77 K.^{11, 43}

Electrochemical measurements

Cyclic voltammetric measurements were performed on a Bio Analytical Systems EC Epsilon potentiostat. Compounds were dissolved in anhydrous and deaerated dichloromethane at 10^{-4} M with 0.1 M NBu_4PF_6 . The products obtained by oxidative coupling of **3** and **4** are referred to as **P3** and **P4**, respectively. For films of **P3** and **P4**, ITO-coated glass was used as the working electrode, which was cleaned by ultrasonication with acetone subsequently for 10 min, and was dried prior to use. A platinum electrode and a saturated Ag/AgCl electrode were employed as auxiliary and reference electrodes, respectively and ferrocene was added at the end of the electrochemically oxidized cross-coupling reaction to serve as an internal reference. Films of the products were oxidatively deposited onto ITO electrode by repetitive cycling between 100 and 1650 mV. The product films were held at 100 mV for 2 minutes to ensure complete reduction to the neutral form before the spectra were obtained. Prior to electrochemical oxidative coupling, the plates were thoroughly washed with acetone, hexanes, and ethanol to ensure complete removal of surface contaminants. Characterization of the products electrochemically deposited on to ITO electrode was done in 0.1 M Bu_4NPF_6 in dichloromethane using the same three electrode cell as above at a scan rate of 100 mV/sec. **P3** in solution was obtained by oxidatively coupling **3** by electrochemical means in dichloromethane by applying a potential of + 1.4 V for 20 minutes according to the three-electrode cell above. The resulting red solution was concentrated under reduced pressure and the molecular weight was determined by GPC.

Crystal Structure Determination

Diffraction data for **3** was collected on a Enraf-Nonius-CAD4 diffractometer using graphite-monochromatized CuK α radiation with 1.54178 Å. The structures were solved by direct methods (SHELXS97). All non-hydrogen atoms were refined based on Fobs2 (SHELXS97), while hydrogen atoms were refined on calculated positions with fixed isotropic U, using riding model techniques. Specific data collection details, refinement parameters, and additional crystal data are found in Table 2.1-2

Synthetic Procedures

2,5-Diamino-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (1). The optimized procedure is based on similar reports.^{8,9} Sulfur (4.53 g, 0.14 mol) and triethylamine (7.09 mL, 0.05 mol) were stirred in DMF (15 mL) in a 250 mL three necked flask whereupon the solution turned red in color within 30 minutes of stirring at room temperature. Ethyl cyanoacetate (20.4 mL, 0.19 mol) diluted in DMF (5 mL) was subsequently added drop-wise over 30 minutes resulting in the deepening of the color. The opaque solution was allowed to stir under ambient conditions for three days, after which the solvent was removed under vacuum, leaving a brown solid. The solid was loaded onto a silica column and eluted with a 100 % hexanes gradient up to 35 % ethyl acetate. The procedure was repeated a second time to obtain 2.15 g (9 %) of the title compound as gold flaky crystals. M.p.: 155-156°C. ¹H-NMR (acetone-*d*⁶): δ = 6.17 (s, 2H), 4.12 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 1.27 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ¹³C-NMR (DMSO-*d*⁶): δ = 165.6, 148.9, 104.5, 60.4, 14.8. EI-MS: m/z 258.1 ([M]⁺,

80%), 212 ([M-C₂H₅O]⁺, 100%). Analytically calculated for C₁₀H₁₄N₂O₄S (258.30): C 46.50, H 5.46, N 10.85, O 24.74, S 12.41 found: C 45.89, H 5.10, N 10.47, S 12.01.

3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde. To a solution of 3,4-bis-decyl-thiophene (188.5 mg, 0.51 mmol) and freshly distilled TMEDA (0.1 mL, 0.55 mmol) in 5 mL of anhydrous hexane under nitrogen, was added drop-wise a solution of *n*-BuLi 2.18 M in hexane (0.25 mL, 0.55 mmol) at -78°C. After refluxing for 1 hour, THF (3 mL) was added and the solution was cooled at -78°C. DMF (0.1 mL, 1.35 mmol) was added drop-wise. After 1.5 hours at room temperature, the reaction mixture was hydrolyzed with water (20 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated. The crude product was loaded onto a 12+M Biotage column and eluted with hexanes/ethyl acetate up to (98 % / 2% v/v) over 20 CV at 6 mL / min to give the product as a colorless oil (134 mg, 66 %). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.01 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 2.87 (t, 2H, *J* = 5.70), 2.53 (t, 2H, *J* = 5.70), 1.60 (qt, 2H, *J* = 5.40), 1.56 (qt, 2H, *J* = 5.40), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 3H, *J* = 5.10). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 182.7, 151.6, 144.4, 138.2, 130.3, 31.88, 31.85, 29.79, 29.62, 29.58, 29.53, 29.46, 29.36, 29.32, 29.31; 28.26, 27.03, 22.67, 14.11. HR-MS(+) calculated for [C₂₅H₄₄OS₃+H]⁺: 393.3185 found 393.3177.

2,5-Bis-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (3). 1 (100 mg, 0.4 mmol) and 2-thiophenecarboxaldehyde (90.5 mg, 0.8 mmol) were refluxed in anhydrous isopropanol (10 mL) in a 25 mL flask. The solution eventually turned orange then red in colour with refluxing for 125 hours under nitrogen. The solution was then concentrated under vacuum to near dryness. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with hexanes/ethyl acetate (85 % / 15% v/v) and the polarity was increased with hexanes/ethyl acetate

(75 % / 25% v/v) to give the title compound as a red solid (65 mg, 36 %). M.p.: 125-126 °C. ¹H-NMR (acetone-*d*⁶): δ = 8.75 (s, 2H), 7.85 (d, 2H, *J* = 4.96), 7.76 (d, 2H, *J* = 3.68), 7.26 (d, 2H, *J* = 5.21), 4.32 (q, 2H, *J* = 7.16), 1.37 (t, 4H, *J* = 7.16). ¹³C-NMR (acetone-*d*⁶): δ = 206.0, 163.4, 154.0, 142.8, 135.5, 133.6, 129.3, 61.6, 14.5. HR-MS(+) calculated for [C₂₀H₁₈O₄N₂S₃+H]⁺: 447.05015 found 447.04921.

2,5-Bis-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (4). 1 (20 mg, 0.076 mmol) and 3,4-bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (60 mg, 0.15 mmol) were refluxed in isopropanol with a catalytic amount of TFA. The mixture was concentrated after refluxing for 4 hours. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with ether/ethyl acetate (10 % / 90 % v/v) to give the title compound as a red solid (49 mg, 64 %). M.p.: 46-48 °C. ¹H-NMR (acetone-*d*⁶): δ = 8.69 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 4.29 (q, 4H, *J* = 5.10), 2.91 (t, 4H, *J* = 5.70), 2.60 (t, 4H, *J* = 5.70), 1.67 (qt, 4H, *J* = 5.10), 1.62 (qt, 4H, *J* = 5.10), 1.30 (bs, 62H), 0.88 (t, 6H, *J* = 5.10), 0.85 (t, 6H, *J* = 5.10). ¹³C-NMR (acetone-*d*⁶): δ = 164.62, 153.62, 151.09, 150.68, 145.92, 138.18, 128.88, 128.32, 62.55, 33.67, 33.65, 33.33, 31.66, 31.36, 30.08, 28.56; 24.34, 15.37. HR-MS(+) calculated for [C₆₀H₉₈O₄N₂S₃+H]⁺: 1007.6761 found 1007.6733.

2.1.4 Conclusion

We presented the first examples of azomethines consisting uniquely of thiophene units using a stable diamino thiophene. These highly conjugated thiopheno azomethines exhibit enhanced photophysical and electrochemical properties, including unprecedented quasi-reversible cation formation, relative to other azomethines. Cross-coupling by electrochemical oxidative means affords products with increased degrees of conjugation that also sustain reversible oxidation. Excited state energy dissipation occurs uniquely by nonradiative internal conversion with these highly crystalline thiophene compounds. The advantage of the thiopheno azomethines is their simple synthesis that can be used with a variety of functional groups. This opens a new realm of stable thiophene containing materials exhibiting interesting properties that can be tailored like the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their carbon analogues. The reversible oxidation ultimately makes these conjugated compounds suitable for uses in functional devices.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council Canada, Canada Foundation for Innovation, Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies, and the Centre for Self-Assembled Chemical Structures. Appreciation is extended to Dr. M. Simard for assistance with the crystal structure analysis and to Prof. D. Zargarian for helpful suggestions. M.B. thanks the Université de Montréal for a graduate scholarship.

Corrections: The sentence in page 80, line 11 (This opens a new realm of stable thiophene containing materials exhibiting interesting properties that can be tailored, and of importance the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their carbon analogues.) has been corrected to (This opens a new realm of stable thiophene containing materials exhibiting interesting properties that can be tailored like the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their carbon analogues.)

2.1.5 Notes and references

1. (a) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2581-2590. (b) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 99-117.
2. L. Rupprecht, *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*, Society of Plastics Engineers/Plastics Design Library, Brookfield, Conn., 1999.
3. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng and F. Wudl, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2281-2305.
4. M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, **17**, 2867-2873.
5. (a) C. Wang, S. Shieh, E. LeGoff and M. G. Kanatzidis, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3147-3156. (b) C.-J. Yang and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 878-887.
6. N. Kiriy, V. Bocharova, A. Kiriy, M. Stamm, F. C. Krebs and H.-J. Adler, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4765-4771.
7. (a) F.-C. Tsai, C.-C. Chang, C.-L. Liu, W.-C. Chen and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1958-1966. (b) C.-J. Yang and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, 1995, **28**, 1180-1196. (c) F. Wudl and E. T. Zellers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4283-4284.
8. V. K. Gewald, M. Kleinert, B. Thiele and M. Hentschel, *J. Prakt. Chem.*, 1972, **314**, 303-314.
9. W. G. Skene, WO 2005073265 (2005).
10. J. Seixas de Melo, F. Elisei, C. Gartner, G. G. Aloisi and R. S. Becker, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 6907-6911.
11. L. J. Andrews, A. Deroulede and H. Linschltz, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 2304-2309.
12. (a) P. Frère, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J.-L. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7254-7265. (b) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8150-8158.

- (c) E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10774-10784. (d) T. Geisler, J. C. Petersen, T. Bjornholm, E. Fischer, J. Larsen, C. Dehu, J.-L. Bredas, G. V. Tormos and P. N. Nugara, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10102-10111. (e) G. Ginocchietti, G. Galiazzo, U. Mazzucato and A. Spalletti, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 547-553. (f) F. C. Grozema, P. T. Van Duijnen, L. D. A. Siebbeles, A. Goossens and S. W. De Leeuw, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16139-16146.
13. J. Seixas de Melo, F. Elisei and R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4428-4435.
14. D. Wasserberg, P. Marsal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen and D. Beljonne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4410-4415.
15. *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
16. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, 1991.
17. M. W. C. Dharma-Wardana and M. Z. Zgierski, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, **4**, S278-S281.
18. D. Wasserberg, S. P. Dudek, S. C. J. Meskers and R. A. J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **411**, 273-277.
19. J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, M. Svensson, M. R. Andersson and A. P. Monkman, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1550-1556.
20. R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Maçanita and F. Elisei, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18683-18695.
21. V. Wintgens, P. Valat and F. Garnier, *J. Chem. Phys.*, 1994, **98**, 228-232.
22. (a) I. Carmichael and G. L. Hug, in *Handbook of Organic Photochemistry*, ed. J. C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989, pp. 369-403. (b) I. Carmichael, W. P. Helman and G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, **16**, 239-260.
23. I. Carmichael and G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, **15**, 1-250.

24. (a) M. Amati, C. Bonini, M. D'Auria, M. Funicello, F. Lej and R. Racioppi, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 7165-7179. (b) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 5910-5915.
25. W. G. Skene and S. A. Perez Guarin, *J. Fluores.*, 2006, *Submitted*.
26. G. Tourillon, in *Handbook of Conducting Polymers*, ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986, pp. 293-350.
27. (a) G. Barbarella, M. Zambianchi, L. Antolini, U. Folli, F. Goldoni, D. Iarossi, L. Schenetti and A. Bongini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1995, 1869-1873. (b) G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Bongini and L. Antolini, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 561-564.
28. W. G. Skene, S. Dufresne, T. Trefz and M. Simard, *Acta Cryst.*, 2006, **E62**, o2382-o2384.
29. (a) W. G. Skene and S. Dufresne, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2949-2952. (b) W. G. Skene and S. Dufresne, *Acta Cryst.*, 2006, **E62**, o1116-o1117.
30. (a) J. E. Kuder, H. W. Gibson and D. Wychick, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 875-879. (b) G. Manecke, W. E. Wille and G. Kossmehl, *Makromol. Chem.*, 1972, **160**, 111-126. (c) H. B. Bürgi and J. D. Dunitz, *Chem. Commun.*, 1969, 472-473.
31. (a) C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-Å. Johansson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser and K. Burgess, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 4430-4441. (b) G.-S. Jiao, L. H. Thoresen and K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14668-14669.
32. D. Zobel and G. Ruban, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1978, **B34**, 1652-1657.
33. Even though a suitable analogue for electrochemical data comparison should contain an electron withdrawing group similar to **3**, no literature examples for derivatives of **5** are known.
34. F. R. Diaz, M. A. del Valle, F. Brovelli, L. H. Tagle and J. C. Bernede, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**, 1614-1621.

35. (a) X. B. Sun, Y. Q. Liu, S. Y. Chen, W. F. Qiu, G. Yu, Y. Q. Ma, T. Qi, H. J. Zhang, X. J. Xu and D. B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 917-925. (b) A. Yassar, J. Roncali and F. Garnier, *Macromolecules*, 1989, **22**, 804-809. (c) P. T. Henderson and D. M. Collard, *Chem. Mater.*, 1996, **7**, 1879-1889.
36. The resulting oxidatively coupled products are not highly soluble in all organic solvents therefore only limited characterization is possible.
37. The measured molecular weight was consistently obtained by electrochemical oxidation of **3** at + 1.4 V for 10 minutes using the reported analytical conditions.
38. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711-738.
39. Scan rate 100 mV/sec, 0.1 M Bu₄NPF₆ in anhydrous dichloromethane, glassy carbon working electron, Ag/AgCl (sat'd) reference electrode, silver-wire working and platinum auxiliary electrodes. Values are reported vs. SCE with ferrocene as an internal standard.
40. (a) C. Jérôme, C. Maertens, M. Mertens, R. Jérôme, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni and J. L. Brédas, *Synth. Met.*, 1996, **83**, 103-109. (b) C. Jérôme, C. Maertens, M. Mertens, R. Jérôme, C. Quattrocchi, R. Lazzaroni and J. L. Brédas, *Synth. Met.*, 1997, **84**, 163-164. (c) Y. Wei, C. C. Chan, J. Tian, G. W. Jang and K. F. Hsueh, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 888-897. (d) K. Meerholz and J. Heinze, *Electrochem. Acta*, 1996, **41**, 1839-1854. (e) P. Frère, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J.-L. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 7254-7265.
41. (a) J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, M. Svensson, M. R. Andersson and A. P. Monkman, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1550-1556. (b) J. Seixas de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut and R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 5427-5433.
42. J. C. Scaiano, *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1989.

43. R. S. Murphy, C. P. Moorlag, W. H. Green and C. Bohne, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **110**, 123-129.

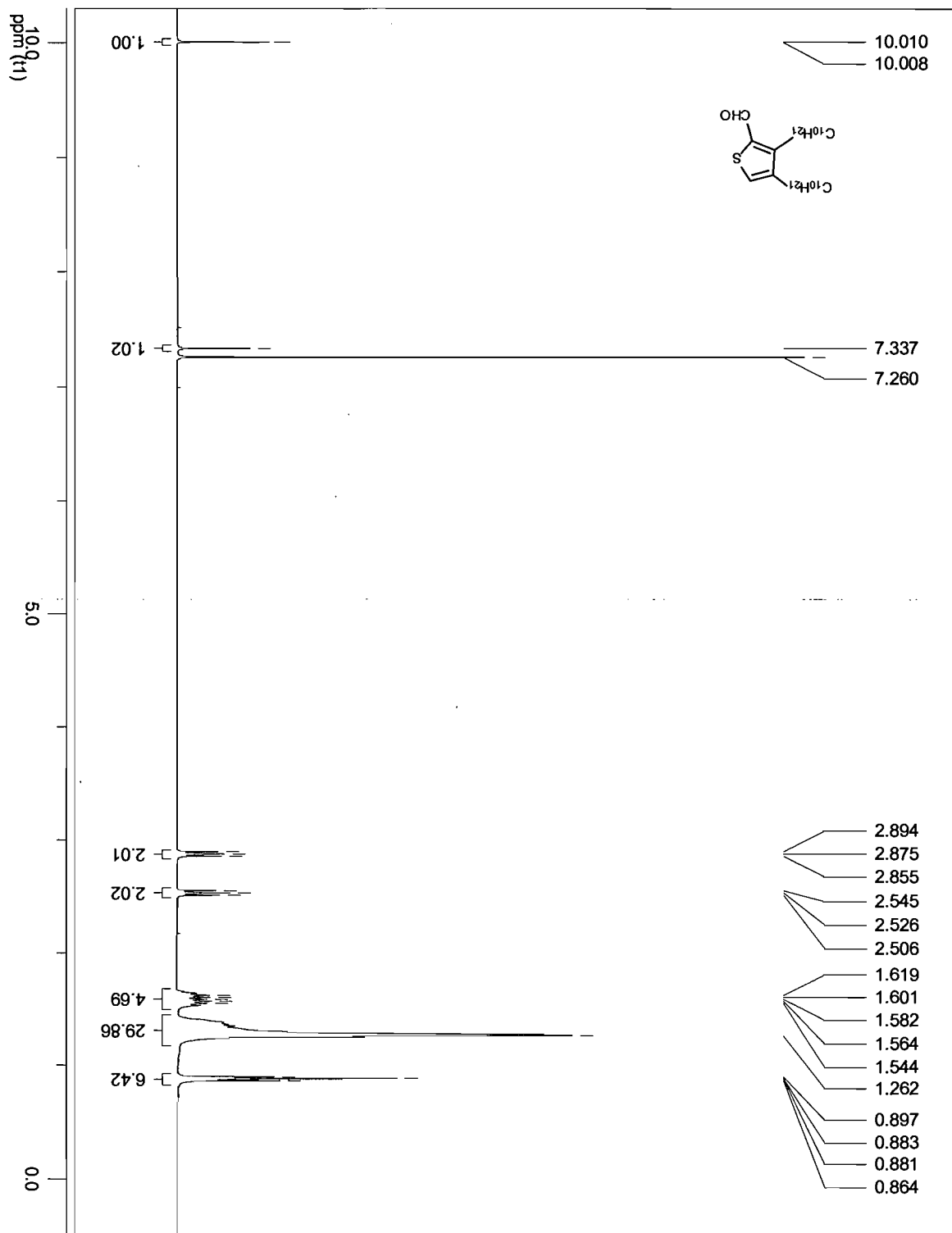


Figure 2.1-6. ¹H-NMR of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde.

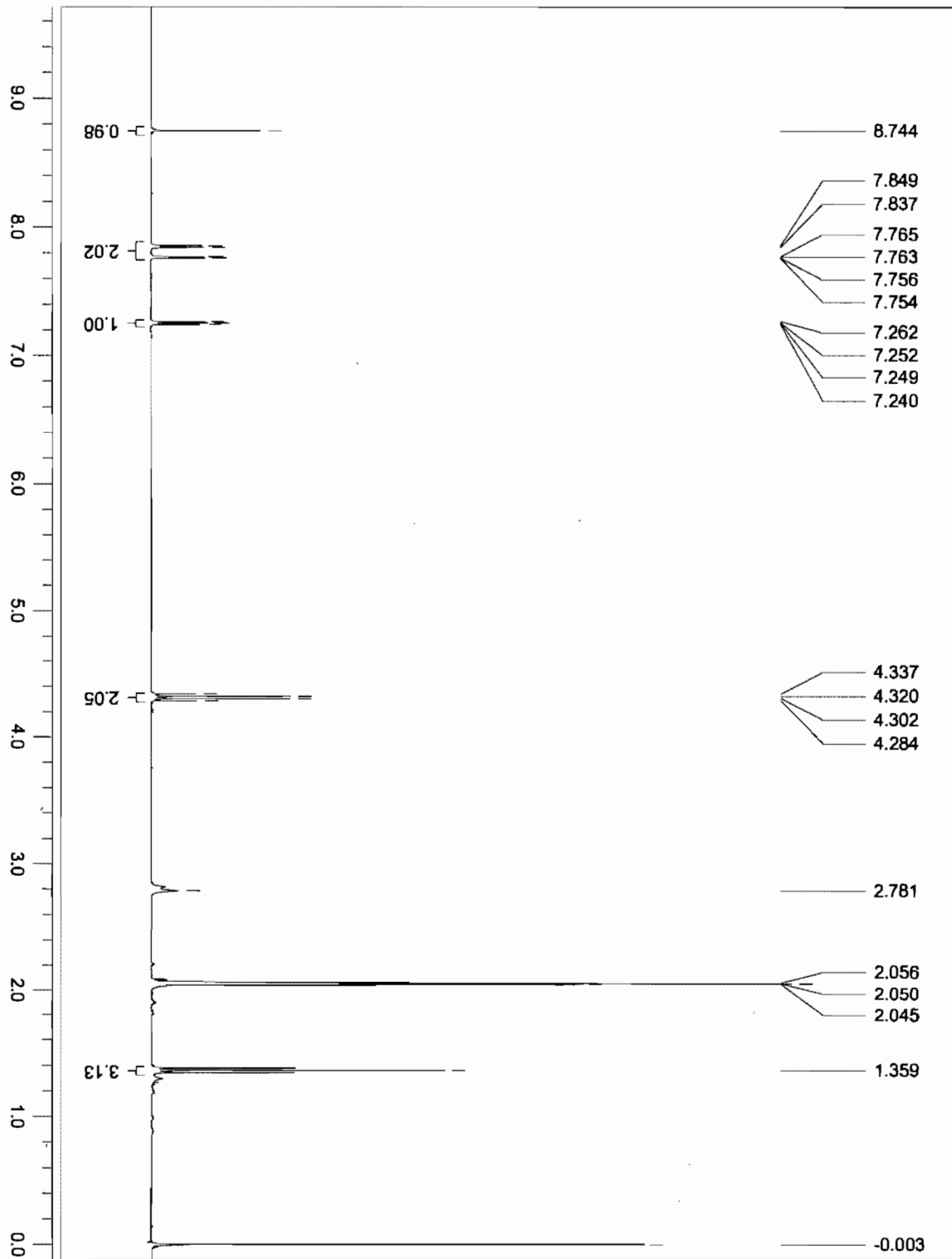
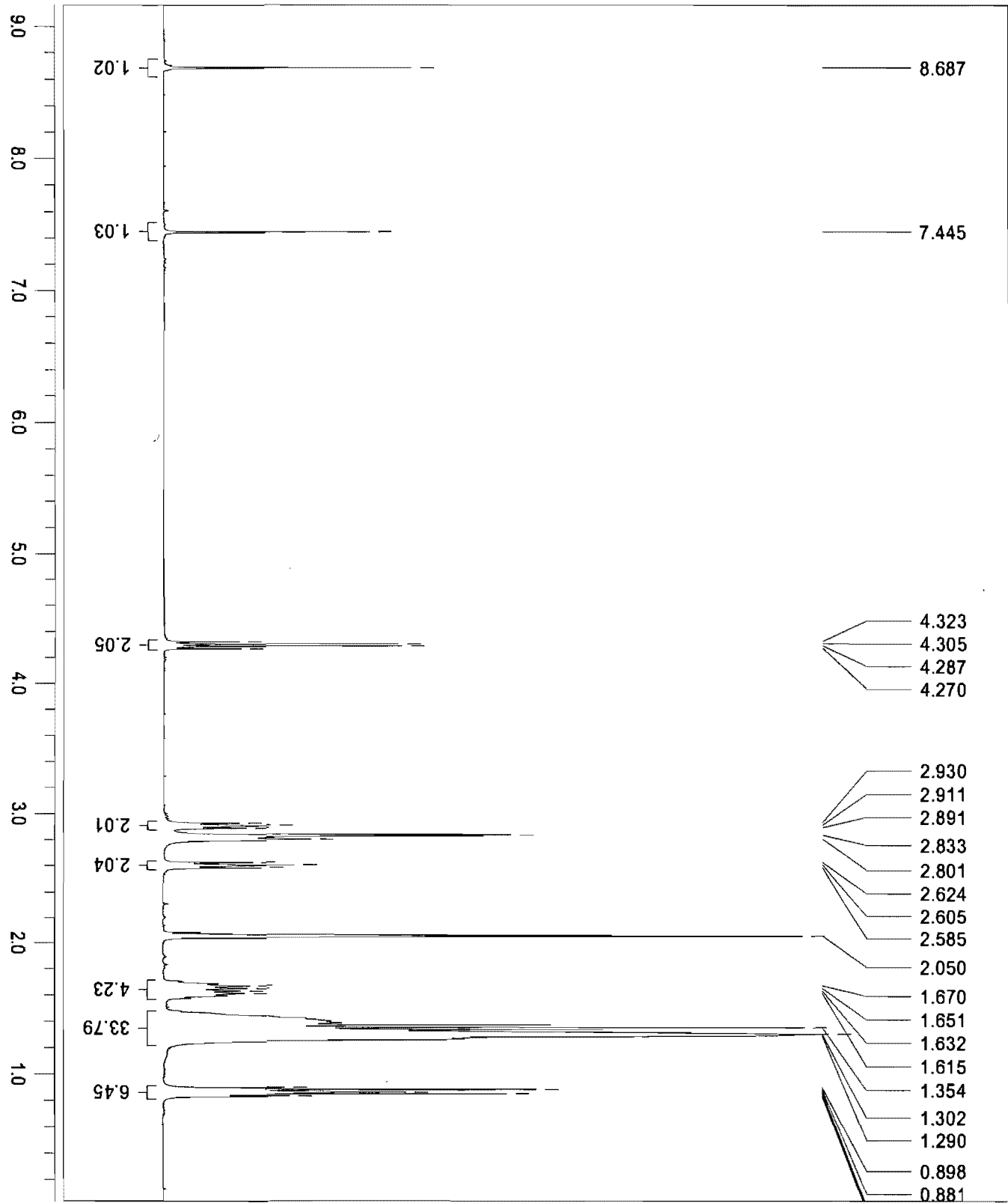
Figure 2.1-7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3.

Figure 2.1-8. ¹H-NMR spectrum of 4.



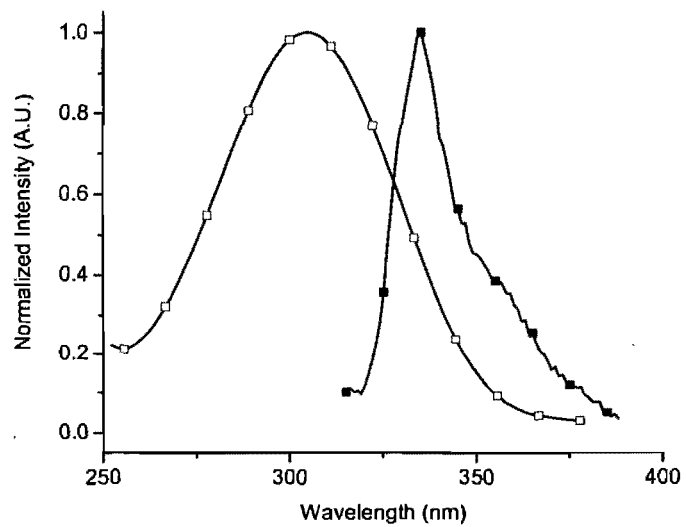


Figure 2.1-9. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **1** in acetonitrile.

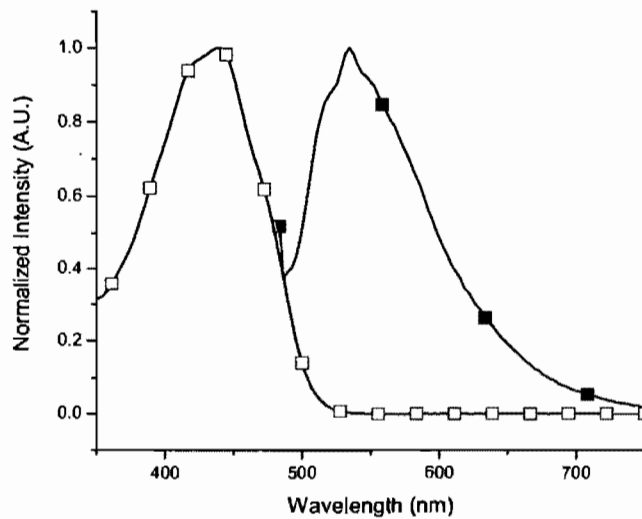


Figure 2.1-10. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **3** in acetonitrile.

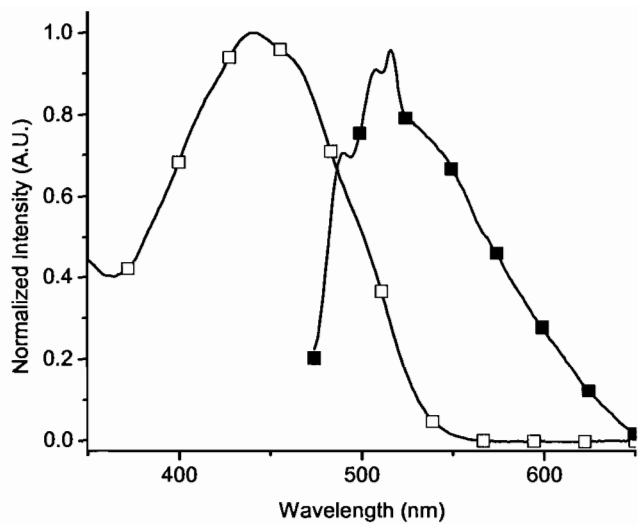


Figure 2.1-11. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **4** in acetonitrile.

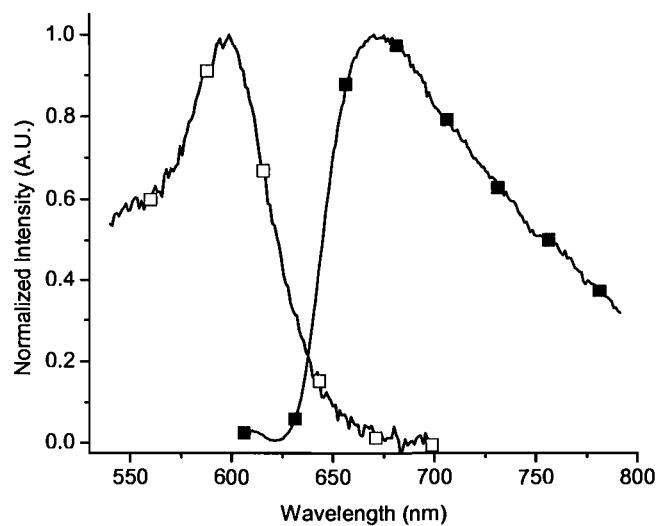


Figure 2.1-12. Normalized absorption (open squares) and emission (closed squares) spectra of **P3** in acetonitrile.

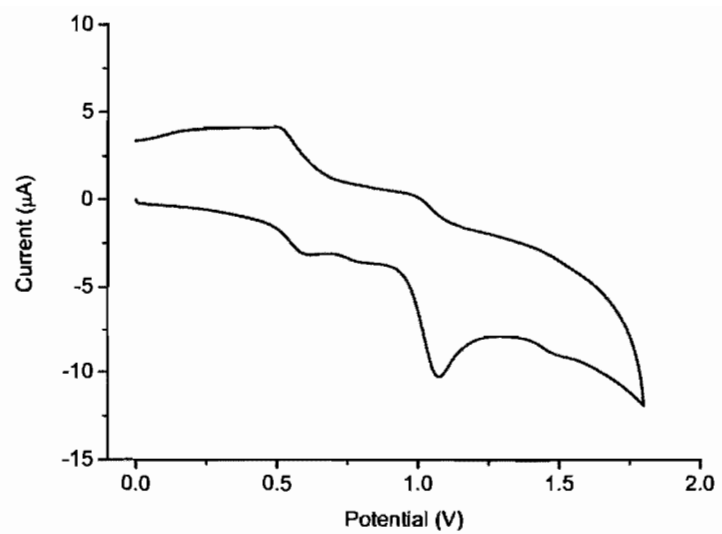


Figure 2.1-13. Cyclic voltammogram of 1 in anhydrous and deaerated dichloromethane.

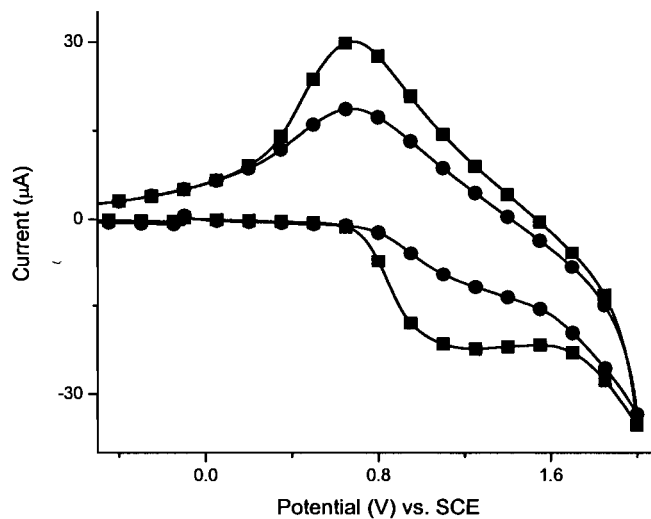


Figure 2.1-14. Typical cyclic voltammogram of the oxidatively coupled products of **P3** (closed circles) and **P4** (closed squares) recorded on ITO plates in anhydrous dichloromethane with Bu_4NPF_6 supporting electrolyte against Ag/AgCl electrode at 100 mV/sec values are reported against SCE.

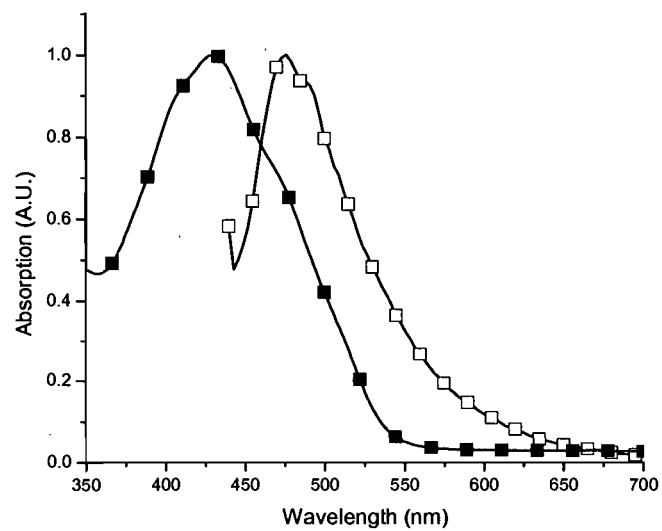


Figure 2.1-15. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of **3** measured in anhydrous toluene.

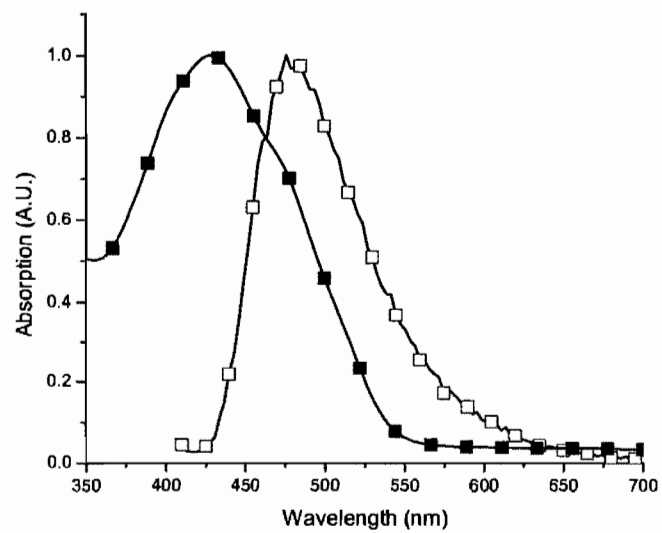


Figure 2.1-16. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of **3** measured in anhydrous dichloromethane.

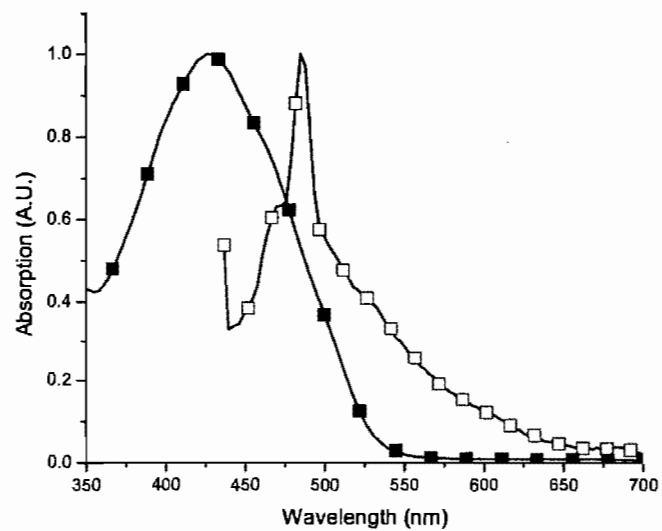


Figure 2.1-17. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of **3** measured in anhydrous toluene.

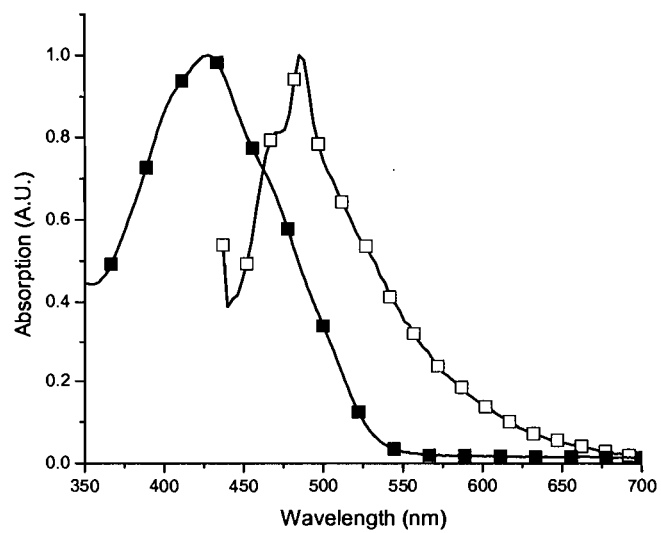


Figure 2.1-18. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of **3** measured in anhydrous *n*-dibutyl ether.

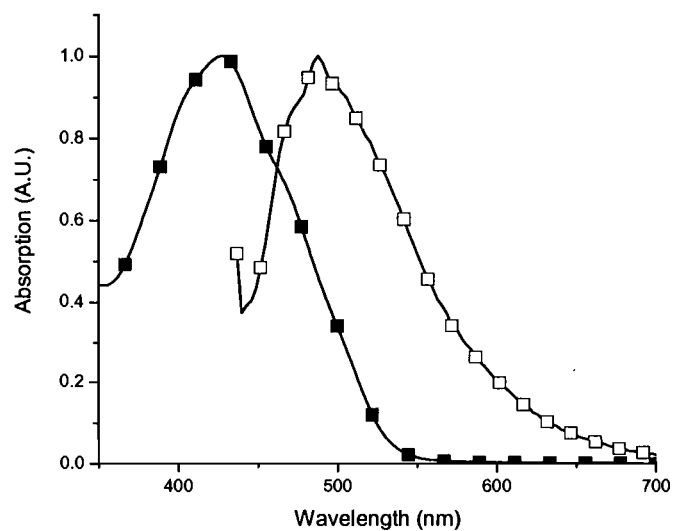


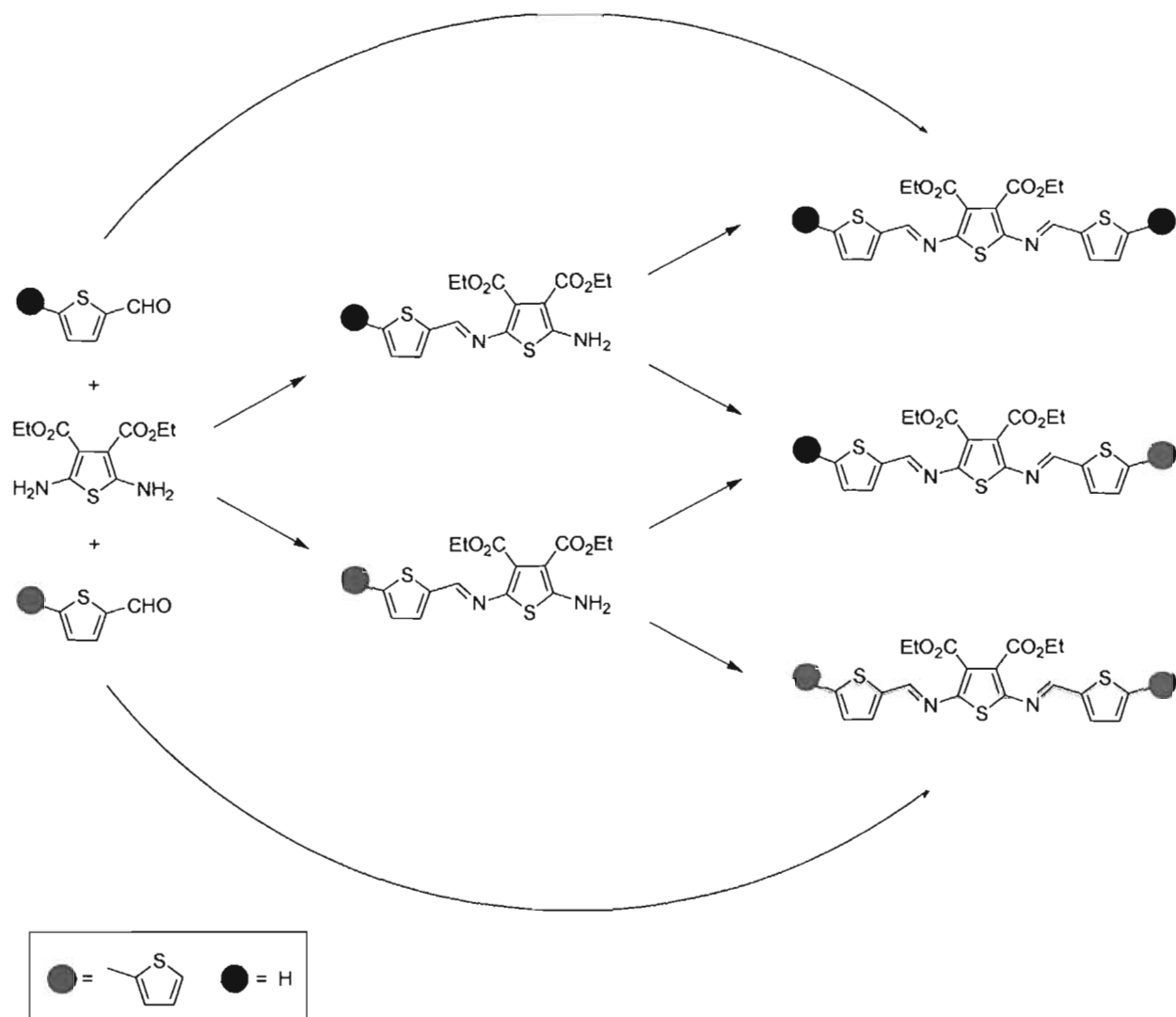
Figure 2.1-19. Absorption (closed squares) and emission (open squares) of **3** measured in anhydrous ethyl acetate.

2.2 Photophysical, Crystallographic, and Electrochemical Characterization of Symmetric and Unsymmetric Self-Assembled Conjugated Thiopheno Azomethines

*Sergio Andrés Pérez Guarín, Marie Bourgeaux, Stéphane Dufresne, and W.G. Skene**

Cet article a été publié dans: *Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72, (7), pp 2631–2643.

Graphic Abstract



RÉSUMÉ

Des nouveaux azométhines conjugués possédant seulement des unités thiophènes ont été présentés. Les composés hautement conjugués sont synthétisés par une simple condensation d'un diamino thiophène stable avec des unités thiophène carboxaldéhyde complémentaires. Ces unités thiophène contenant de l'azote montrent une réactivité variable qui mène ainsi à un contrôle dans l'addition d'autres unités thiophène. Par la réactivité variable, il a été possible de réaliser, via une réaction à un seul pot, la synthèse de composés conjugués symétrique et non-symétrique variant le nombre d'unités thiophène ajoutées. Ceci a été possible par un choix judicieux de solvant et un contrôle soigné de la stoechiométrie. Le lien covalent résultant est résistant à la réduction et à l'hydrolyse. L'isomère E est thermodynamiquement favorisé pour tous les azométhines synthétisés, ceci est confirmé par les données cristallographiques. Ceci démontre aussi que les unités thiophènes et les liens azométhine sont hautement planaires et linéaires. La fluorescence et la phosphorescence des unités thiophènes mesurées montrent des valeurs similaires à ses analogues carbonés couramment utilisés dans des dispositifs d'affichage, mais ils ont l'avantage d'avoir très peu de formation d'états triplet et des petits band-gaps de l'ordre de 1.9 eV. Par des techniques de temps de vie à température variable, les mesures spectroscopiques ont révélé que les thiophènes azométhinés ne peuplent pas leur état triplet par conversion intersystème. La dissipation d'énergie se fait plutôt par des voies non-radiatives comme la conversion interne. La formation quasi-réversible des cations radicalaires des unités thiophènes a été trouvée. Ces composés vont par la suite se coupler pour donner des composés hautement conjugués qui montrent à la fois des formations de cations radicalaires réversibles.

ABSTRACT:

Novel conjugated azomethines consisting uniquely of thiophene units are presented. The highly conjugated compounds were synthesized by simple condensation of a stable diamino thiophene (2) with its complementary thiophene aldehydes. These interesting nitrogen containing thiophene units exhibit variable reactivity leading to controlled aldehyde addition. Owing to the different amino reactivities, a one-pot synthesis of unsymmetric and symmetric conjugated azomethines with varying number of thiophene units was possible by judicious choice of solvent and careful control of reagent stoichiometry. The resulting covalent conjugated connections are both reductively and hydrolytically resistant. The thermodynamically stable *E* isomer only is formed uniquely for all the azomethines synthesized, as confirmed by crystallographic studies. These also demonstrate that the azomethine bonds and the thiophene units are highly planar and linear. The fluorescence and phosphorescence of the thiopheno azomethines measured are similar to thiophene analogues currently used in functional devices, but with the advantage of low triplet formation and band-gaps as low as 1.9 eV. The time-resolved and steady-state temperature dependent photophysics reveals that the thiopheno azomethines do not populate extensively their triplet manifold by intersystem crossing. Rather, their excited state energy is dissipated predominately by nonradiative internal conversion. Quasi-reversible electrochemical radical cation formation of the thiophene units was found. These compounds further undergo electrochemically induced oxidative cross-coupling, resulting in conjugated products that also exhibit reversible radical cation formation.

KEYWORDS: diamino thiophene, azomethine, fluorescence, internal conversion, triplet state, conjugated materials, and cyclic voltammetry.

2.2.1 Introduction

Applications of conjugated materials such as organic light emitting diodes and molecular wires are highly sought after in technological applications due to their optical, emitting, and conducting properties.¹ Conjugated materials with these properties can be used in flexible light displays or low power consumption products,² including field effect transistors.³ Because of these potential applications, great effort has focused on the synthesis of these and other new compounds with enhanced properties.⁴ Even though research endeavors have concentrated on synthetic optimization, synthesis of conjugated materials is unfortunately not a simple process.^{5,6} Conventional synthetic methods require challenging and tedious purifications to isolate the desired conjugated materials.⁶ Therefore, simple, high-yielding synthetic protocols for the preparation of unsymmetrical modules with tunable physical properties are quite rare.

Azomethines (-N=C-) are highly attractive alternatives to currently used conjugated materials. This is due in part to their isoelectronic character relative to their carbon analogues.⁷ They are further advantageous because of their simple synthesis without the use of stringent reaction conditions or metal catalysts. They are easily purified, unlike their carbon analogues, and also exhibit high chemical and reductive resistance.^{8,9} The limited number of stable diamino monomer precursors has unfortunately hindered the development of functional materials incorporating azomethines. Moreover, inadequate electrical/conductive properties, poor solubility, undesired oxidative decomposition, and irreversible radical cation formation are problematic with current azomethines and their diamino precursors, which further preclude their use as functional materials.¹⁰ The 3,4-diethyl ester 2,5-diaminothiophene (**2**) is a propitious precursor for novel conjugated azomethines.¹¹ In addition to consisting of a thiophene moiety,

which is highly desired because of its low oxidation potential, **2** also exhibits a high stability. This is in contrast to its unsubstituted analogue that cannot be isolated and spontaneously decomposes under ambient conditions. Since thiophenes have gained a wide importance because of their spectroscopic and electrochemical properties, azomethines derived from them would therefore possess ideal properties and be suitable for functional materials.^{8,12,13}

The potential advantages of azomethine-based materials concomitant with our previous success with such compounds¹⁴ have prompted us to develop simple synthetic routes to such materials containing only thiophene units. The main objective is to examine the physical properties, among which are the singlet and triplet states and the fate of the excited states of these new compounds. These are of particular interest given the limited number of photophysical studies involving azomethines and their thiophene derivatives. The present report describes the synthesis and characterization of unprecedented thiopheno azomethines derived from **2**. Owing to different reactivities of the amino groups between **2** and the monoazomethine products, factors such as stoichiometry and judicious choice of solvent are examined for selective product formation. A one-pot modular synthesis of symmetric and unsymmetric self-assembled conjugated azomethines consisting of up to five thiophenes is investigated. The resulting photophysical, electrochemical, and band-gap properties, in addition to crystallographic data of these unique and highly conjugated thiopheno azomethines are also presented.

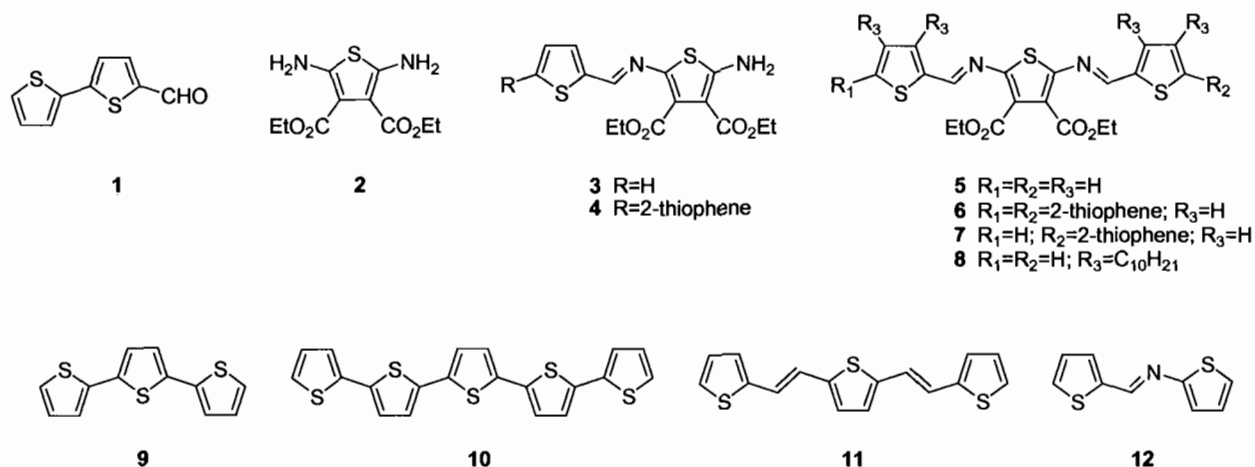


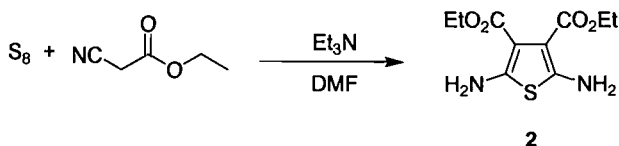
Figure 2.2-1. Azomethines examined and some representative nitrogen free derivatives.

2.2.2 Results and Discussion

2.2.2.1 Modular Synthesis

We originally sought out to synthesize **5** by a simple self-assembling approach using the stable diamino thiophene **2** because azomethines of this type have not yet been investigated. Additionally, we wanted to illustrate the stability of **2** owing to its electron withdrawing ester groups and to demonstrate its usefulness as a precursor for new conjugated functional materials. It was anticipated that the physical properties of the resulting azomethine would mimic those of known carbon analogues such as **9** and **11**. The thiopheno azomethines were also anticipated to exhibit better properties than their homologous azomethines making them useful for functional materials.

The key diamino thiophene (**2**) precursor required for the condensation with the thiophene aldehydes was synthesized according to a modified Gewald's reaction (Scheme 2.2-1).^{11,26} This compound is particularly interesting because its electron withdrawing esters reduce the amine's reactivity. The additional effect of the ester groups is the increased stability of **2** such that it can be obtained as a solid and can be handled without any special inert requirements. Conversely, its unsubstituted analogue cannot be isolated and it spontaneously decomposes once exposed to ambient conditions. The deactivating esters also decrease the amine nucleophilicity making its condensation with an aldehyde more difficult. Such is the reason for failed coupling reactions to afford any significant amount of the bisazomethines **5-7** under standard azeotrope distillation in anhydrous solvents such as toluene, THF, or with other typical mild dehydration methods. These mild conditions provide only the monoazomethines **3** or **4** regardless of the reaction conditions and the number of aldehyde equivalents used. Highly polar solvents such as DMF and high reaction temperatures are required to displace the equilibrium as to favor the second condensation and to afford the bisazomethines **5 - 8**. The azomethine bond of **3** and **4** has a strong electron withdrawing character that exerts a combined effect with the ester withdrawing groups to further deactivate the primary amine. Stringent conditions are consequently required to activate the amine and to allow the second condensation to proceed for bisazomethine formation. Thus, a method for selective product formation is possible because of the inherent different amine reactivity, which can be exploited by using different solvents and stoichiometry.



Scheme 2.2-1. General synthetic scheme leading to diamino thiophene **2**.

Such a selective product formation was tested with various solvents and with different aldehyde stoichiometries. Alcohol solvents were preferred because of their ability to be made readily anhydrous and their high volatility allowing for easy product isolation, unlike DMF and DMSO. Moreover, such properties displace the equilibrium to favor azomethine formation. With ethanol, **3** and **4** were quantitatively formed by either refluxing with one equivalent of the corresponding aldehyde with **2** or with an excess of aldehyde at room temperature. Only a small amount of the bisazomethine (< 1 %) was observed when refluxing for more than one week with an excess of the corresponding aldehyde. The monoazomethines were quantitatively obtained in high purity upon removal of the solvent when using one equivalent of aldehyde. Interestingly, the resulting product crystallizes as large block-like crystals by simple removal of the solvent after the reaction is completed. The crystals obtained are of high quality and are suitable for X-ray analysis without additional recrystallization efforts. The simple crystallization of the compounds indicates the high degree of crystallinity of these thiophene azomethines.²⁵

Unlike with ethanol, the double condensation to afford the bisazomethines **5** or **6** was possible with either isopropanol (IPA) or *n*-butanol (BuOH) along with two equivalents of the corresponding aldehyde. The polarity differences and higher boiling points of these two solvents are sufficiently different from ethanol as to overcome the decreased amino reactivity of the monoazomethine. The double condensation to afford the bisazomethine is also possible in the absence of solvent. Pure bisazomethines were quantitatively obtained without purification by heating two equivalents of the corresponding aldehyde at 50° C for 15 minutes without any solvent.

The reactivity differences of the amino group in the monoazomethine and that of **2** were further examined for selective product formation by judicious choice of solvent and reagent stoichiometry. The relative reactivities of **1** and 2-thiophene carboxaldehyde (2TC) towards **2** were first examined by reacting varying amounts of the aldehydes in different solvents and by examining the product distribution. A statistical product distribution consisting of monoazomethine, bisazomethine, and starting reagents is expected with one equivalent of aldehyde in the absence of any product control. The resulting product distribution in Table 2.2-1 confirms that both aldehydes exhibit the same reactivity, since the product distribution parallels that of the aldehyde reagent ratios. The results further demonstrate that the condensation of **2** with an aldehyde forms quantitatively the monoazomethine before it undergoes the second condensation to afford to bisazomethine. Bisazomethine formation is only possible when IPA is used as the solvent. Formation of the bisazomethines was also possible with BuOH by further adding one aldehyde equivalent to the reaction medium followed by heating. The exclusive monoazomethine formation observed in the various solvents is a result of the amine reactivity differences between **2** and its corresponding monoazomethines. Such reactivity differences could be exploited to provide selective product formation in a step-wise/one-pot fashion by controlling parameters such as stoichiometry or solvent choice. Exclusive product formation of either the monoazomethines or the bisazomethines could ultimately be modulated via these parameters according to Scheme 2.2-2.

Table 2.2-1. Product distribution obtained with various solvents and aldehyde stoichiometries.

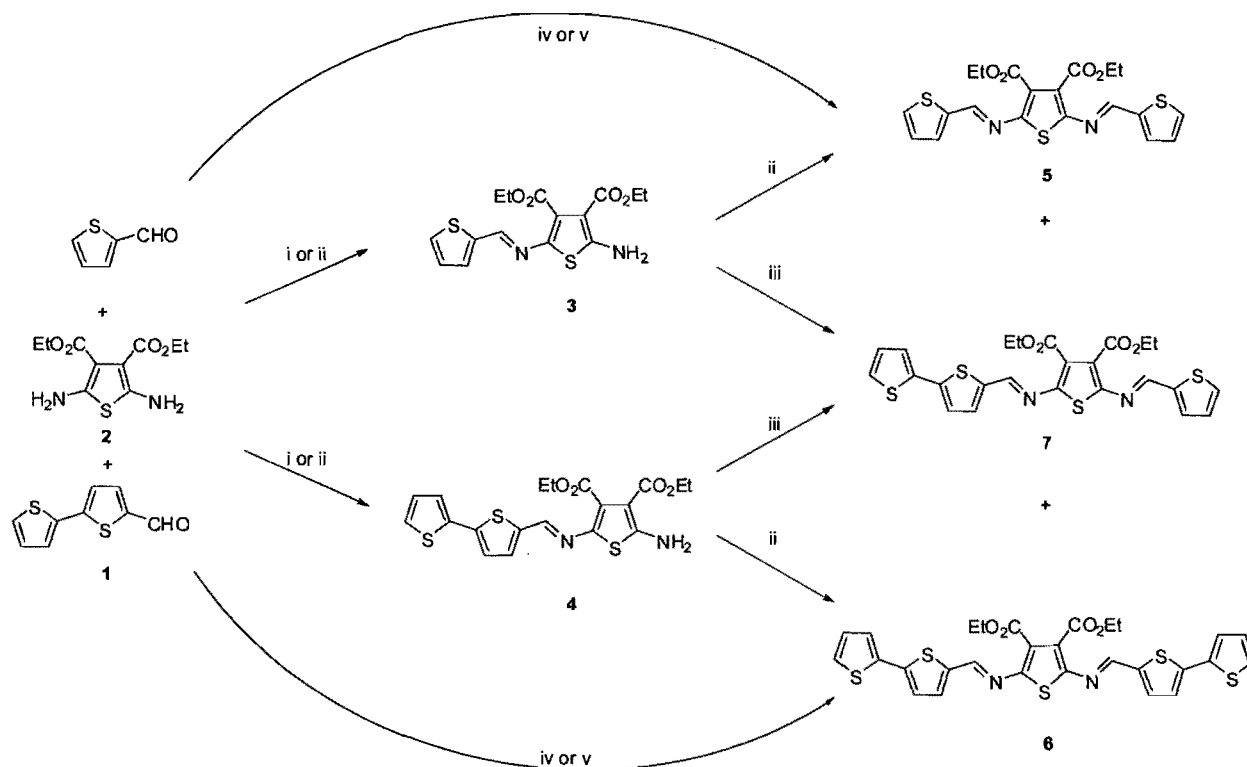
Reagent ratio 1/2TC ^b	Solvent	% Product Distribution ^a				
		3	4	5	6	7
2/2	ethanol	52	48	-	-	-
1/1		52	48	-	-	-
0.7/0.3		24	76	-	-	-
0.3/0.7		73	27	-	-	-
2/2	isopropanol	35	40	10	7	8
1/1		35	33	11	10	11
0.3/0.7		71	17	7	3	2
0.7/0.3		16	75	5	3	1
2/0		-	83	-	17	-
0/2		79	-	21	-	-
2/2	<i>n</i> -butanol	43	56	< 1	< 1	-
1/1		52	48	-	-	-
0.3/0.7		29	71	-	-	-
0.7/0.3		68	32	-	-	-
2/0		-	100	-	-	-
0/2		100	-	-	-	-
2/2	DMSO	49	51	-	-	-
1/1		50	50	-	-	-
0.3/0.7		22	78	-	-	-
0.7/0.3		68	32	-	-	-
2/2	neat ^c	19	20	20	21	20
1/1		30	35	15	17	3

2/0 ^d	-	36	-	64	-
0/2 ^d	46	-	54	-	-

^a Amounts determined by HPLC after reacting at 70°C for 24 hours. ^b Number of equivalents of 1 and 2-thiophene carboxaldehyde (2TC) relative to **2**. ^c Reaction done in the absent of solvent and heating to 50°C for 10 minutes with a catalytic amount of trifluoroacetic acid. ^d Bisazomethines are quantitatively formed upon heating the neat mixture for an additional 5 minutes at 60 °C.

To verify whether such a one-pot selective product formation was possible, we examined the use of different solvents in a sequential order along with various aldehyde amounts. The monoazomethine **3** was used as a benchmark because it could be quantitatively obtained from **2**^{11,13,27} in ethanol with a stoichiometric amount of 2TC. Moreover, it has a characteristic ¹H-NMR spectrum that lends itself to easy monitoring the reaction progress via the large upfield shift of the imine proton as seen in Figure 2.2-2. Upon complete formation of **3** in ethanol, the solvent was removed whereupon the purity and its quantitative formation were verified by NMR. Isopropanol was then added along with one equivalent of the corresponding aldehyde to afford either the symmetric (**5** or **6**) or the unsymmetric (**7**) bisazomethine upon heating. The same two-step/one-pot procedure also afforded **6** and **7** from **4** with the corresponding aldehydes. The symmetric bisazomethines were also formed from **2** with two aldehyde equivalents in isopropanol with heating. Since the corresponding monoazomethine is exclusively formed regardless of the solvent used, we exploited this for the one-pot synthesis of **7** in IPA. The use of one equivalent of aldehyde in IPA afforded exclusively either the monoazomethine **3** or **4**, depending on the aldehyde selected. One equivalent of the other corresponding aldehyde was then added directly to the reaction mixture to afford the unsymmetric bisazomethine with heating. Therefore, selective formation of either symmetric or unsymmetric conjugated

compounds ranging from 1 - 5 thiophene units can be had exclusively in a one-pot method according to Scheme 2.2-2.



Scheme 2.2-2. Modular synthesis of symmetric and unsymmetric conjugated thiophene compounds via solvent and stoichiometry control in the presence of trifluoroacetic acid catalyst: i) Refluxing ethanol with either one equivalent or an excess of aldehyde, ii) *n*-butanol or isopropanol with one equivalent of aldehyde at 60 °C, iii) *n*-butanol or isopropanol with one equivalent of the corresponding aldehyde at 60 °C, iv) *n*-butanol or isopropanol with two equivalents of aldehyde at 60 °C, and v) two equivalents of aldehyde heating at 50 °C without solvent.

All compounds were easily identified by their characteristic imine peak by ¹H-NMR in the range of 8.2 to 8.8 ppm as seen in Figure 2.2-2. Interestingly, only one imine singlet was

observed for all the azomethines studied implying the exclusive formation of one isomer. Only in the case of **7** were two imine peaks detected because it possesses two non-equivalent imines. Absolute assignment to either the *E* or the *Z* isomer for the products is however not possible by NMR and can only be had by X-ray crystal structure analysis (*vide infra*).

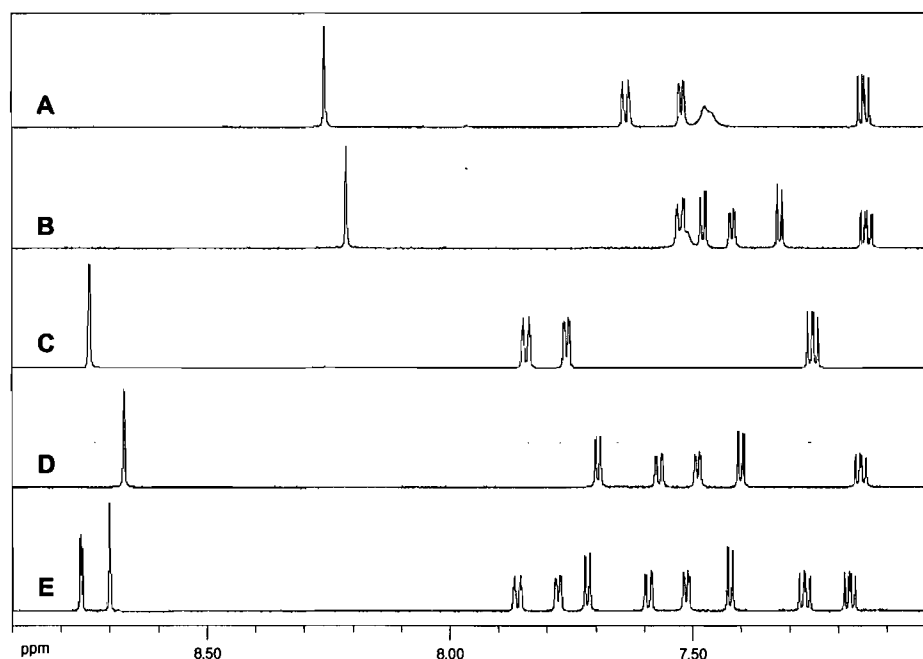


Figure 2.2-2. ^1H -NMR spectra of thiopheno azomethines in deuterated acetone: A=**3**, B=**4**, C=**5**, D=**6**, and E=**7**.

It is generally understood that azomethine formation is reversible, and as a result, the products can be easily hydrolyzed. Owing to the high degree of conjugation exhibited by **3-8** because of the azomethine bond, these compounds are expected to be relatively stable, and such is the case. This is supported by the lack of noticeable product decomposition under prolonged ambient humid conditions that would otherwise hydrolyze other azomethines. The azomethine stability

is also evidenced by the lack of reaction with common reducing reagents such as NaBH_3CN , NaBH_4 , high pressure H_2/Pd , and even DIBAL, using standard protocols.¹⁴ No apparent reduction of the azomethine bond was observed after refluxing in the presence of DIBAL for 16 hours. Furthermore, the thiopheno azomethines have a high degree of resistance to oxidative decomposition unlike their carbon analogues.²⁸ The stability of the thiopheno azomethines is further evidenced through their resistance to photodecomposition and photoisomerization with intense laser irradiation at 355 nm. The condensation between **2** and aromatic aldehydes therefore leads to strong self-assembled bonds that can be considered as molecular “snaps”. The bond can be snapped together with mild dehydration and can only be unsnapped with harsh conditions such as refluxing in concentrated sulfuric acid. Similarly to the azomethine robustness, **2** is also resistant evidenced by the lack of observed acid catalyzed transesterification of the thiopheno esters, which otherwise occurs with other esters under the experimental protocols employed.

2.2.2.2 Spectroscopic Properties

The absorption spectra show the degree of conjugation of the adducts, resulting from the azomethine bond and they are comparable to their nitrogen free derivatives. The linear trend observed for the reciprocal number of atoms along the conjugated framework versus the absorption shift shown in Figure 2.2-3, supports the conjugated nature of the azomethine bond. There is a resulting increase in stabilization with each additional thiophene ring, consistent with a planar and rigid π -conjugation. The absorption and emission spectra provide information relating to the energy differences between the excited and ground states for the thiophene azomethines.²⁹ The energy gap (ΔE) reported in Table 2.2-2 for the azomethines is lower than

for some representative analogues 9-11. This is a result of the energy levels undergoing a pronounced stabilization from the heteroconjugated bond and the electron withdrawing ester groups. The latter perturb the LUMO level, which affect the spectroscopic and electrochemical properties. The fluorescence spectra also show a bathochromic shift that correlates with the enhanced degree of conjugation because of the increased stabilization that occurs with increasing the number of thiophenes. This also increased stabilization. The lack of structured emission observed in the fluorescence spectra suggests there is no defined order in the singlet excited and ground states and is consistent with other oligothiophenes.

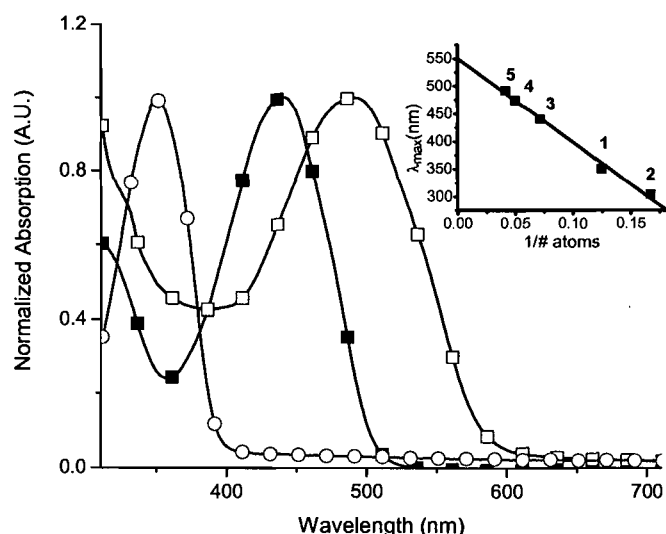


Figure 2.2-3. Normalized ground state absorption spectra of 1 (open circles), 4 (closed squares), and 7 (open squares) measured in anhydrous acetonitrile. Inset: shift in absorbance maxima vs. the number of atoms in the conjugated framework for compounds 1-5.

Table 2.2-2. Photophysical data of thiopheno azomethines and some nitrogen free derivatives measured in anhydrous acetonitrile.

Compound	λ_{abs} (nm) ^a	ϵ_{max} (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm) ^b	ΔE (eV) ^c	E_{g} (eV) ^d	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{e}}$ (10 ⁻²)	τ_{fl} (ns) ^f	k_{r} (10 ⁻⁶ s ⁻¹) ^g	k_{nr} (10 ⁻⁸ s ⁻¹) ^h	λ_{phos} (nm) ⁱ	τ_{ph} (ms) ^j	E_{T} (eV) ^k
1	350	21 850	425	3.2	3.1	2.3	0.9	26	11	441	4.5	2.8
2	305	9 500	335	3.7	3.0	3.8	13.5	2.8	0.7	521	11.3	2.4
3	400	19 000	480	2.9	2.6	0.29	14.0	0.2	0.7	691	6.4	1.8
4	466	25 500	541	2.5	2.3	0.06	6.2	0.1	1.6	700	6.2	1.8
5	440	27 300	534	2.6	2.3	0.28	13.2	0.2	0.8	703	6.3	1.8
6	492	31 700	592	2.2	1.9	0.42	5.8	0.7	1.7	709	6.5	1.7
7	470	30 300	581	2.2	2.1	0.38	7.2	0.5	1.4	705	4.7	1.8
8	440	27 100	529	2.6	2.3	0.40	3.1	0.2	4.9	703	5.9	1.8
9 ^l	351	24 200	405	3.1	3.2	9.0	0.2	450	46	653	0.06	1.9
10 ^l	413	42 700	479	2.7	2.4	33	0.9	367	7.4	720	0.02	1.7
11 ^m	423	30 000	445	2.5	2.8	-	-	-	-	-	-	-

^a Absorption, ^b Fluorescence. ^c Absolute HOMO-LUMO difference. ^d Spectroscopic band-gap. ^e Fluorescence quantum yield relative to bithiophene.¹⁹ ^f Fluorescence lifetime. ^g Radiative rate constant $k_{\text{r}} = \Phi_{\text{fl}}/\tau_{\text{fl}}$. ^h Non-radiative rate constant $k_{\text{nr}} = k_{\text{r}}(1-\Phi_{\text{fl}})/\Phi_{\text{fl}}$. ⁱ Phosphorescence maximum at 77 K in a 1:4 methanol / ethanol matrix. ^j Phosphorescence lifetimes measured at λ_{max} . ^k Triplet energy. ^l Literature values.^{15,16,19,30} ^m Literature values.⁵⁶

Accurate band-gap energies can be obtained from the absorption onset because little difference between the absorbances in solution and in thin films was observed. Thin films are known to increase the planarity of twisted molecules leading to increased conjugation concomitant with an absorption bathochromic shift. The absence of spectroscopic shift supports the crystallographic data (*vide infra*) that the thiopheno azomethines are linear and planar both in solution and in thin films. These structural effects contribute to the high delocalization and to the high degree of conjugation exhibited by the azomethines. This is further supported by the observed band-gap narrowing that occurs with increasing the number of thiophenes in the compounds examined. The resulting effect is band-gaps that are lower than their nitrogen free derivatives, as seen in Table 2.2-2.

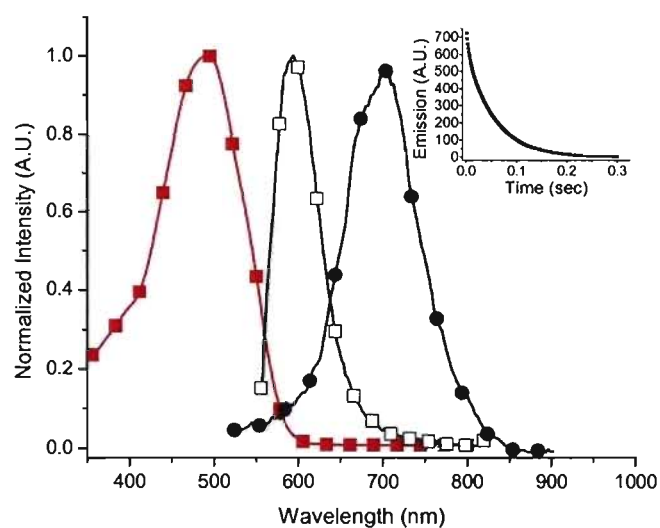


Figure 2.2-4. Spectroscopic properties of **6**. Normalized absorption (closed squares) and fluorescence (open squares) recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed circles) recorded at 77 K in a 1:4 methanol / ethanol glass matrix. The emission spectra were recorded with $\lambda_{\text{ex}} = 492$ nm. Inset: The phosphorescence lifetime measured at 700 nm with $\lambda_{\text{ex}} = 492$ nm.

The excited state properties of the unique thiopheno azomethines were determined by steady-state and time-resolved fluorescence. The measured fluorescence lifetimes are consistent with a unimolecular deactivation process. Since low fluorescence quantum yields were measured (Table 2.2-2) along with low radiative rate decay constants (k_f) for all the compounds relative to bithiophene, the excited state deactivation modes must occur by nonradiative channels such as internal conversion (IC) or intersystem crossing (ISC) to the triplet state. The latter results in efficient triplet manifold population that subsequently undergoes energy dissipation by either phosphorescence or nonradiative intersystem crossing. The singlet to triplet manifold shift is consistent with other thiophenes as a result of the sulfur atom that induces spin orbit coupling by the heavy atom effect.^{15,17,18} The manifold shift was further expected to be enhanced by the azomethine nitrogen because it can potentially contribute to the heavy atom effect. The spin orbital coupling to populate the triplet manifold is supported by the phosphorescence measurements at 77 K, which show a bathochromic emission relative to the fluorescence emission (Figure 2.2-4). The phosphorescence quantum yields ca. 0.1 can be measured for all the thiopheno azomethines at this low temperature. Triplet energies can also be obtained by this spectroscopic method, which are comparable to those of terthiophene.^{30,31} Additional evidence for the triplet nature is derived from its direct visualization by ns-laser flash photolysis. Weakly absorbing transients are observed at 280 and 370 nm for the monoazomethine and the bisazomethine, respectively, by laser flash photolysis, shown in Figure 2.2-5. The bathochromic shift of the bisazomethine transient relative to the monoazomethine is consistent with its higher degree of conjugation. The extent of the weak signal observed for the azomethine transients is evident when compared to the strongly absorbing xanthone triplet (Figure 2.2-5). The strong ground state bleaching is also clearly seen in the transient absorption spectra of the azomethines

and correlates well with ground state absorption spectra. The negative bleaching signal corresponds to a strong ground state absorption and hence a weak transient absorption at the wavelength studied. The observed transients are ascribed to the low-lying triplet since they are quenched by oxygen and they decay with first-order kinetics. Conversely, deactivation of a radical cation reactive intermediate would follow second order kinetics involving bimolecular radical cation coupling. A unimolecular decay was also observed in the phosphorescence measurements that showed lifetimes on the order of ms, similar to other low temperature reports.^{15,17,30} These lifetimes are two orders of magnitude longer than conventional thiophenes at room temperature owing to the lack of diffusion controlled processes at 77 K. Faster phosphorescent lifetimes are therefore expected at room temperature and these are further expected to be comparable to the lifetimes of other thiophenes.

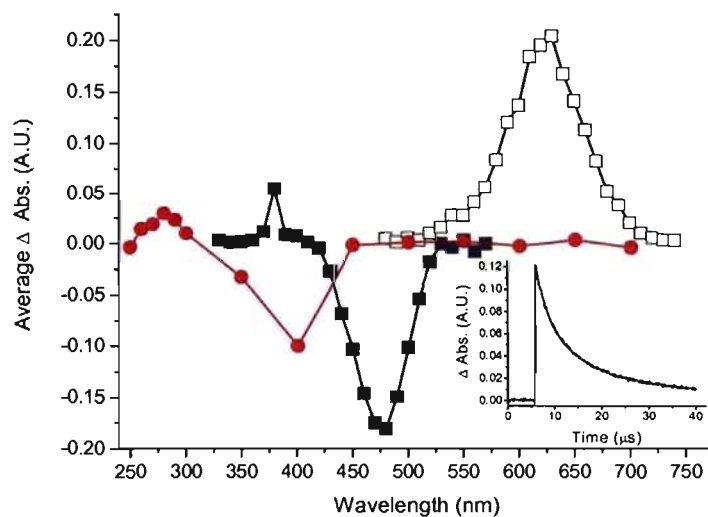


Figure 2.2-5. Transient absorption spectra of triplets measured in deaerated acetonitrile 100 μ s after the laser pulse at 355 nm: xanthone (open squares), **3** (closed circles), and **5** (closed squares). The spectra were recorded under the exact conditions using optically matched samples at the laser excitation wavelength. Inset: Decay of xanthone triplet measured at 625 nm.

Even though a triplet intermediate was detected by laser flash photolysis, it cannot be quantified because of its extremely weak signal. The weak signal for the triplet thiopheno azomethines is unexpected since these compounds are highly conjugated and should therefore exhibit strong triplet extinction coefficients (ϵ_T), such as $\epsilon_T = 13\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ for bithiophene for example.^{17,32} Both the quantum yield of triplet formation and ϵ_T contribute to the signal intensity in laser flash photolysis. Owing to their high degree of conjugation, the thiopheno azomethines should possess a large ϵ_T . Therefore, the observed weak signal can occur only from

a low yield of triplet formation. The yield can be calculated by measuring the change in transient signal of the azomethine ($\Delta\text{Abs.}$) with laser power versus that of xanthone, according to Equation 2.2-1. Assuming a triplet extinction coefficient similar to bithiophene, an upper limit of 5 % for the triplet quantum yield is calculated by this method. Even though the low value is in agreement with the phosphorescence quantum yields, it is however surprising since thiophenes are known to have high triplet quantum yields, ~ 0.9 .¹⁵ To validate our results, we measured the Φ_T for bithiophene by the widely accepted method of relative actinometry with 1-methylnaphthalene.^{20,33} Our measured value of 0.30 is in agreement with other studies³⁴ and differs from the previously measured values by photoacoustic calorimetry.¹⁸ The discrepancy between these values can be in part due to the photoacoustic method, whose accuracy relies heavily on triplet lifetime being shorter than the detector's response time. This notwithstanding, the low yield of triplet formation implies the major pathway for deactivation of the thiopheno azomethines occurs by internal conversion according to the following energy conservation equation: $\Phi_f + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} \approx 1$. Therefore, the contribution from nonradiative emission by internal conversion for the thiopheno azomethines must be higher than oligothiophenes. Evidence for the IC deactivation mode is derived from the relative fluorescence at 77 K that is 260 times greater than that at room temperature (Figure 2.2-6). All modes of excited state deactivation involving bond rotation are suppressed at this low temperature leading to a dramatic fluorescence quantum yield increase. Since the fluorescence quantum yields at 77 K are determined by comparing the extremely weak fluorescence signal at room temperature relative to the intense signal at 77 K under the same experimental conditions, precise calculations of Φ_f are difficult. This notwithstanding, an estimate of the low temperature fluorescence quantum yield ~ 0.80 for all the azomethines was found. Even though the predominate deactivation mode is by IC, approximately 20 % of energy dissipation is unaccounted and must therefore occur by

ISC to the triplet. Nonradiative energy dissipation by *E/Z* photoisomerization of the azomethine bond is an alternate deactivation mode.³⁵ No photoisomers were however found for any of the compounds after irradiation for 12 hours at 350 nm. Given the lack of significant signal by laser flash photolysis that would otherwise be highly visible, the imine bond must therefore be a good triplet deactivator leading to rapid and efficient intramolecular quenching of this excited state. Such is the case for acylhydrazides which contain an imine type linkage.³⁶

$$\phi_{\text{azomethine}} = \frac{\epsilon_{\text{azomethine}}}{\epsilon_{\text{xanthone}}} \cdot \frac{\Delta\text{Abs}_{\text{xanthone}}}{\Delta\text{Abs}_{\text{azomethine}}} \cdot \phi_{\text{xanthone}}$$

Equation 2.2-1. Equation used to determine the azomethine triplet quantum yield ($\phi_{\text{azomethine}}$) relative to the triplet quantum yield of xanthone (ϕ_{xanthone}), the triplet extinction coefficients (ϵ), and the change in maximum signal intensity with laser power (ΔAbs).

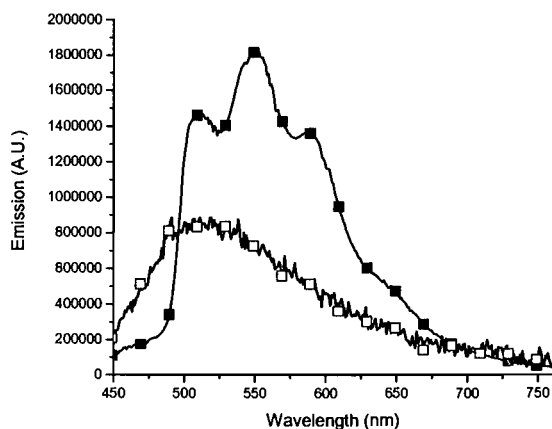


Figure 2.2-6. Fluorescence of **7** in 1:4 methanol/ethanol mixture at 77 K (closed squares) and room temperature (open squares; magnified 200 times).

The energy levels, and hence the band-gap and the absorption properties, can be further modified by acid doping to give conductive like properties to the azomethines. Methanesulfonic acid is a suitable p-dopant that protonates the azomethine and extends the degree of conjugation. A ca. 100 nm bathochromic shift for 5-7 occurs upon acid protonation. The increased stabilization from the nitrogen protonation results in a localized charge on the nitrogen. The remarkable visible color change denotes an increased delocalization and an additional band-gap stabilization of approximately 0.4 eV. Successive acid addition results uniquely in the protonated species given the presence of one isobestic point as seen in Figure 2.2-7. The addition of triethylamine neutralizes the cationic species and regenerates the neutral bisazomethine. Cycling between the protonated and the neutral forms via the successive addition of acid and base results in reversible color change with little degradation of the sample. Resistance to repetitive acid/base protonation/deprotonation further supports the persistence nature of the conjugated azomethine bond.

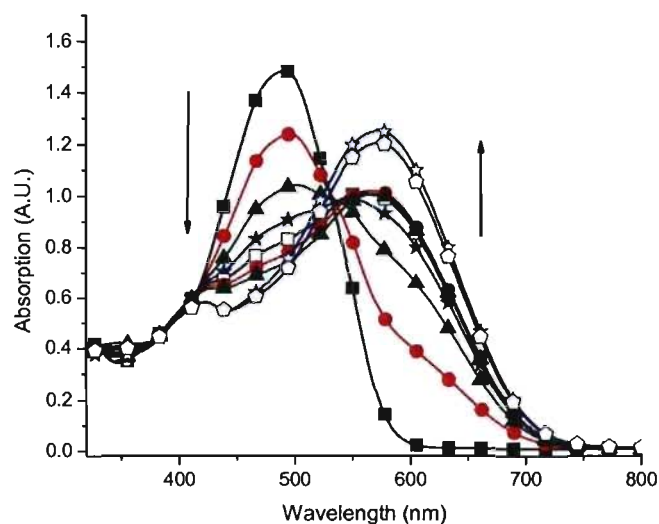


Figure 2.2-7. Absorption spectra change of **6** upon protonation with methanesulfonic acid in anhydrous acetonitrile. Mole percentage of acid added: 0 (full squares), 20 (full circles), 40 (full triangles), 60 (full stars), 80 (open squares), 100 (open circles), 120 (open triangles), 140 (open stars), 160 (open pentagons).

2.2.2.3 Cyclic Voltammetry

Thiophenes are readily oxidized by two step-wise one-electron oxidative processes, which can be observed in cyclic voltammetry. The first oxidation generates a radical cation that can cross-couple, providing unsubstituted α -positions are available. Continuous oxidation subsequently affords higher ordered oligomers by a radical-like coupling mechanism and ultimately the formation of polymers by successive oxidation. At higher potentials, a second oxidation affording the dication is possible. The thiopheno azomethines studied are of no exception. Two consecutive one-electron oxidations corresponding to the radical cation followed by the dication were observed for **5-8** (Table 2.2-3). Additionally, **2-4** undergo two one-electron oxidations of

the amine group. For all the azomethines studied, it is noteworthy that the first oxidation forms a quasi-reversible radical cation as seen in Figure 2.2-8. This is in stark contrast to other azomethines such as **12** that undergo irreversible oxidation regardless of the experimental conditions owing to their extreme reactivity. This behavior ultimately limits their usefulness as functional materials.^{8,37,38,39} In fact, previous azomethine examples are so reactive they undergo both monomer and polymer oxidative decomposition. The persistent thiopheno azomethine radical cations imply a high degree of stability of the reactive intermediate, unlike other azomethine radical cations.

Table 2.2-3. Electrochemical data of thiopheno azomethines, their polymers, and nitrogen free derivatives.^a

Compound	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)	ΔE_{pa} (V)
1	1.02	1.24	0.22
2	0.04	0.4	0.36
3	0.91	1.37	0.46
4	0.83	1.07	0.24
5	1.16 (0.91) ^b	1.53	0.37
6	1.02 (1.06) ^b	1.37	0.35
7	0.99 (1.17) ^b	1.25	0.26
8	1.17 (1.05) ^b	1.51	0.34
9^c	0.95	1.9	0.95
10^f	0.82	1.12	0.30
11^c	0.88 (0.95) ^{b,c}	1.14	0.26
12^c	1.60 (2.09) ^{b,d}	1.88	0.28

^a First and second oxidation potentials corresponding to the radical cation and the dication, respectively. In anhydrous and deaerated dichloromethane with Bu_4NPF_6 as the supporting electrolyte. Values are reported against SCE with ferrocene (0.59 V) as an internal standard.²³ ^b Values in parentheses refer to the oxidation potentials of oxidatively coupled materials deposited on the ITO electrode. ^c Literature values.⁴³ ^d Literature values.³⁷ ^e Literature values.⁵⁷ ^f Literature values.⁵⁸

Since previous azomethine electrochemical studies involved only homologous aryl units, such as **11** and **12**, they not only exhibited irreversible oxidation,^{37,39,40} they also exhibited extremely

high oxidation potentials. The thiophene containing azomethines are advantageous because they possess lower oxidation potentials and they are comparable to other thiophenes. This is due in part to the two ester withdrawing groups while the strong donating capacity of the amine group influences the oxidation potentials. This is obvious for **3** and **4** whose oxidation potentials are similar to the bisazomethines even though the latter have a higher degree of conjugation. The low oxidation potentials observed for the monoazomethines are a result of the stabilizing influence of the amino donating group, which decreases the HOMO energy level. The combined influence of the amino donating ability concomitant with the high degree of conjugation of the azomethines cause a significant lowering of the oxidation potentials. The monoazomethine oxidation potentials are highly perturbed by the amino group such that they are lower than their thiophene and bithiophene analogues, whose oxidation potentials are 2.07 and 1.05 V, respectively.⁴¹

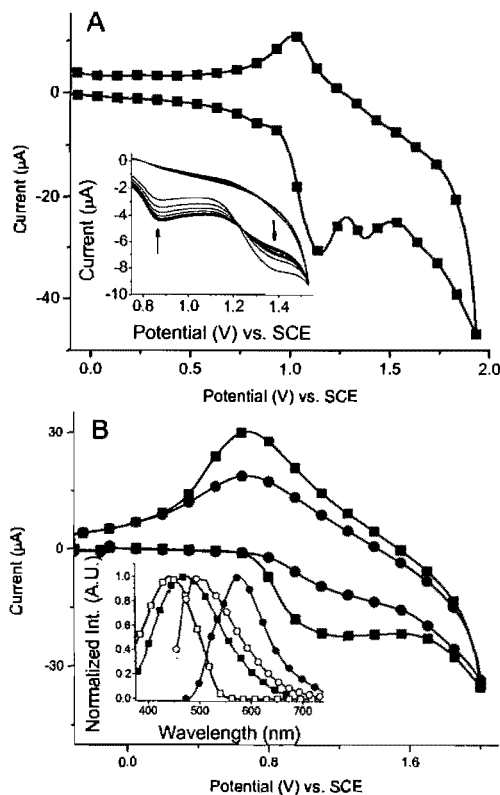


Figure 2.2-8. A) Typical cyclic voltammogram of **6** recorded in anhydrous dichloromethane with Et_4NPF_6 supporting electrolyte against Ag/AgCl electrode at 100 mV/sec and referenced against SCE. Inset: Repeated cyclic oxidation of **6** between 0 and 1.4 V with the product deposited on the Pt working electrode. B) Cyclic voltammogram of **P5** (closed circles) and **P8** (closed squares) deposited on ITO electrode after continued oxidative cross-coupling of **5** and **8**, respectively, recorded in deaerated dichloromethane under the same conditions as in A. Inset: Normalized spectra of **8** (open symbols) in deaerated acetonitrile and **P8** (closed symbols) on ITO electrode; absorption (squares) and emission (circles). The emission spectra were recorded with $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$.

The ionization potential (IP), corresponding to the HOMO energy level, can be calculated from the oxidation onset according to $IP = E_{\text{onset}}^{\text{ox}}(\text{SCE}) + 4.4$. The $E_{\text{onset}}(\text{SCE})$ is the oxidation potential onset in volts versus the SCE electrode to which a 0.39 V correction factor is applied. Similarly, the electron affinity (EA), corresponding to the LUMO energy level, can normally be calculated from the reduction onset ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) according to $EA = E_{\text{onset}}^{\text{red}}(\text{SCE}) + 4.4$. Owing to the lack of observed reduction under our experimental conditions, which further supports the azomethine robustness, the electron affinity can be calculated alternatively from the spectroscopic band-gap and from the ionization potential according to $EA = IP - E_g$. These data provide an accurate representation of the HOMO-LUMO energy levels and the band-gaps, which are schematically depicted in Figure 2.2-9. The stabilizing effect of the amino donating group on the HOMO is apparent in this figure. Furthermore, the effect of the number of thiophene groups and the conjugation degree upon reducing the band-gap is also apparent. The spectroscopic band-gaps demonstrate that values as low as 1.9 eV are possible with the thiopheno azomethines. This is different from their analogues whose band-gap lower limit is considerable higher at 2.4 eV.

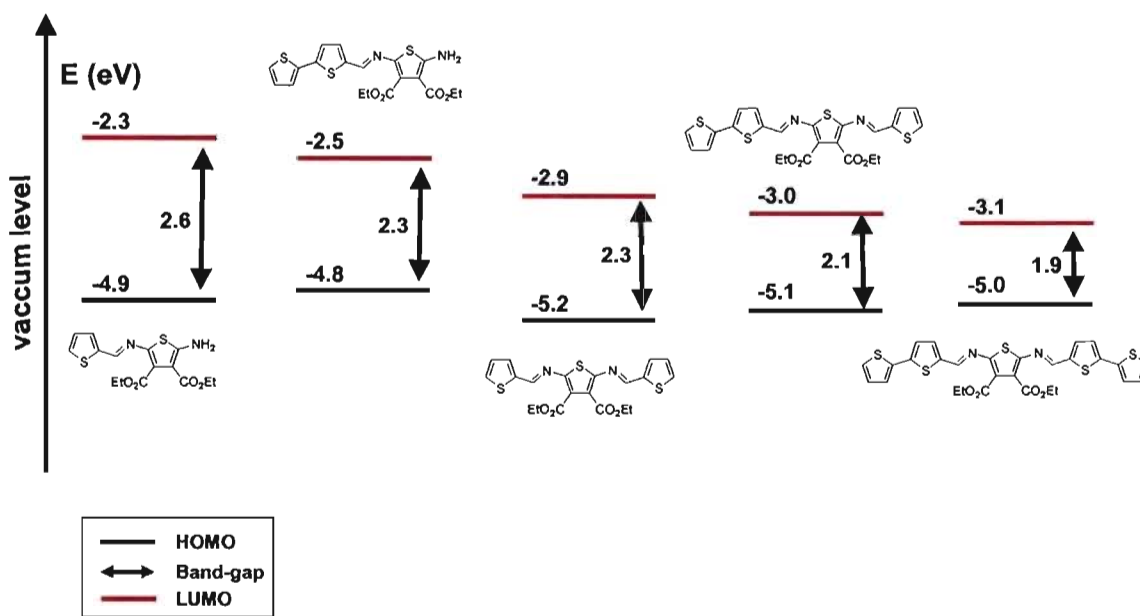


Figure 2.2-9. Schematic representation of the relative band-gaps and energy levels influenced by the number of thiophene groups.

2.2.2.4 Electrochemical Oxidative Coupling

Even though the thiopheno azomethine radical cation formation is quasi-reversible, it is however sufficiently reactive to undergo electrochemically induced oxidative cross-coupling (EIC). EIC of **5-8** was possible either by repetitive oxidative cycling between 0 and 1 400 mV or by applying a potential greater than the corresponding radical cation for a period of 10 minutes. The resulting products were deposited as dark colored films on the working electrode.^{42,43} The oxidative coupling results in an increase in the oxidation peak of the deposited material on the electrode concomitant with a decrease of the first oxidation peak of the monomer (inset Figure 2.2-8). The increase in anodic peak potential for the deposited film relative to the monomer is attributed to the non-conductiveness of the deposited layer as a result

of the ion diffusion rate determining step. This is well established for the electropolymerization of semi-conductors and is consistent with other thiophenes.⁴⁴ The amount of product deposited is the same for **5-8** and corresponds to a charge of ca. 10^{-3} Coulombs obtained by washing the resulting layer with copious amounts of acetonitrile and dichloromethane followed by measuring the redox potential of the insoluble product in monomer-free electrolyte.⁴⁵ The resulting redox properties of the cross-coupled products are reported in Table 2.2-3.

Owing to previous studies that showed the radical cation azomethine intermediates are particularly reactive, their electrochemically induced oxidative coupling was expected to result in limited extension of their conjugation because of α - β and β - β coupling defects.⁴⁶ The EIC of **8** was investigated since its β positions do not allow for such defects and it would promote exclusively conjugated products via α - α coupling. The bathochromic shifts found for both the fluorescence and absorption spectra (inset Figure 2.2-8) suggest a product with a greater degree of conjugation relative to the monomer is formed. This can only occur by α - α coupling. Product coupling was further confirmed by large-scale oxidative electrochemical oxidative cross-coupling of **5** in which sufficient material was obtained for conventional molecular weight characterization by GPC. The average molecular weight calculated corresponds to a product with 9 thiophene units. This represents a lower limit for the molecular weight of the coupled products and implies that the molecular weight of the bulk insoluble material is likely much higher. Further evidence for the increased conjugation of the coupled product is derived from the spectroscopic band-gap of the electrochemically produced product that is 0.5 eV lower than the corresponding monomer. Furthermore, both the absorption and fluorescence spectra undergo pronounced bathochromic shifts relative to the monomer (inset Figure 2.2-8) because of increased conjugation. The similarity between the spectroscopic and the redox properties of the

products derived from **5** and **8** confirms the coupling occurs exclusively via the α position and results in an increased degree of conjugation. This is further supported by the broad reversible oxidation potentials that are indicative of a distribution of oxidation states associated with oligomers and polymers. The resulting coupled products exhibit similar oxidations to their nitrogen free derivatives and they can be reversibly oxidized at low potentials such that the azomethines can be p-doped with standard chemical dopants. This is in stark contrast to other conjugated azomethines that undergo complete irreversible radical cation formation regardless of the experimental conditions and scan rates. This irreversible behavior has limited the usefulness of other azomethines as functional materials.³⁷ The low oxidation potential concomitant with the reversible radical cation formation illustrate the suitability of thiophene azomethines as functional p-dopable materials.

2.2.2.5 X-ray Crystallography

Like their carbon analogues, two geometry isomers (*E* and *Z*) are possible with azomethines. Since the azomethine has only one proton that does not couple, both *E* and *Z* isomers are expected to provide only a singlet in ¹H-NMR in the region of 8.5 ppm (Figure 2.2-2). Differentiation between these two is not readily possible by 1D and 2D NMR unlike their carbon analogues. Absolute assignment of the azomethine to the *E* isomer can however be derived from the crystallographic data (Figure 2.2-10). Formation of the thermodynamically stable *E* isomer is assumed for all the azomethines given the presence of only one imine peak in all the ¹H-NMR spectra. This was confirmed by repeated crystallizations of **4**, **5**, and **7**, which consistently gave the same crystal structure and the *E* isomer. The crystals used for X-ray analyses were subsequently dissolved in deuterated acetone. The resulting NMR spectra showed the identical imine chemical shift as the original reaction mixture, confirming that the *E* isomer is uniquely formed.

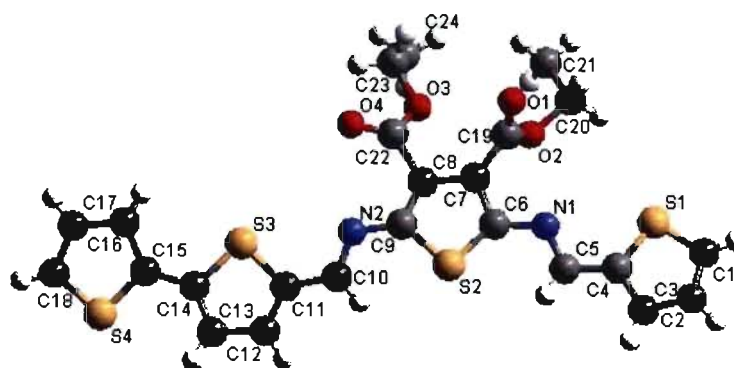


Figure 2.2-10A. Schematic representation of the crystal structure 7 showing the atomic labels.

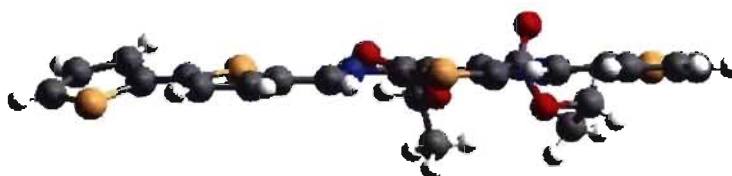


Figure 2.2-9B. Schematic representation of crystal structure 7 seen along the axis parallel to the thiophene units.

In addition to absolute assignment of the geometric isomer, the isolated crystal structure illustrated in Figure 2.2-10, shows the heteroatom units are orientated in an anti-parallel arrangement. This is predominately a result of the intramolecular hydrogen bonding of the donor-acceptor pairs between the central sulfur (S₂) and the imine hydrogens (H₅ and H₁₀). The anti-parallel orientation is similar to bithiophene and other higher ordered oligothiophenes. Moreover, the planar configuration between the thiophene units and the azomethine is visible, in which the mean planes of the terminal thiophenes are twisted 2.6° and 8.0° from the azomethine plane. This represents among the first few examples of reduced twisting of the azomethine mean

planes.²⁵ This is in contrast to homoaryl aromatic rings that are normally twisted between 45° and 65° from the mean planes of azomethines to which they are directly bound.^{14,47,48} This arrangement prevents any steric hindrance between the imine hydrogen and that of the aryl ortho hydrogen,^{14,47} which would lead to an orthogonal biphenyl-type conformation.⁴⁹ The observed planarity disruption for such compounds limits their conjugation⁵⁰ and subsequently limits their usefulness as functional materials. The crystallographic data show the azomethine bond distances are shorter than its nitrogen free derivative,^{51,52} while the aryl-aryl distance remains unchanged.⁵³ The enhanced planarity observed for the studied azomethines is further responsible for the increased conjugation and ensuing narrow band-gaps and potentially results in ideal conductive when doped.^{14,54} The high degree of planarity and linearity further results in an extremely tight packing arrangement in the crystal structure that is further enhanced by intermolecular hydrogen bonding between O₃...H₁₀ (Figure 2.2-11A) and O₁...H₂₀, π -stacking (Figure 2.2-11B) between S₃ and S₄ with their corresponding sulfurs in adjacent molecules, and C-H- π interactions between H₁₆ and H₁₇ with the π -system of S₃ and S₄. The resulting combined strong interactions result in a three dimensional herringbone-like network.^{24,55}

Table 2.2-4. Representative bond distances and mean plane angle for **7** and its nitrogen free analogue.

	Monothiophene^b	Bithiophene^c	Side A^d	11^a	Side B^d
Plane angle ^e	180°	170.1°	177.9°		180°
-C=X- ^e	1.343 Å	1.306 Å	1.300 Å		1.326 Å
-X-Aryl ^e	1.387 Å	1.372 Å	1.460 Å		1.440 Å
=CH-Aryl	1.423 Å	1.413 Å	1.452 Å		1.453 Å
Sulfur orientation ^g	Anti-parallel	Anti-parallel	Parallel		Anti-parallel

a From Zobel.51 *b* Refers to distances and angles from S₁ through S₂ in Figure 9A. *c* Refers to distances and angles from S₂ through S₄ in Figure 9A. *d* Refers to each side of the unsymmetric molecule. ^e X=N for **7** and C for **11**. ^f Refers to angles between the central and the terminal thiophene mean planes. *g* Sulfur orientation relative to the central thiophene.

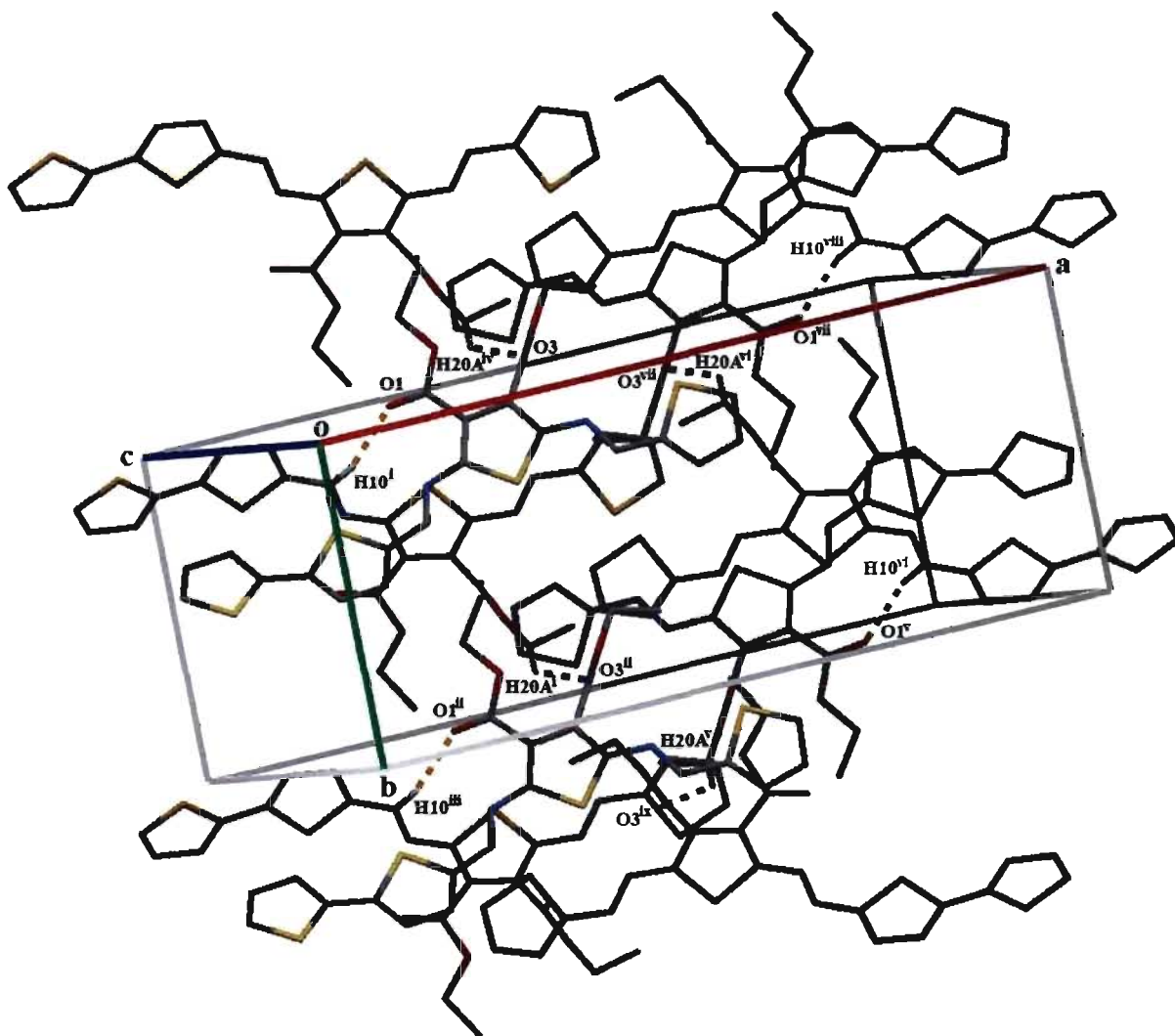


Figure 2.2-11A. Crystal packing arrangement of **7** illustrating the intermolecular hydrogen bonding between donor and acceptor pairs $O_3 \cdots H_{10}$ and $O_1 \cdots H_{20}$. (i $(x, 1/2-y, 1/2+z)$; ii $(x, 1+y, z)$; iii $(x, 3/2-y, 1/2+z)$; iv $(x, -1/2-y, 1/2+z)$; v $(1-x, 1-y, 1-z)$; vi $(1-x, 1/2+y, 1/2-z)$; vii $(1-x, -y, 1-z)$; viii $(1-x, -1/2+y, 1/2-z)$; ix $(1-x, 3/2+y, 3/2-y)$).

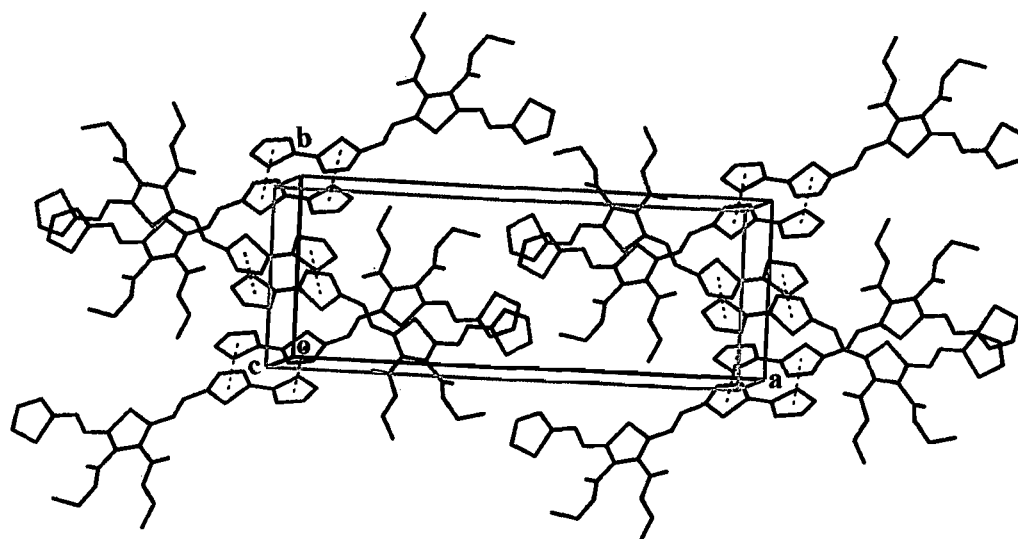


Figure 2.2-10B. Crystal packing arrangement of **7** illustrating the π -stacking interactions between adjacent bithiophenes.

2.2.3 Conclusion

The first example of a simple modular route for conjugated thiophene analogues was presented. This self-assembling approach leads to quantitative and selective addition of the thiophene units that can be controlled by either stoichiometry or solvents and allows for fine-tuneable physical properties of the end products. Through selective unsymmetric and symmetric conjugated compounds, materials with dial-in properties are accessible. Reversible type oxidation and moderately low potentials make these azomethines suitable for p-type doping applications while their linear and planar conformations impart a high degree of conjugation. Such attributes open a new realm of stable thiophene containing materials with property tailoring, like the importance of the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their nitrogen free derivatives.

Access to these synthetically simple compounds with variable properties will ultimately yield new materials suitable for functional devices with new operating properties. The inherently weak emission of the thiophene azomethines, low oxidation potential, and reversible radical cation formation potentially make these compounds suitable as PEDOT hole injection replacements in organic light emitting diodes.

2.2.4 Experimental Section

Synthesis

5-(Thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde (1). In a round bottom flask was added phosphorus oxychloride (1.83 g, 12 mmol) at 0 °C to DMF (15 mL). After 30 minutes, 2, 2'-bithiophene (500 mg, 3.0 mmol) was added and the solution was stirred at room temperature for 30 minutes. The temperature was raised to 50 °C and then held at this temperature until the reaction was completed. Diluted hydrochloric acid was added to the reaction mixture at 0 °C. The crude product was extracted with ethyl acetate after the mixture was warmed to room temperature. Purification by flash chromatography (SiO₂), with 20 % ethyl acetate and 80 % hexanes yielded the title product as a light brown powder (81 %). ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 9.93 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, *J* = 3.9 Hz), 7.60 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz), 7.52 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz), 7.43 (d, 1H, *J* = 3.9 Hz), 7.11 (t, 1H, *J* = 5.2 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 183.2, 146.5, 142.5, 138.5, 136.2, 129.0, 127.9, 126.8, 125.1. HR-MS calculated for C₉H₇OS₂ (MH⁺): 194.99328, found: 194.99274.

2,5-Diamino-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (2). The optimized procedure is based on similar reports.^{11,24,25} Sulfur (4.53 g, 0.14 mol) and triethylamine (7.09 mL, 0.05 mol) were stirred in DMF (15 mL) in a 250 mL three necked flask whereupon the solution turned red within 30 minutes of stirring at room temperature. Ethyl cyanoacetate (20.4 mL, 0.19 mol) diluted in DMF (5 mL) was subsequently added drop-wise over 30 minutes. The opaque solution was allowed to stir under ambient conditions for three days, after which the solvent was removed under vacuum, to yield a brown solid. The solid was loaded onto a silica column and eluted with 100 % hexanes gradient up to 35 % ethyl acetate. The procedure was repeated a second time to obtain the title compound (2.15 g, 9 %) as gold flaky crystals. M.p.: 155-156°C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 6.15 (s, 4H), 4.17 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 1.25 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 166.7, 151.3, 103.7, 61.0, 15.7. EI-MS: *m/z* 258.1 ([*M*]⁺, 80%), 212 ([*M*-C₂H₅O]⁺, 100%), Analytically calculated for C₁₀H₁₄O₄N₂S: C 46.50, H 5.46, N 10.85, O 24.74, S 12.41 found: C 45.89, H 5.10, N 10.47, S 12.01. HR-MS calculated for C₁₀H₁₄O₄N₂SNa (MNa⁺): 281.05665, found: 281.05649.

(*E*)-Diethyl 2-((thiophen-2-yl)methyleneamino)-5-aminothiophene-3, 4-dicarboxylate (3). To **2** (100 mg, 0.39 mmol) was added 2-thiophene carboxaldehyde (43 mg, 0.38 mmol) in ethanol followed by refluxing for two hours after the addition of a catalytic amount of trifluoroacetic acid (TFA). The solvent was removed and the product was isolated (126 mg, 94 %) as a yellow solid after purification by flash chromatography (SiO₂) with 40 % ethyl acetate and 60 % hexanes. M.p.: 114-116 °C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 8.26 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.48 (bs, 2H), 7.14 (dd, *J* = 5.2, 4.0 Hz, 1H), 4.33 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.20 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 165.0, 164.3, 161.1, 161.0, 146.1, 143.2, 132.9, 132.0,

130.5, 128.4, 101.9, 61.0, 60.0, 14.3, 14.1. HR-MS calculated for C₁₅H₁₇O₄N₂S₂ (MH⁺): 353.06242, found: 353.06251.

(E)-Diethyl 2-((5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)methyleneamino)-5-aminothiophene-3, 4-dicarboxylate (4). To **2** (30 mg, 0.12 mmol) was added **1** (40 mg, 0.21 mmol) in isopropanol. The solution was then refluxed for five hours after the addition of a catalytic amount of trifluoroacetic acid (TFA). The solvent was removed and the product was isolated as a yellow solid (42 mg, 81 %) after purification by flash chromatography (SiO₂) with 40 % ethyl acetate and 60 % hexanes. M.p.: 125 °C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 8.20 (s, 1H), 7.50 (d, *J* = 5.1, 1H), 7.46 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 3.9, 1H), 7.30 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 5.1, 3.9 Hz, 1H), 4.35 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.21 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H) ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 165.5, 164.1, 161.8, 146.6, 141.6, 141.1, 137.0, 134.3, 132.6, 130.2, 129.6, 127.7, 126.2, 125.8, 101.0, 61.6, 60.4, 15.1, 15.0. EI-MS: *m/z* 434.9 ([M]⁺, 96 %). HR-MS calculated for C₁₉H₁₉N₂O₄S₃ (MH⁺): 435.05015, found: 435.05022.

(2E, 5E)-Diethyl 2,5-bis((thiophen-2-yl)methyleneamino)thiophene-3, 4-dicarboxylate (5). **2** (100 mg, 0.4 mmol) and 2-thiophene carboxaldehyde (198.8 mg, 1.8 mmol) were refluxed in anhydrous isopropanol (10 ml) in a 25 ml flask during which the solution turned orange then red in color within 5 hours of refluxing under nitrogen with a catalytic amount of TFA. The solution was then concentrated under vacuum to near dryness. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with hexanes / ethyl acetate (85% / 15% v/v) up to hexanes / ethyl acetate (75 % / 25 % v/v) to give the products as a red solid (65 mg, 36 %). M.p.: 125-126 °C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 8.75 (s, 2H), 7.85 (d, 2H, *J* = 5.2), 7.76 (d, 2H, *J* = 3.7), 7.26 (dd,

2H, $J = 5.2, 3.7$), 4.31 (q, 4H, $J = 7.2$), 1.36 (t, 6H, $J = 7.2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, acetone- d^6): $\delta = 163.0, 153.60, 149.2, 142.4, 135.1, 133.2, 128.9, 127.5, 61.2, 14.2$. HRMS calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_3$ (MH^+): 447.05015, found: 447.04921.

(2E, 5E)-Diethyl 2, 5-bis((5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)methyleneamino)thiophene-3, 4-dicarboxylate (6). To **2** (49 mg, 0.19 mmol) was added **1** (75 mg, 0.39 mmol) and the solution was then refluxed in isopropanol for 4 hours along with a catalytic amount of TFA. The product was isolated as a red powder (58 mg, 50 %) after column chromatography (SiO_2), eluted first with 50 % ethyl acetate and 50 % hexanes and then with 100 % acetone. M.p.: 130 ° – 132 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d^6): $\delta = 8.68$ (s, 2H), 7.70 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 7.57 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 3.6$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 7.16 (dd, 2H, $J = 5.2, 3.6$ Hz), 4.34 (q, 4H, $J = 6.9$ Hz), 1.39 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, acetone- d^6): $\delta = 162.9, 153.8, 149.1, 143.7, 140.2, 137.4, 136.3, 129.4, 128.2, 126.8, 126.7, 125.8, 61.5, 14.6$. EI-MS: m/z 610.9 ($[\text{M}]^+$, 100%). HR-MS calculated for (MH^+): Exact Mass: 611.0255, found: 611.0252.

(2E, 5E)-diethyl 2-((5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)methyleneamino)-5-((thiophen-2-yl)methyleneamino)thiophene-3, 4-dicarboxylate (7). This compound was synthesized either in a step-wise manner or by a one-pot approach. Step-wise formation was achieved from **2** (48 mg, 0.19 mmol) to which was added **1** (30 mg, 0.15 mmol) and the solution was refluxed with isopropanol for 12 hours along with a catalytic amount of TFA. The intermediate product was isolated as a yellow powder (50 mg, 77 %) after purification by flash column chromatography (SiO_2) with 40 % ethyl acetate and 60 % hexanes as solvent. To the isolated product, was added 2-thiophene carboxaldehyde (13 mg, 0.12 mmol) in isopropanol in addition to a catalytic amount of TFA. The reaction was refluxed for 12 hours. A red colored powder (37.5 mg, 63 %) was

isolated after flash column chromatography (SiO₂) eluted with hexanes up to hexanes / ethyl acetate (80 % / 20 % v/v). M.p.: 128°C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 8.74 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 5.2, 1H), 7.50 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 5.2, 3.9 Hz, 1H), 7.16 (dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz, 1H), 4.40-4.25 (m, 4H), 1.45-1.30 (m, 6H). ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 162.6, 153.1, 152.5, 148.8, 144.4, 144.3, 143.7, 142.1, 140.5, 136.4, 135.8, 134.7, 134.0, 132.8, 128.6, 128.5, 126.9, 125.7, 124.8, 60.8, 60.7, 13.7, 13.6. HR-MS calculated for C₂₄H₂₁N₂O₄S₄ (MH⁺): Exact Mass: 529.03787, found: 529.03676.

Alternatively, **2** (100 mg, 0.39 mmol) and 2-thiophene carboxaldehyde (36 mg, 0.32 mmol) were combined in ethanol along with a catalytic amount of TFA. After refluxing for 12 hours, a yellow powder was isolated after purification by flash chromatography (103 mg, 91 %). To the isolated product, **1** (147 mg, 0.76 mmol) was added in isopropanol along with a catalytic amount of TFA. A red colored powder (61 mg, 40 %) was isolated after flash column chromatography (SiO₂).

One-pot formation of the title compound was achieved by combining **2** (15 mg, 0.06 mmol) with 2-thiophene carboxaldehyde (6.5 mg, 0.06 mmol) followed by refluxing in ethanol for 12 hours in the presence of a catalytic amount of TFA. After removal of the solvent, isopropanol was added along with **1** (11.3 mg, 0.06 mmol) and a catalytic amount of TFA. The mixture was then refluxed for 12 hours and the title compound was quantitatively isolated as a red powder after flash chromatography (SiO₂).

The unsymmetric **7** was also prepared step-wise by the addition of **3** (126 mg, 0.4 mmol) to **1** (70 mg, 0.4 mmol) or by the addition of **4** (10 mg, 0.02 mmol) to thiophene carboxaldehyde (3 mg, 0.02 mmol). The general procedure is as follows: The aldehyde was dissolved in anhydrous toluene under nitrogen at 0 °C to which was subsequently added 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (5 equivalents) followed by the slow addition of titanium (IV) chloride (TiCl₄) in toluene [1M] (1 equivalent) over 30 minutes. The reaction was subsequently warmed to room temperature followed by the addition of the corresponding amine, which was dissolved in anhydrous toluene and then refluxed for 1 hour. Upon cooling to room temperature, the reaction was filtered through a plug of silica (SiO₂) and the title compound was isolated as a red color powder by C-18 reverse phase preparative HPLC with 70% acetonitrile 30% water as the mobile phase.

3,4-Didecyl-thiophene-2-carbaldehyde. To a solution of 3,4-didecyl-thiophene (188.5 mg, 0.51 mmol) and freshly distilled TMEDA (0.1 mL, 0.66 mmol) in anhydrous hexane (5 mL) under nitrogen, was added a solution of *n*-BuLi (2.18 M in hexanes) (0.25 mL, 0.55 mmol) drop-wise at room temperature. After refluxing for 1 hour, THF (3 mL) was added and the solution was cooled at -78°C, to which was added DMF (0.1 mL, 1.36 mmol) drop-wise. The reaction mixture was hydrolyzed with water (20 mL) after 1.5 hours at room temperature and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layers were dried over MgSO₄ and then concentrated. The crude product was loaded onto a 12+M Biotage column and eluted with hexanes / ethyl acetate up to (98 % / 2 % v/v) over 20 column volumes to afford the product as a colorless oil (61 mg, 30 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.01 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 2.87 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 2.53 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 1.60 (qt, 2H, *J* = 5.4Hz), 1.56 (qt, 2H, *J* = 5.4Hz), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 6H, *J* = 5.1Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 182.7, 151.6, 144.4,

138.2, 130.3, 31.9, 31.9, 29.8, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3; 28.3, 27.0, 22.7, 14.1.
HR-MS calculated for C₂₅H₄₅OS (MH⁺): 393.3185, found: 393.3177.

2,5-Bis-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (8). **2** (20 mg, 0.077 mmol) and **3**, 4-didecyl-thiophene-2-carbaldehyde (60 mg, 0.15 mmol) were refluxed in isopropanol with a catalytic amount of TFA. The mixture was concentrated after refluxing for 4 hours. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with ether / ethyl acetate (10 % / 90 % v/v) to afford the title compound as a red solid (49 mg, 65 %). M.p.: 46-48 °C. ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 8.69 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 4.29 (q, 4H, *J* = 7.2 Hz), 2.91 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz), 2.60 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz), 1.67 (qt, 4H, *J* = 7.6 Hz), 1.62 (qt, 4H, *J* = 7.6 Hz), 1.30 (bs, 62H), 0.88 (t, 6H, *J* = 7.6 Hz), 0.85 (t, 6H, *J* = 7.6 Hz). ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*⁶): δ = 164.6, 153.6, 151.1, 150.7, 145.9, 138.2, 128.9, 128.3, 62.6, 33.7, 33.7, 33.3, 31.7, 31.4, 30.1, 28.6, 24.3, 15.4. HR-MS calculated for C₆₀H₉₉O₄N₂S₃ (MH⁺): 1007.6761, found: 1007.6733.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council Canada, Canada Foundation for Innovation, Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies, and the Centre for Self-Assembled Chemical Structures. Appreciation is extended to Dr. M. Simard for assistance with the crystal structure analysis and to Prof. D. Zargarian for helpful suggestions. M.B. thanks the Université de Montréal for a graduate scholarship.

2.2.5 References

- (1) (a) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590. (b) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117. (c) Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem. Commun.* **2005**, 23-36.
- (2) (a) Rupprecht, L. *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*; Society of Plastics Engineers/Plastics Design Library: Brookfield, Conn., 1999. (b) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
- (3) Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Bao, Z. In *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Fichou, D., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 1999, pp 459-489.
- (4) Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4381-4382.
- (5) Lavastre, O.; Ilitchev, I. I.; Jegou, G.; Dixneuf, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5278-5279.
- (6) (a) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428. (b) Leclerc, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *17*, 2867-2873.
- (7) (a) Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M. G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3147-3156. (b) Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 878-887.
- (8) Thomas, O.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2676-2678.
- (9) (a) Kucybala, Z.; Pyszka, I.; Marciniak, B.; Hug, G. L.; Paczkowski, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1999**, 2147-2154. (b) Skopalová, J.; Lemr, K.; Kotoušek, M.; Ěáp, L.; Barták, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, *370*, 963-969.
- (10) (a) Suematsu, K.; Nakamura, K.; Takeda, J. *Colloid. Polym. Sci.* **1983**, *261*, 493-501. (b) Morgan, P. W.; Kwolek, S. L.; Pletcher, T. C. *Macromolecules* **1987**, *20*, 729-739.

- (11) Gewald, V. K.; Kleinert, M.; Thiele, B.; Hentschel, M. *J. Prakt. Chem.* **1972**, *314*, 303-314.
- (12) (a) Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1958-1966. (b) Kiriy, N.; Bocharova, V.; Kiriy, A.; Stamm, M.; Krebs, F. C.; Adler, H.-J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4765-4771.
- (13) Skene, W. G., WO 2005073265 (2005).
- (14) Skene, W. G.; Dufresne, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2949-2952.
- (15) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683-18695.
- (16) Seixas de Melo, J.; Elisei, F.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4428-4435.
- (17) Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Monkman, A. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1550-1556.
- (18) Seixas de Melo, J.; Silva, L. M.; Arnaut, L. G.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5427-5433.
- (19) Seixas de Melo, J.; Elisei, F.; Gartner, C.; Aloisi, G. G.; Becker, R. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6907-6911.
- (20) Scaiano, J. C. *CRC Handbook of Organic Photochemistry*; CRC Press: Boca Raton, 1989.
- (21) Carmichael, I.; Hug, G. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1-250.
- (22) (a) Andrews, L. J.; Deroulede, A.; Linschltz, H. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2304-2309. (b) Murphy, R. S.; Moorlag, C. P.; Green, W. H.; Bohne, C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *110*, 123-129.
- (23) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- (24) Skene, W. G. *Polym. Prepr.* **2004**, *45*, 252-253.
- (25) Skene, W. G.; Dufresne, S.; Trefz, T.; Simard, M. *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o2382-o2384.
- (26) Skene, W. G., PCT Int. Appl. (2005).

- (27) Skene, W. G.; Trefz, T. *PMSE Preprints* **2004**, *91*, 326-327.
- (28) Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- (29) Van Der Looy, J. F. A.; Thys, G. J. H.; Dieltiens, P. E. M.; De Schrijver, D.; Van Alsenoy, C.; Geise, H. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15069-15084.
- (30) Wasserberg, D.; Marsal, P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Beljonne, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4410-4415.
- (31) Wasserberg, D.; Dudek, S. P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *411*, 273-277.
- (32) Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier, F. *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 228-232.
- (33) Scaiano, J. C.; Lissi, E. A.; Stewart, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1539-1542.
- (34) (a) Scaiano, J. C.; Redmond, R. W.; Mehta, B.; Arnason, J. T. *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 655-659. (b) Reyftmann, J. P.; Kagan, J.; Santus, R.; Morliere, P. *Photochem. Photobiol.* **1985**, *41*, 1-7.
- (35) (a) Amati, M.; Bonini, C.; D'Auria, M.; Funicello, M.; Lelj, F.; Racioppi, R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7165-7179. (b) Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5910-5915.
- (36) (a) Lygaitis, R.; Grazulevicius, J.; Van, F. T.; Chevrot, C.; Jankauskas, V.; Jankunaite, D. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 67-72. (b) Getautisa, V.; Grazulevicius, J. V.; Daskeviciene, M.; Malinauskas, T.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V.; Tokarski, Z. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *180*, 23-27.
- (37) Diaz, F. R.; del Valle, M. A.; Brovelli, F.; Tagle, L. H.; Bernede, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1614-1621.
- (38) (a) Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180-1196. (b) Lund, H.; Hammerich, O. *Organic Electrochemistry*; 4th ed.; Marcel Dekker: New York, 2001. (c) Caballero, A.; Tárraga, A.; Velasco, M. D.; Molina, P. *Dalton Trans.* **2006**, 1390-1398. (d)

- Catanescu, O.; Grigoras, M.; Colotin, G.; Dobreanu, A.; Hurduc, N.; Simionescu, C. I. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 2213-2216. (e) Grigoras, M.; Catanescu, C. O.; Colotin, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2262-2266.
- (39) Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Polym. Adv. Tech.* **2002**, *13*, 765-770.
- (40) (a) Zotti, G.; Randi, A.; Destri, S.; Porzio, W.; Schiavon, G. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4550-4557. (b) Brovelli, F.; Rivas, B. L.; Bernede, J. C. *J. Chilean Chem. Soc.* **2005**, *50*, 597-602.
- (41) Diaz, A. F.; Martinez, A.; Kanazawa, K. K.; Salmon, M. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1981**, *130*, 181-187.
- (42) (a) Hansford, K. A.; Guarin, S. A. P.; Skene, W. G.; Lubell, W. D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7996-8000. (b) Haare, J. A. E. H. v.; Havinga, E. E.; Dongen, J. L. J. v.; Janssen, R. A. J.; Cornil, J.; Brédas, J.-L. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509-1522.
- (43) (a) Jérôme, C.; Maertens, C.; Mertens, M.; Jérôme, R.; Quattrocchi, C.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *Synth. Met.* **1996**, *83*, 103-109. (b) Jérôme, C.; Maertens, C.; Mertens, M.; Jérôme, R.; Quattrocchi, C.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 163-164.
- (44) (a) Sun, X. B.; Liu, Y. Q.; Chen, S. Y.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Ma, Y. Q.; Qi, T.; Zhang, H. J.; Xu, X. J.; Zhu, D. B. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917-925. (b) Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 804-809. (c) Henderson, P. T.; Collard, D. M. *Chem. Mater.* **1996**, *7*, 1879-1889.
- (45) Tourillon, G. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986; Vol. 1, pp 293-350.
- (46) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
- (47) Skene, W. G.; Dufresne, S. *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o1116-o1117.

- (48) (a) Kuder, J. E.; Gibson, H. W.; Wychick, D. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 875-879. (b) Manecke, G.; Wille, W. E.; Kossmehl, G. *Makromol. Chem.* **1972**, *160*, 111-126. (c) Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D. *Chem. Commun.* **1969**, 472-473.
- (49) Narasegowda, R. S.; Yathirajana, H. S.; Bolteb, M. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, o939-o940.
- (50) (a) Wan, C.-W.; Burghart, A.; Chen, J.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å.; Wolford, M. F.; Kim, T. G.; Topp, M. R.; Hochstrasser, R. M.; Burgess, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430-4441. (b) Jiao, G.-S.; Thoresen, L. H.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14668-14669.
- (51) (a) Ruban, G.; Zobel, D. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *B31*, 2632-2634. (b) Zobel, D.; Ruban, G. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *B34*, 1652-1657.
- (52) Blanchard, P.; Brisset, H.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401-2408.
- (53) Pelletier, M.; Brisse, F.; Cloutier, R.; Leclerc, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *C51*, 1394-1397.
- (54) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846-848.
- (55) Skene, W. G.; Trefz, T. *Polym. Prepr.* **2004**, *45*, 563-564.
- (56) (a) Frère, P.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J.-L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7254-7265. (b) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stievenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150-8158. (c) Elandalousi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774-10784. (d) Geisler, T.; Petersen, J. C.; Bjornholm, T.;

Fischer, E.; Larsen, J.; Dehu, C.; Bredas, J.-L.; Tormos, G. V.; Nugara, P. N. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10102-10111.

(57) (a) Wei, Y.; Chan, C. C.; Tian, J.; Jang, G. W.; Hsueh, K. F. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 888-897. (b) Meerholz, K.; Heinze, J. *Electrochem. Acta* **1996**, *41*, 1839-1854.

(58) (a) Audebert, P.; Catel, J.-M.; Le Coustumer, G.; Duchenet, V.; Hapiot, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11923-11929. (b) Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13480-13501. (c) Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Cacialli, F.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1375-1379.

2.2.6 Supporting Information

Materials and general experimental

All reagents were commercially available and were used as received unless otherwise stated. Anhydrous and deaerated solvents were obtained with an aluminum column solvent purification system. Isopropanol was dried over activated molecular sieves and stored under nitrogen. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on a 400 MHz spectrometer with the appropriate deuterated solvents. Product distributions were quantitatively determined by HPLC using a C18 60 Å 4 μm , 3.9 mm x 15.0 mm column and 70 % acetonitrile 30 % water as the mobile phase along with a monitoring wavelength of 430 nm. The reactions were heated to between 60° and 80°C and aliquots for analysis were removed after 22 hours.

Spectroscopic Measurements

Absorption measurements were done on a UV-Vis-IR spectrometer and fluorescence studies were carried out on a combined time-resolved/steady-state fluorimeter after deaerating the samples thoroughly with nitrogen for 20 minutes. Fluorescence quantum yields were measured at 10^{-5} M by exciting the corresponding compounds at 303 nm in spectroscopic grade acetonitrile and compared to bithiophene ($\phi_{303\text{ nm}} = 0.013$)^{15,16,17,18,19} excited at the same wavelength. The actinometer absorbances, and those of the compounds, were matched at the excitation wavelength to within 5 %. The phosphorescence measurements were done on in a 1:4 methanol/ethanol glass matrix at 77 K, exciting at the compound's absorption maximum. The triplet-triplet absorption spectra were measured in anhydrous acetonitrile with a laser flash photolysis system excited at 355 nm with the third harmonic from a YAG:Nd laser. The triplet quantum yields were measured by optically

matching samples within 5 % at 355 nm and by quenching with xanthone. The xanthone triplet was monitored at 620 nm ($\Phi_T = 1$), which was used the actinometer reference.^{20,21} Phosphorescence quantum yields were determined by comparing optically matched samples relative to fluorenone ($\Phi_{\text{phosphorescence}} = 0.06$ in ethanol) at 77 K.²²

Electrochemical Measurements

Cyclic voltammetric measurements were performed on a standard potentiostat with a scan rate of 100 mV/s. The compounds were dissolved in anhydrous and deaerated dichloromethane at 10^{-4} M along with the addition of 0.1 M NBu₄PF₆ and the oxidation potentials were measured after deaerating the solution with nitrogen for 20 minutes. A glassy carbon electrode and a platinum electrode were employed as working and auxiliary electrodes, respectively. A saturated Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode and the values were corrected to SCE in dichloromethane by using ferrocene as an internal reference (0.46 V).²³ The cross-coupled products were electrochemically deposited onto ITO plates from (18 Ω resistance) by 50 repeated oxidative scans from 0 to 1.4 V at 100 mV/sec. Alternatively, the electrochemical oxidative product cross-coupling was done by applying an anodic potential 100 mV greater than the corresponding radical cation and held at that potential for 10 minutes. A final potential of -100 mV was applied for 2 minutes to ensure the resulting products were in the neutral form. Large amounts of the cross-coupled products were obtained by electrochemical oxidation of **5** in anhydrous dichloromethane as outlined above using a mesh working electrode. A potential of +1.3 V was applied for 40 minutes after which the solvent was evaporated and the residual electrolyte was filtered. The soluble fraction of the product was isolated from the unreacted monomer via a preparative GPC column with THF as the mobile phase to give $M_p = 1\ 557$ g/mol.

Corrections

The sentence in page 95, line 9 (The thermodynamically *E* isomer is formed uniquely for all the azomethines synthesized, which is confirmed by crystallographic studies. These also demonstrated the azomethine bonds and the thiophene units are highly planar and linear.) has been changed to (The thermodynamically stable *E* isomer is formed uniquely for all the azomethines synthesized, which is confirmed by crystallographic studies. These also demonstrated the azomethine bonds and the thiophene units are highly planar and linear.)

The sentence in page 129, line 13 (Such attributes open a new realm of stable thiophene containing materials with property tailoring, and of importance the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their nitrogen free derivatives.) has been changed to (Such attributes open a new realm of stable thiophene containing materials with property tailoring, like the importance of the band-gaps and emissions, which can easily be had unlike their nitrogen free derivatives.)

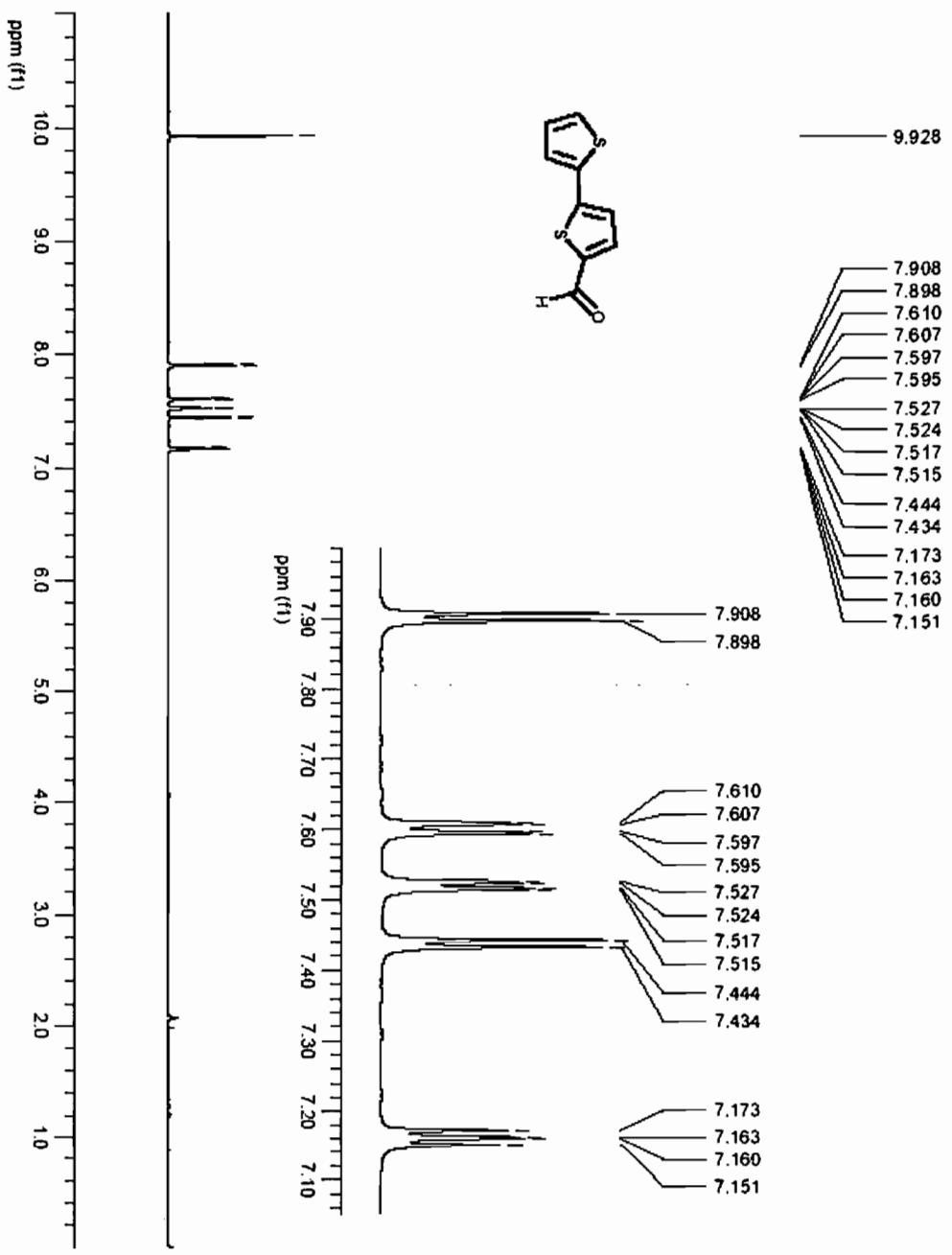


Figure 2.2-12. ¹H spectrum of **1** (400MHz, Acetone-d₆)

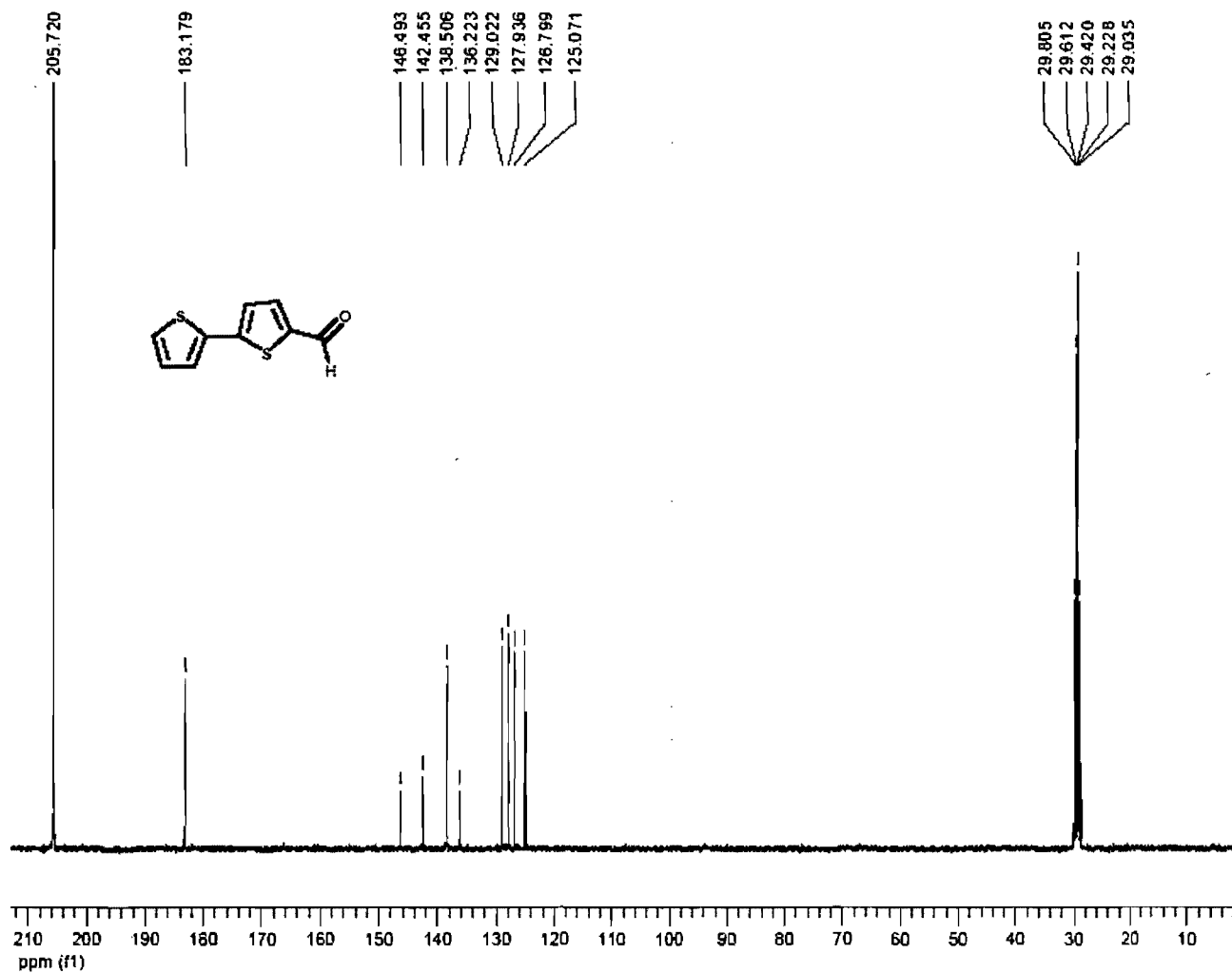


Figure 2.2-13. ^{13}C spectrum of 1 (100MHz, Acetone- d_6)

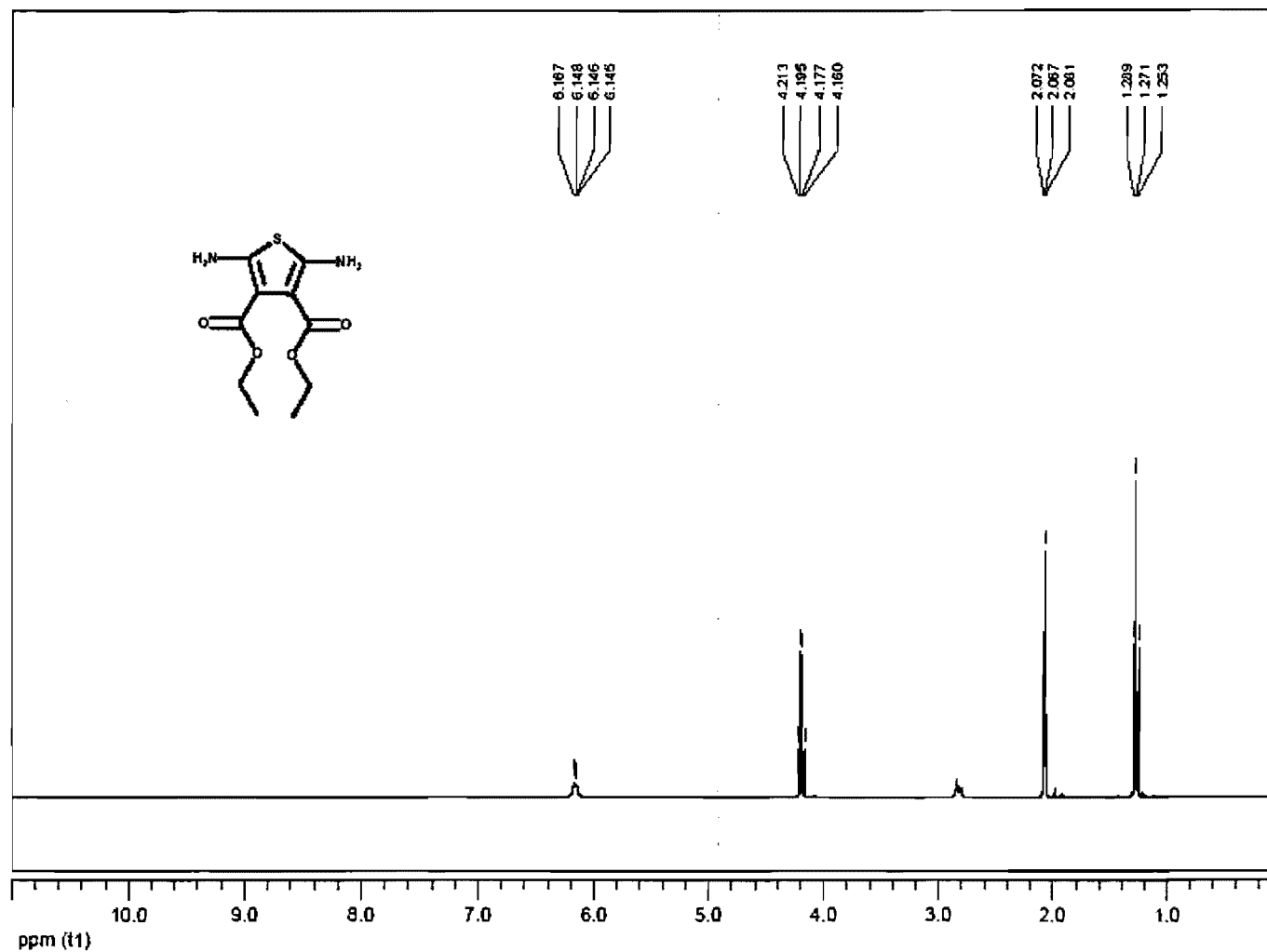


Figure 2.2-14. ^1H spectrum of **2** (400MHz, Acetone- d_6)

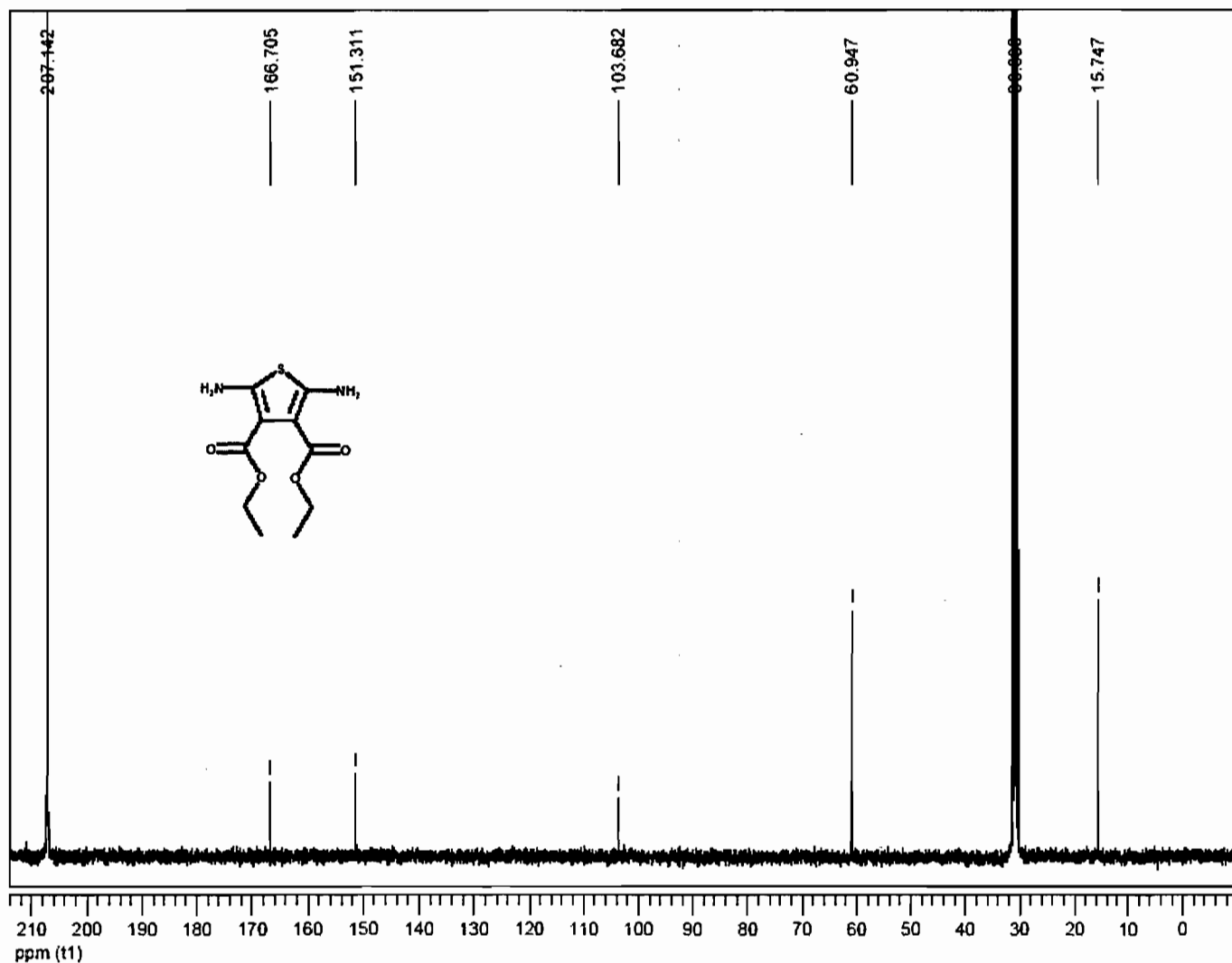


Figure 2.2-15. ^{13}C spectrum of **2** (100MHz, Acetone- d_6)

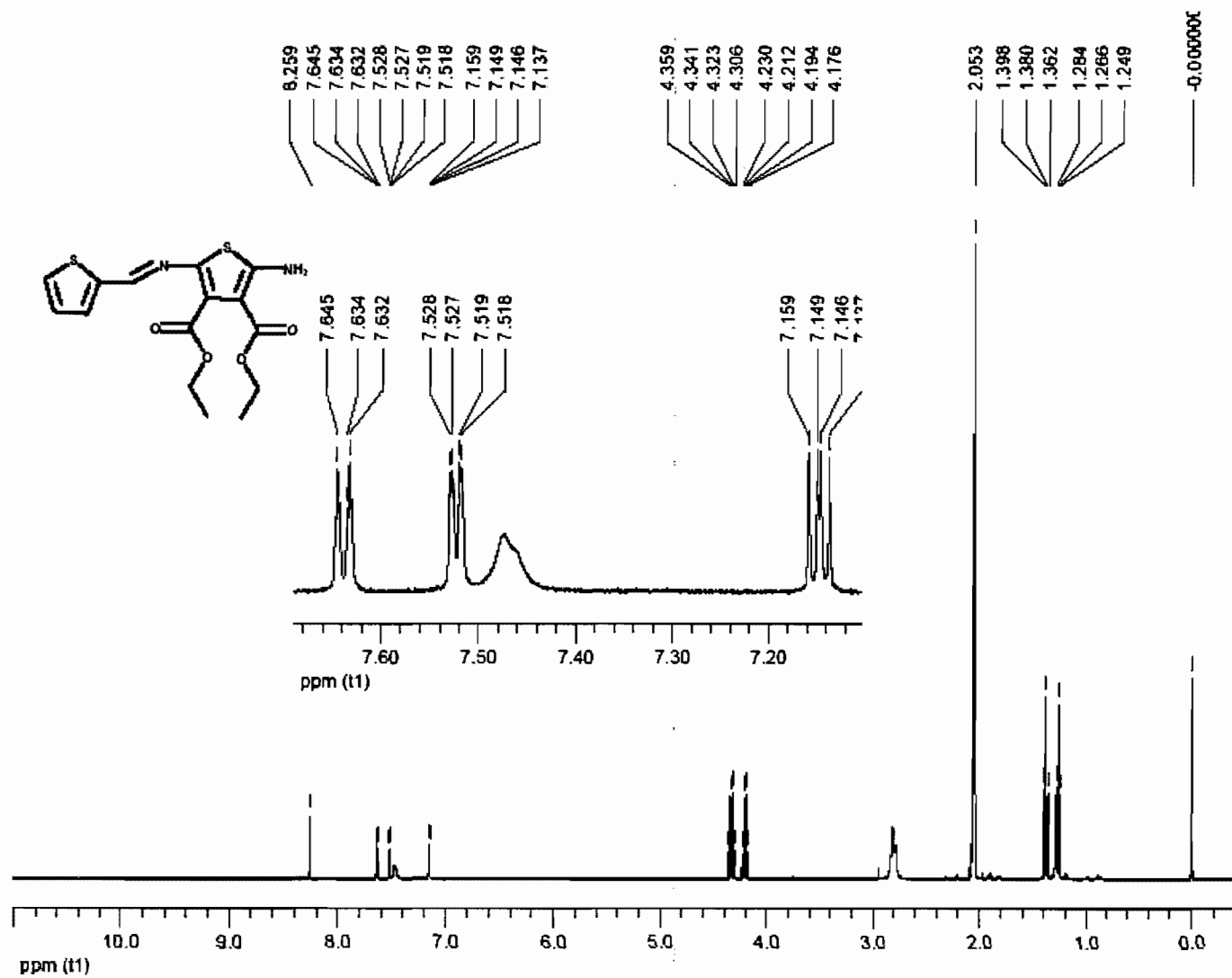


Figure 2.2-16. ¹H spectrum of 3 (400MHz, Acetone-d₆)

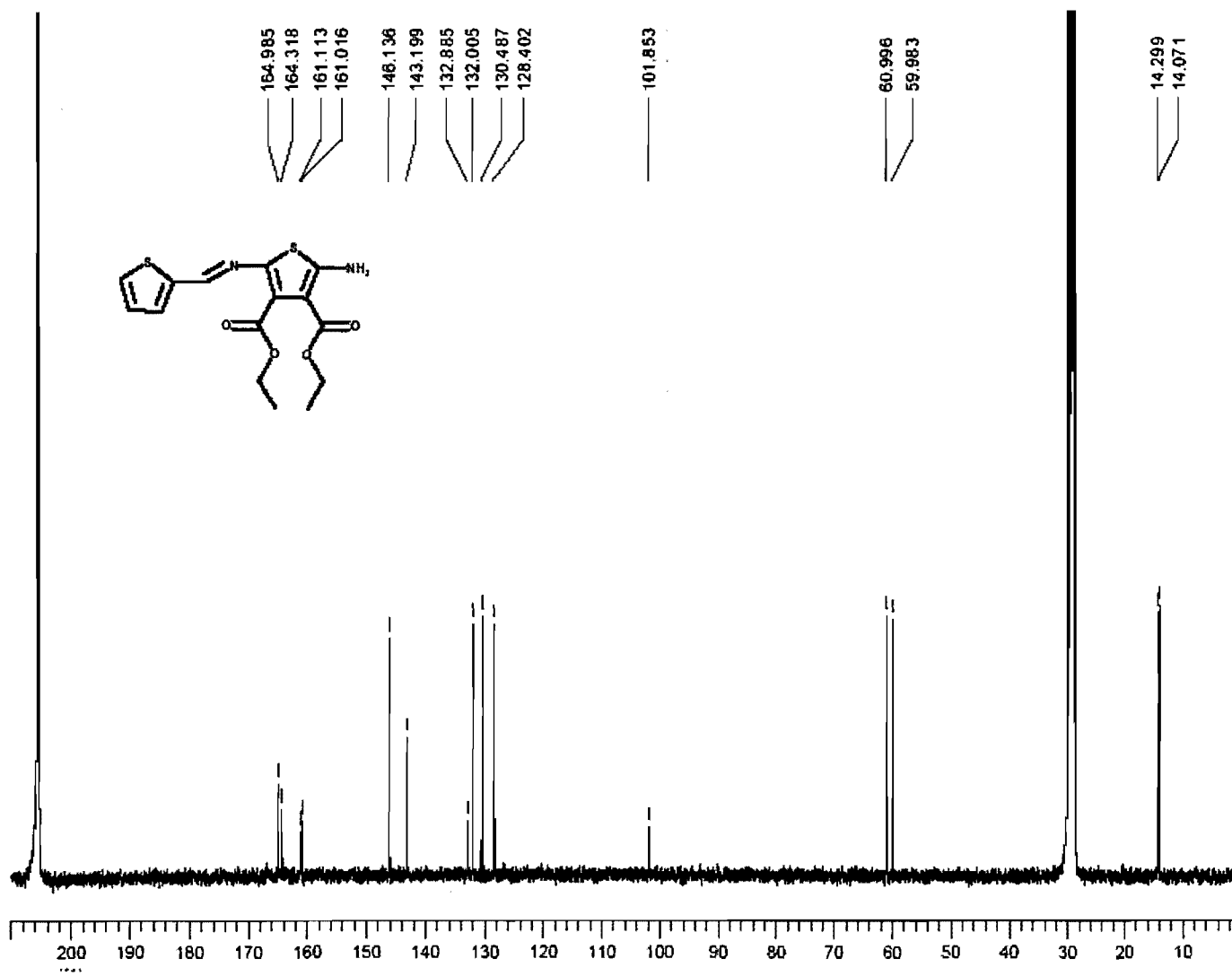


Figure 2.2-17. ¹³C spectrum of 3 (100MHz, Acetone-d₆)

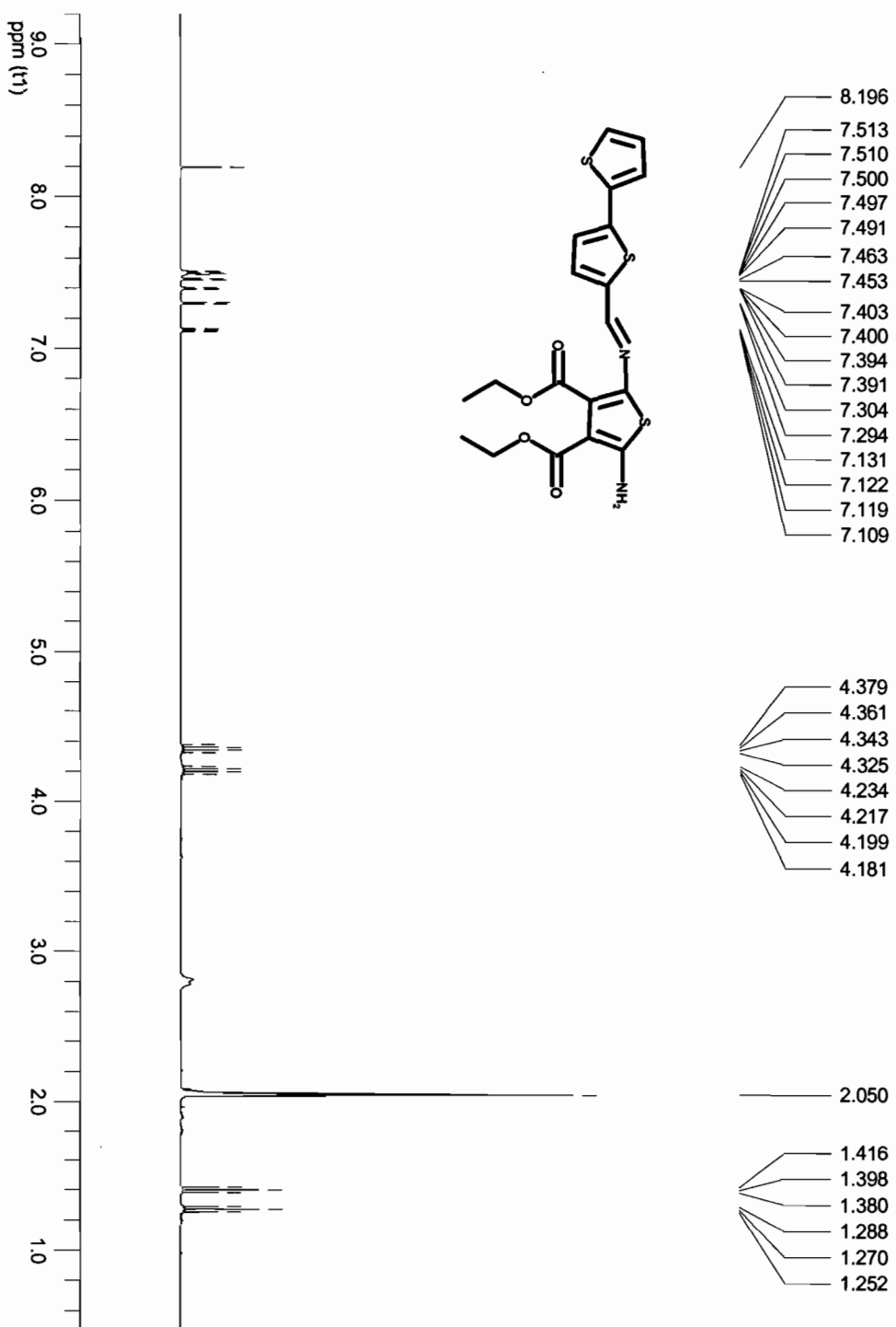


Figure 2.2-18. ¹H spectrum of 4 (400MHz, Acetone-d₆)

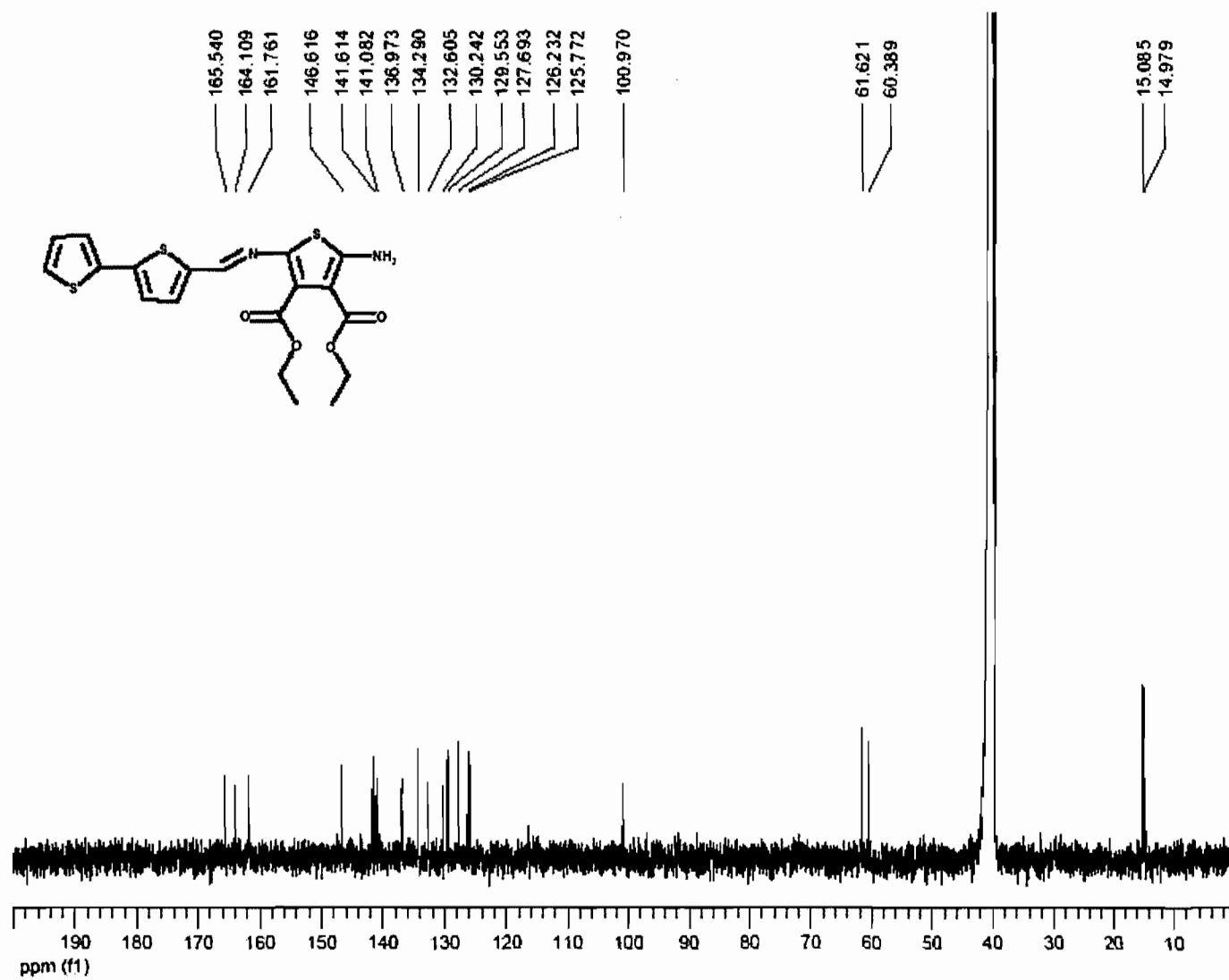


Figure 2.2-19. ^{13}C spectrum of 4 (100MHz, DMSO- d_6)

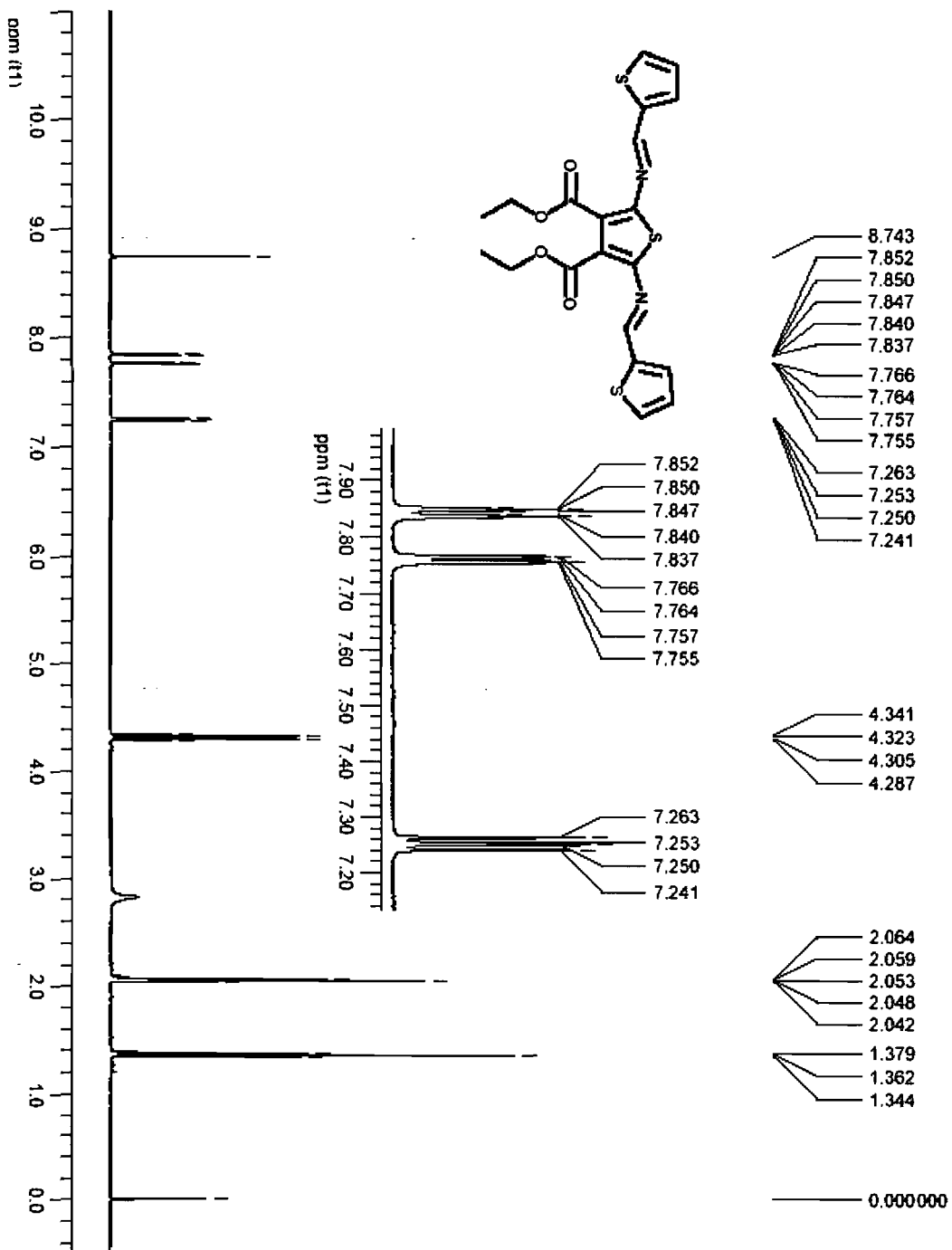


Figure 2.2-20. ¹H spectrum of 5 (400MHz, Acetone-d₆)

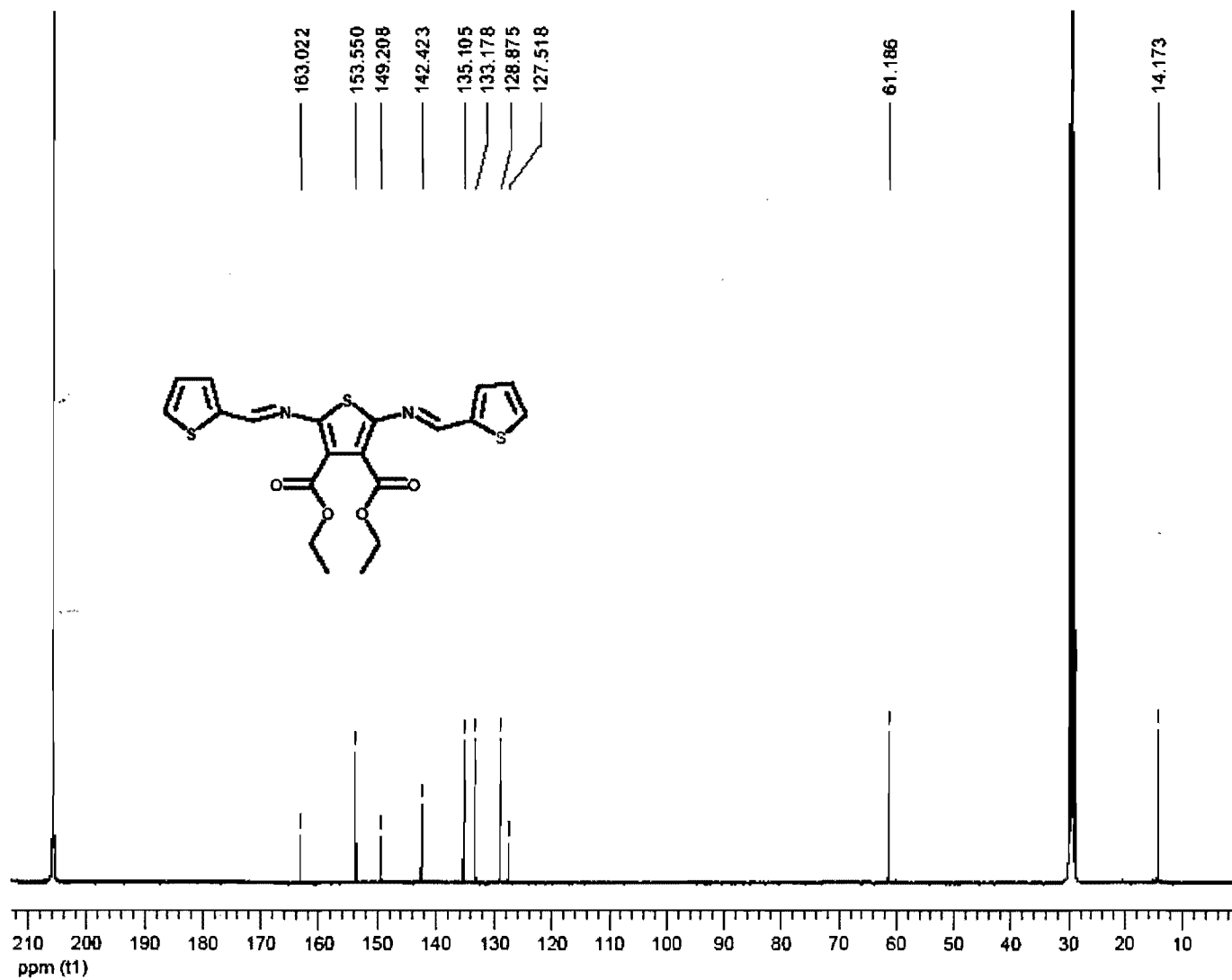


Figure 2.2-21. ^{13}C spectrum of 5 (100MHz, Acetone- d_6)

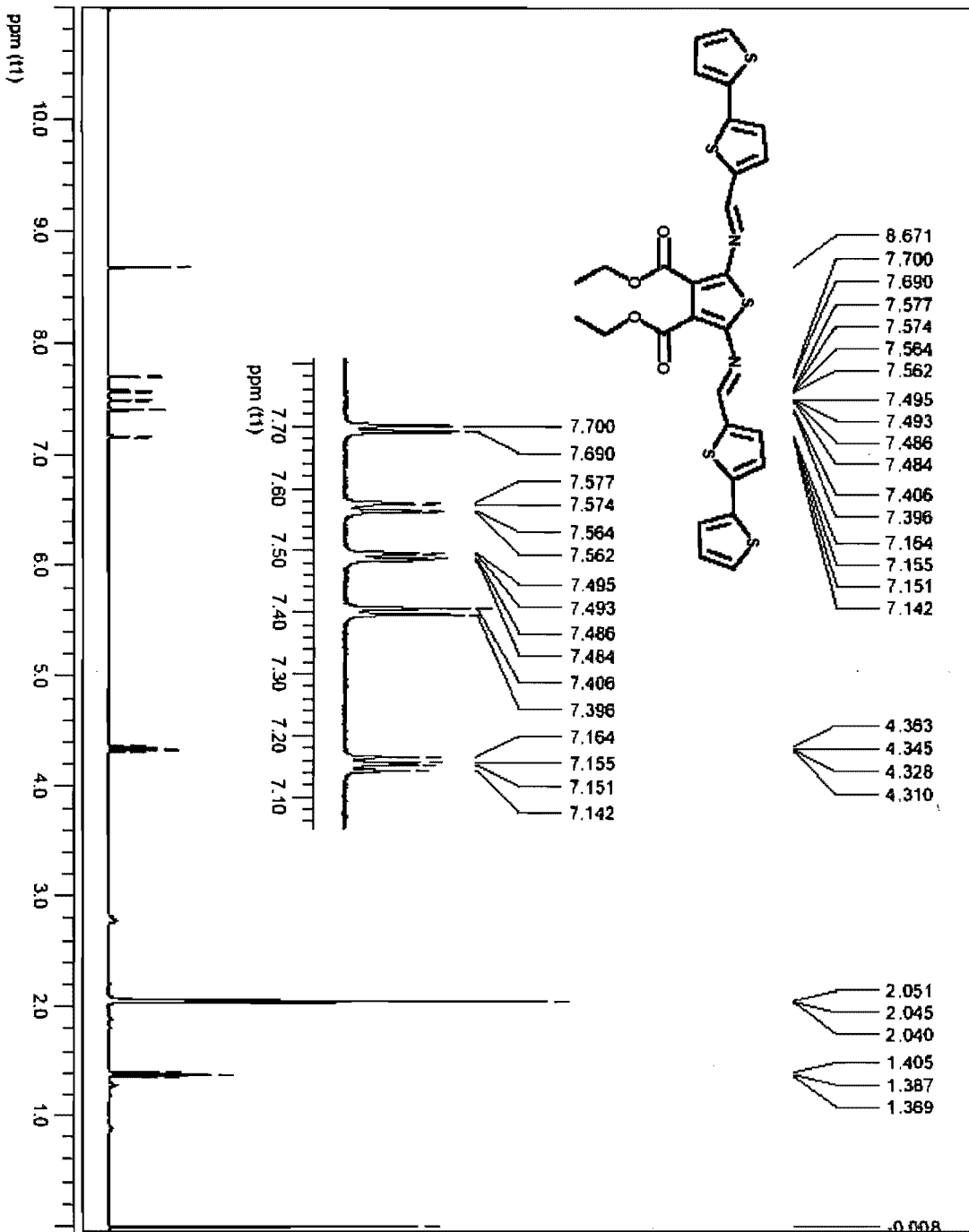


Figure 2.2-22. ¹H spectrum of 6 (400MHz, Acetone-d₆)

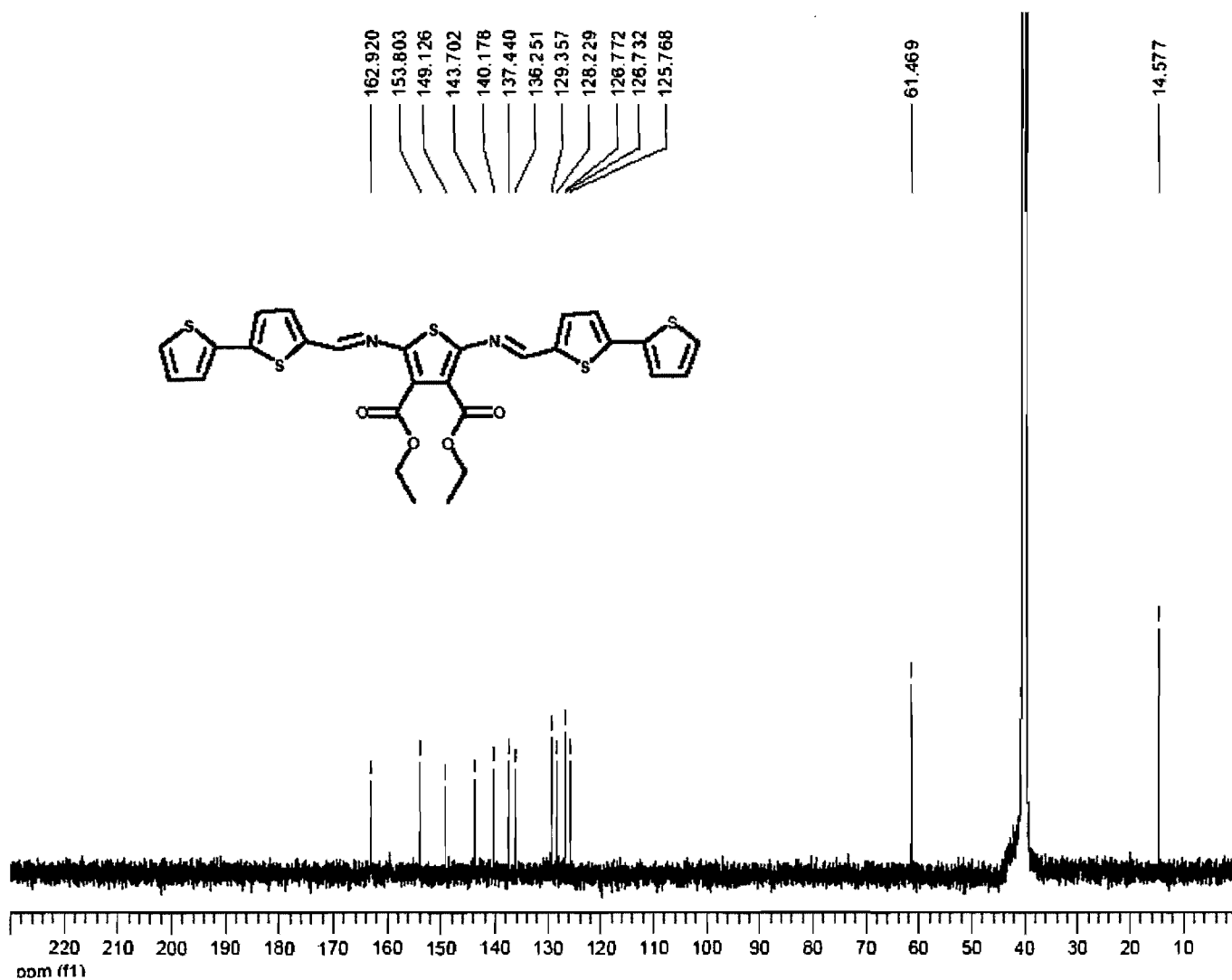


Figure 2.2-23. ¹³C spectrum of 6 (100MHz, DMSO-d₆)

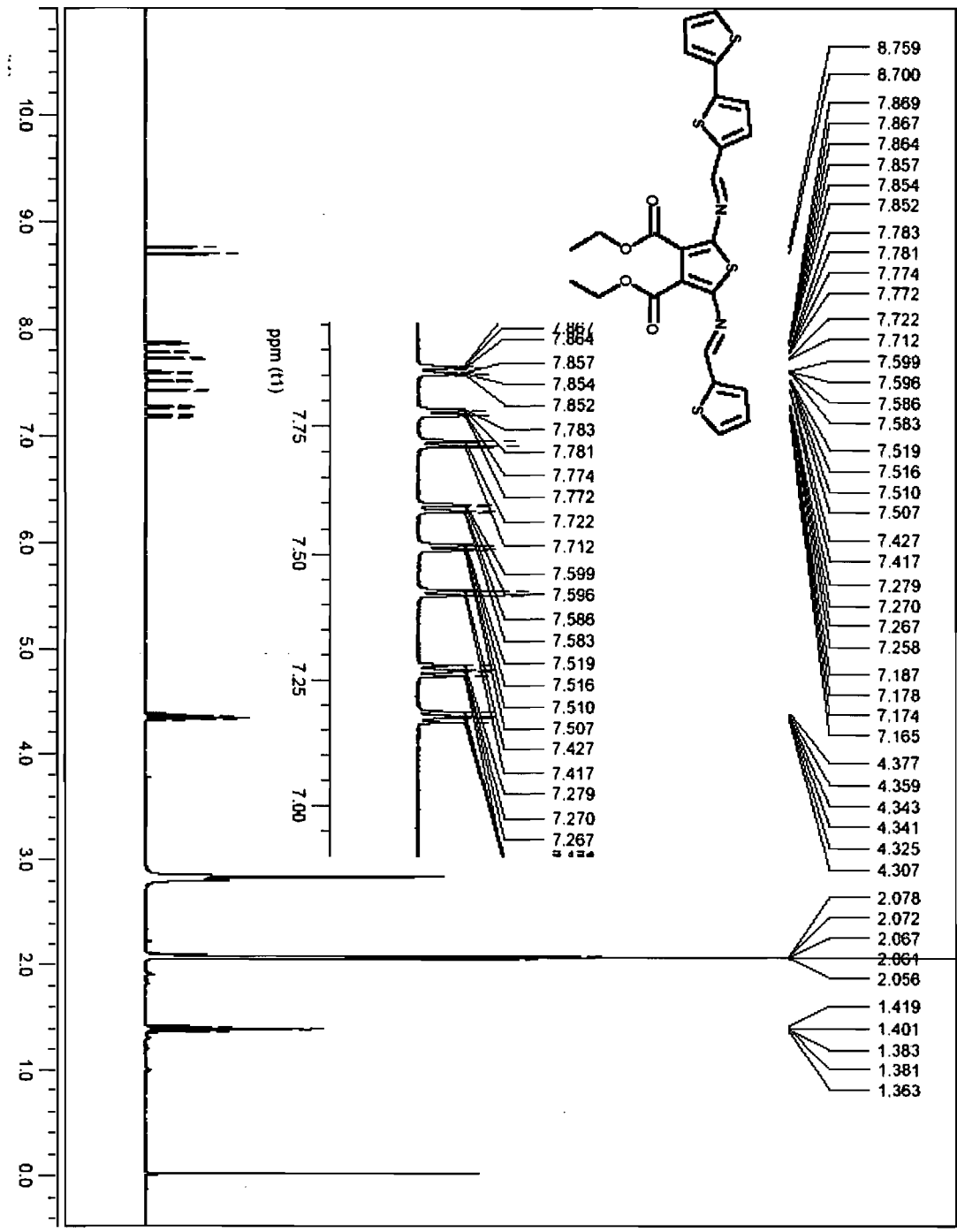


Figure 2.2-24. ¹H spectrum of 7 (400MHz, Acetone-d₆)

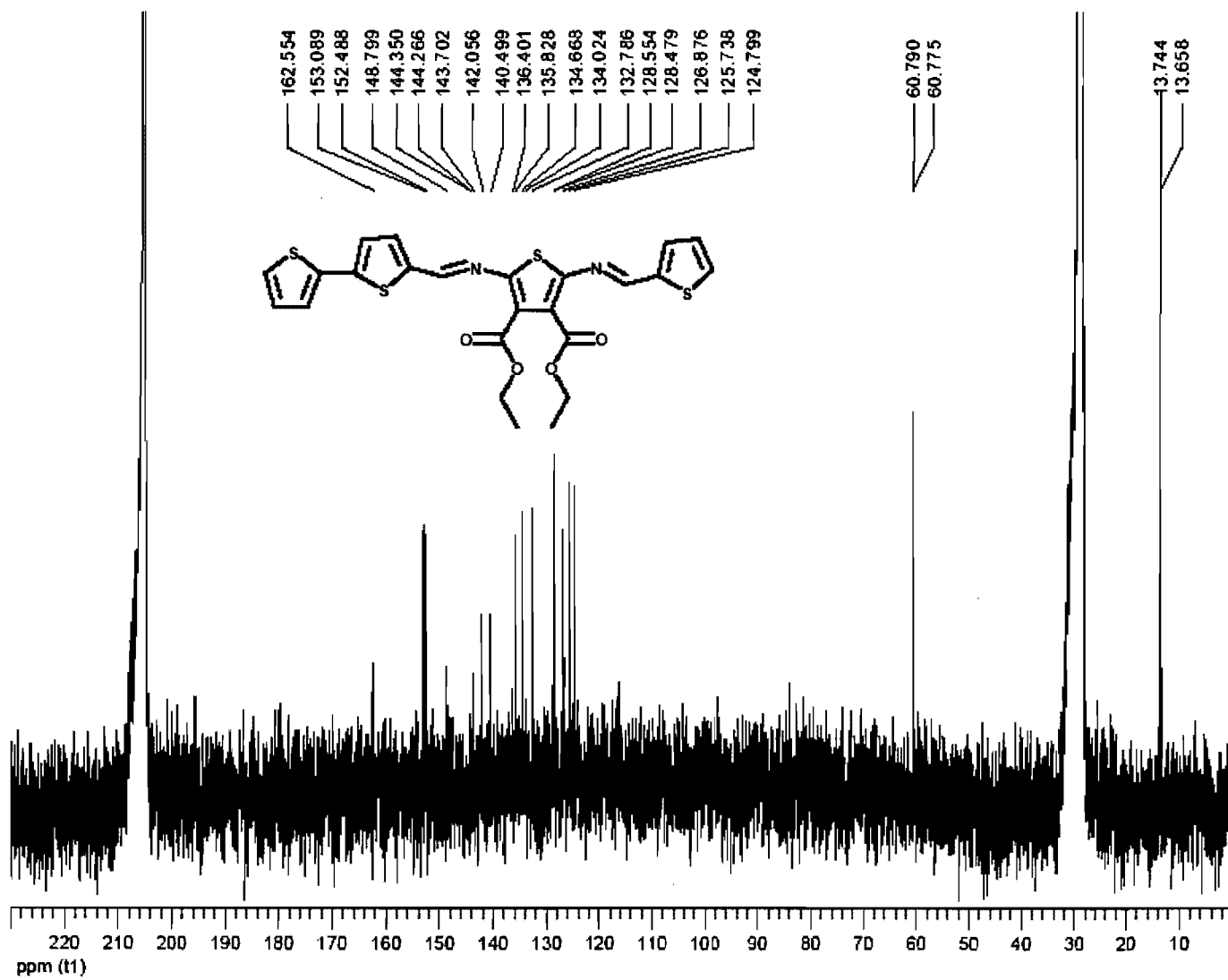


Figure 2.2-25. ¹³C spectrum of 7 (100MHz, Acetone-d₆)

Crystal Structure Determination

Diffraction data for **7** was collected on a Enraf-Nonius-CAD4 diffractometer using graphite-monochromatized CuK α radiation with 1.54178 Å. The structures were solved by direct methods (SHELXS97). All non-hydrogen atoms were refined based on Fobs2 (SHELXS97), while hydrogen atoms were refined on calculated positions with fixed isotropic U, using riding model techniques.

Table 2.2-5. Details of Crystal Structure Determination of 7.

Formula	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₄
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	528.66
Crystal color and form	Red Plate
Crystal size (mm)	0.39 0.17 0.02
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	293(2); 1.443
Crystal System	Monoclinic
Space Group	P21/c
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	26.205 (10)
<i>b</i> (Å)	10.084 (4)
<i>c</i> (Å)	9.225 (3)
<i>α</i> (°)	90.00
<i>β</i> (°)	93.713 (18)
<i>γ</i> (°)	90.00
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	2432.7 (15); 4
<i>θ</i> range (°); completeness	1.69 - 56.14; 0.966
Reflections: collected / independent; <i>R</i> _{int}	10.37; 0.105
<i>μ</i> (mm ⁻¹); Abs. Corr.	3.883; multi-scan
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1733; 0.4073
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (all data)	0.2489; 0.4604
GoF(F ²)	1.527
Max. residual e ⁻ density	1.774 Å ⁻³

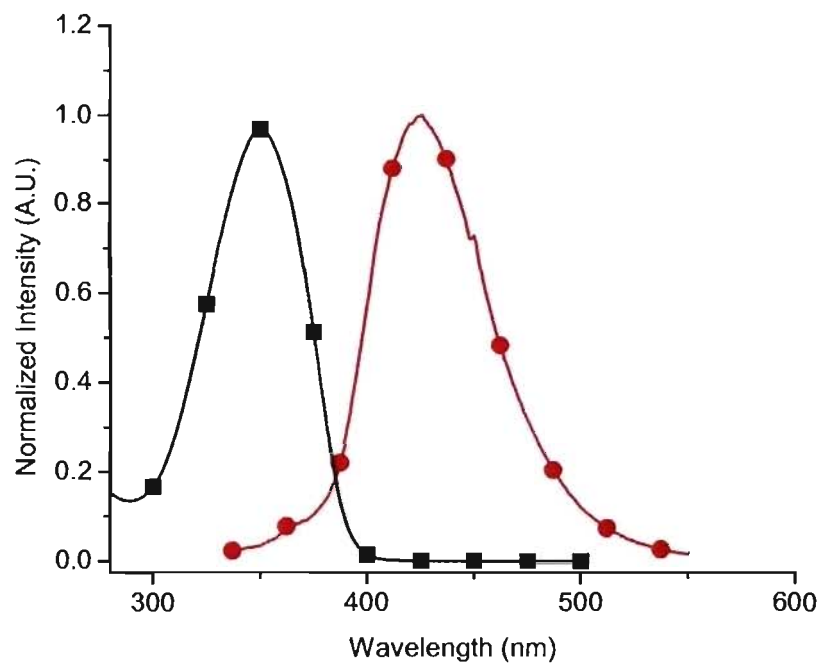


Figure 2.2-26. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile of **1**, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

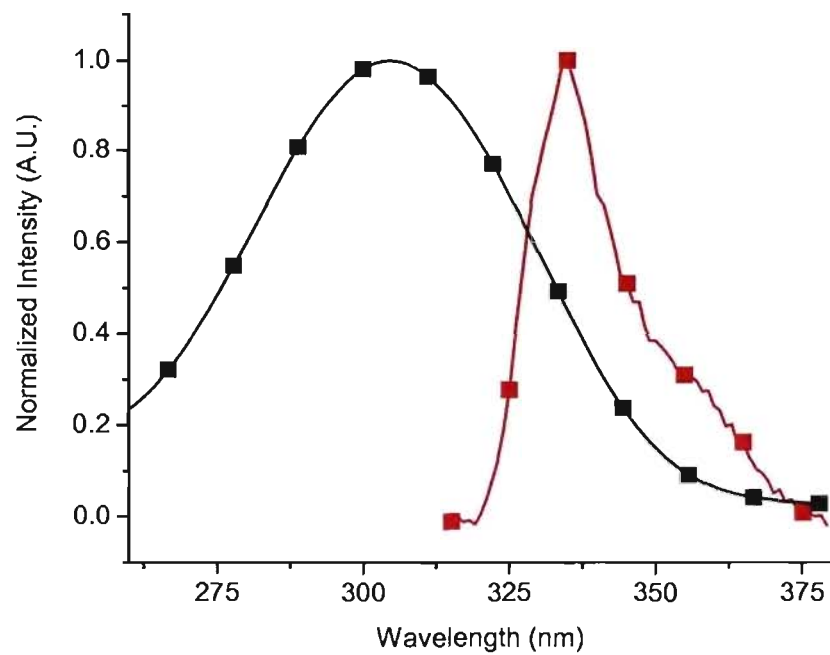


Figure 2.2-27. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of **2**, $\lambda_{\text{ex}} = 305$ nm.

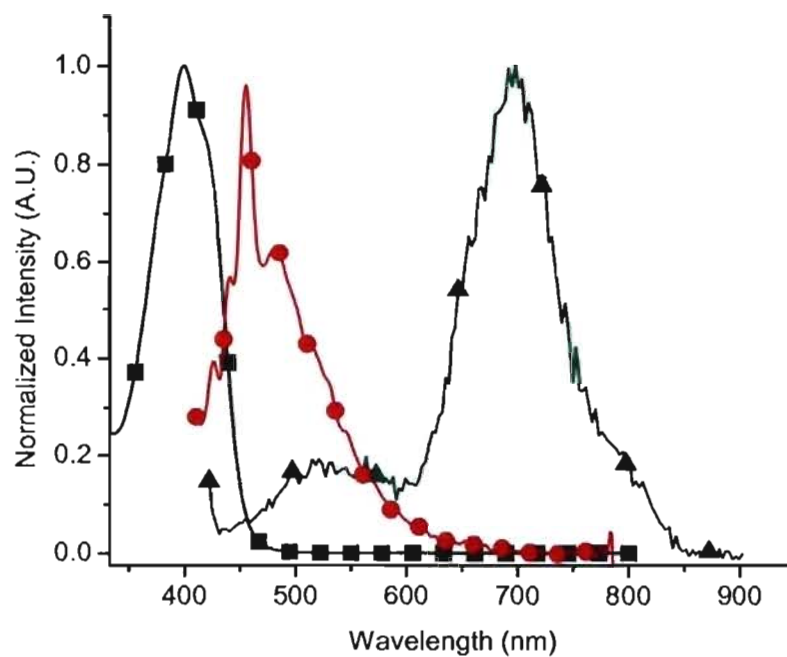


Figure 2.2-28. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of **3**, $\lambda_{ex} = 400$ nm.

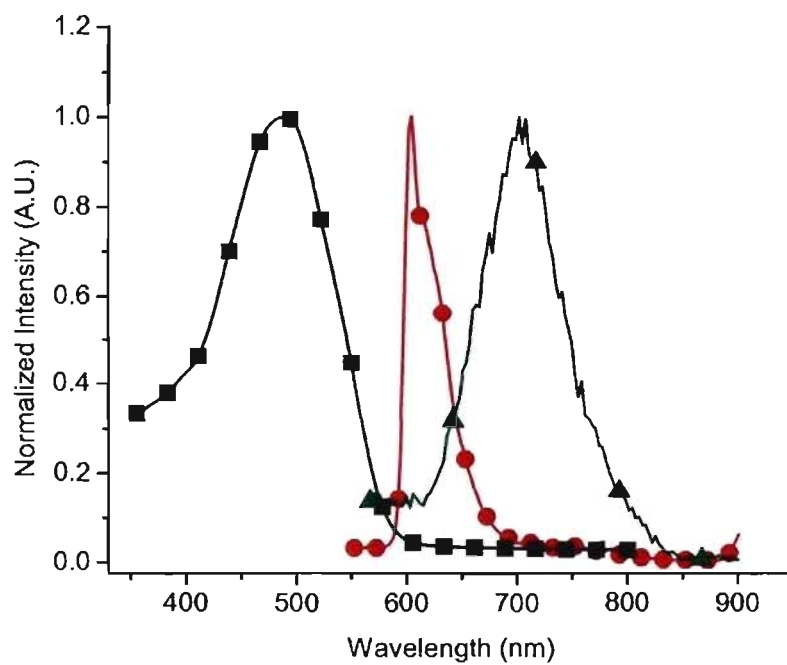


Figure 2.2-29. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of **4**, $\lambda_{ex} = 466$ nm.

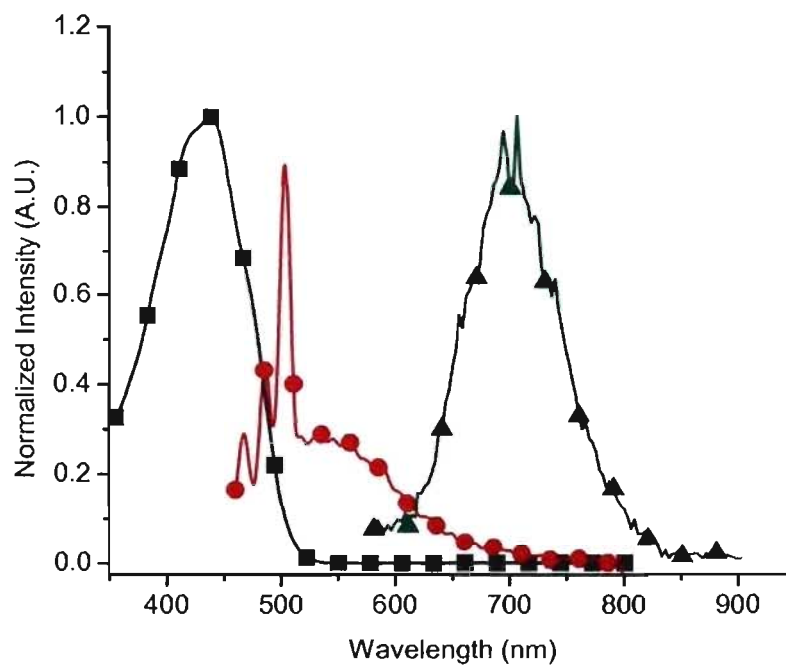


Figure 2.2-30. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of **5**, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm.

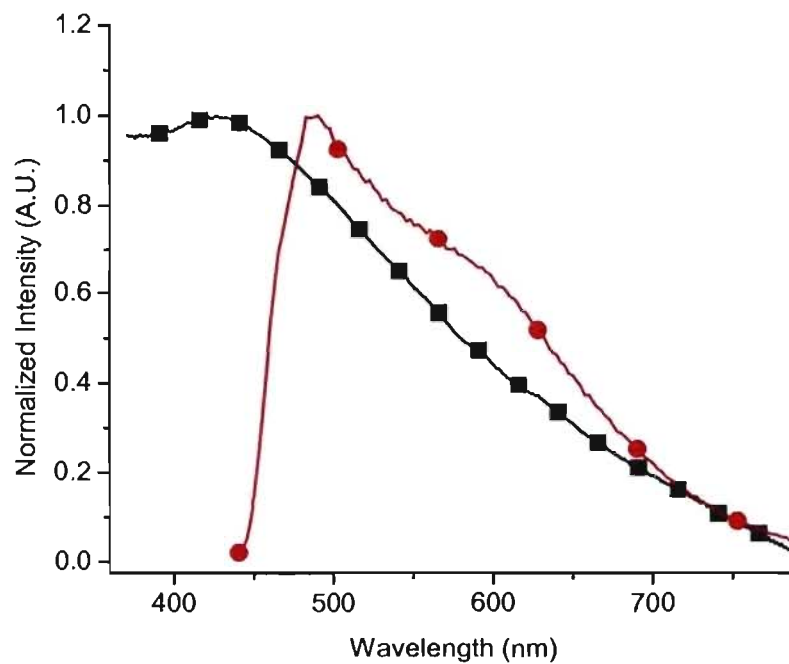


Figure 2.2-31. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), oxidatively polymerized **5** on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm.

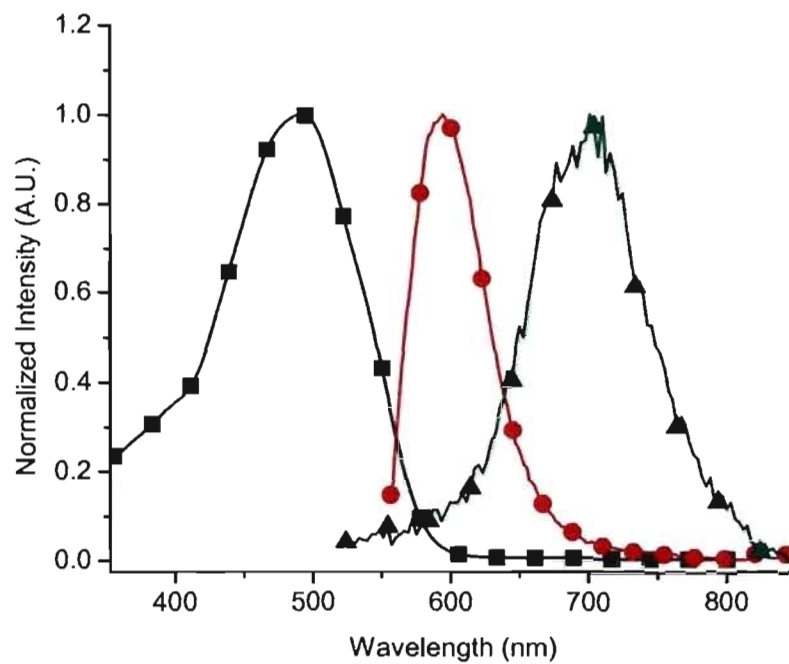


Figure 2.2-32. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of $6 \lambda_{ex} = 492$ nm.

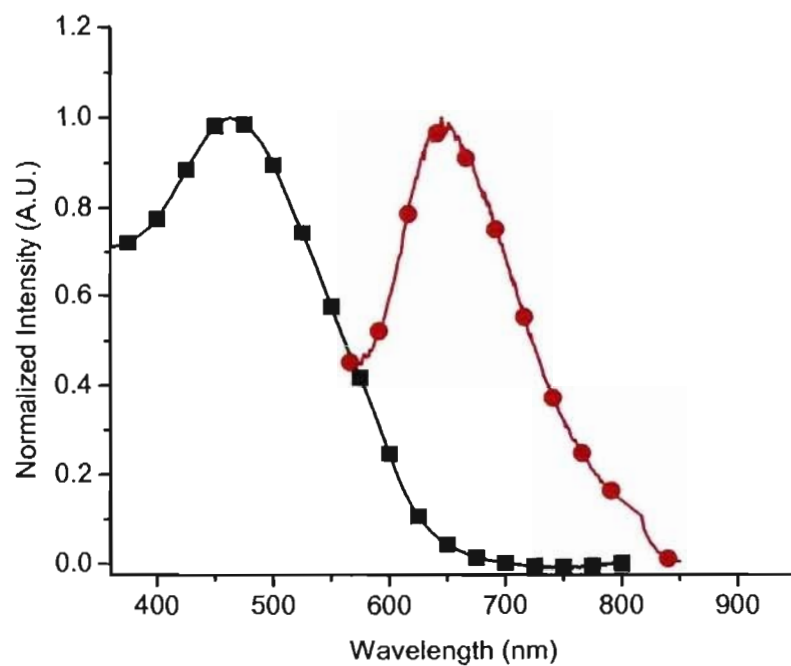


Figure 2.2-33. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles) of oxidatively polymerized **6** on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431$ nm.

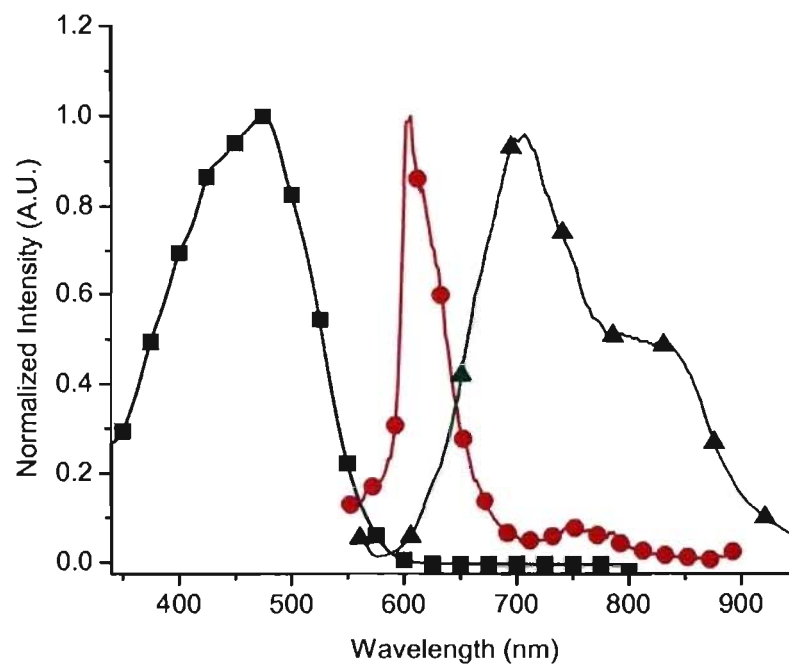


Figure 2.2-34. Normalized absorption (closed squares), fluorescence (closed circles), recorded in deaerated acetonitrile, and phosphorescence (closed triangles) recorded at 77 K in a matrix of 4:1 ethanol / methanol of $7 \lambda_{ex} = 472 \text{ nm}$.

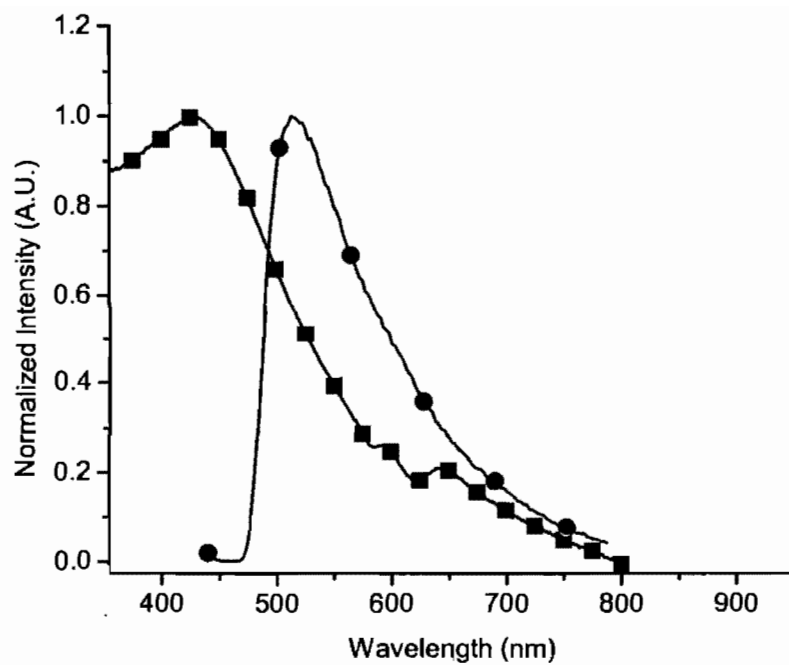


Figure 2.2-35. Normalized absorption (closed squares) and fluorescence (closed circles) on oxidatively polymerized 7 on ITO plates, $\lambda_{\text{ex}} = 431 \text{ nm}$.

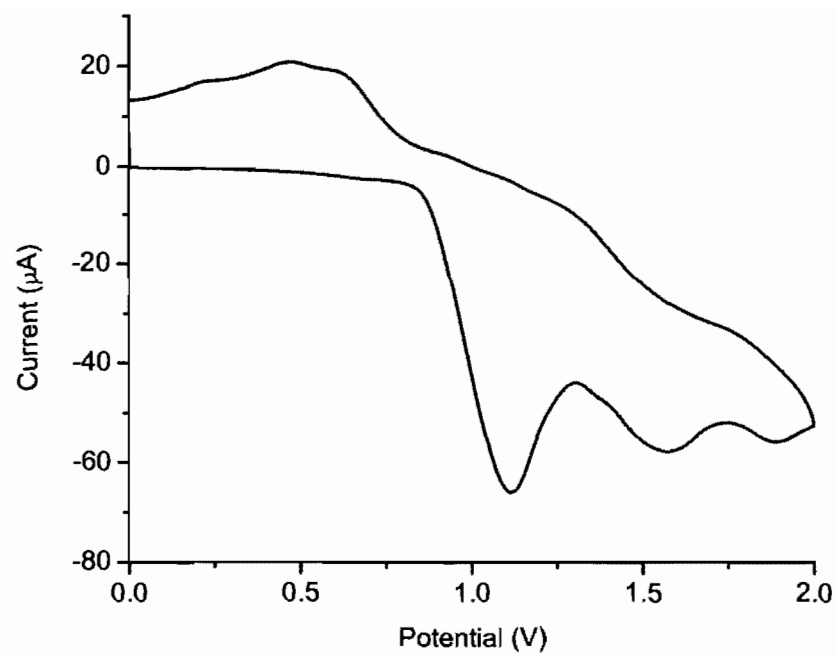


Figure 2.2-36. Uncorrected cyclic voltammogram of **3** recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

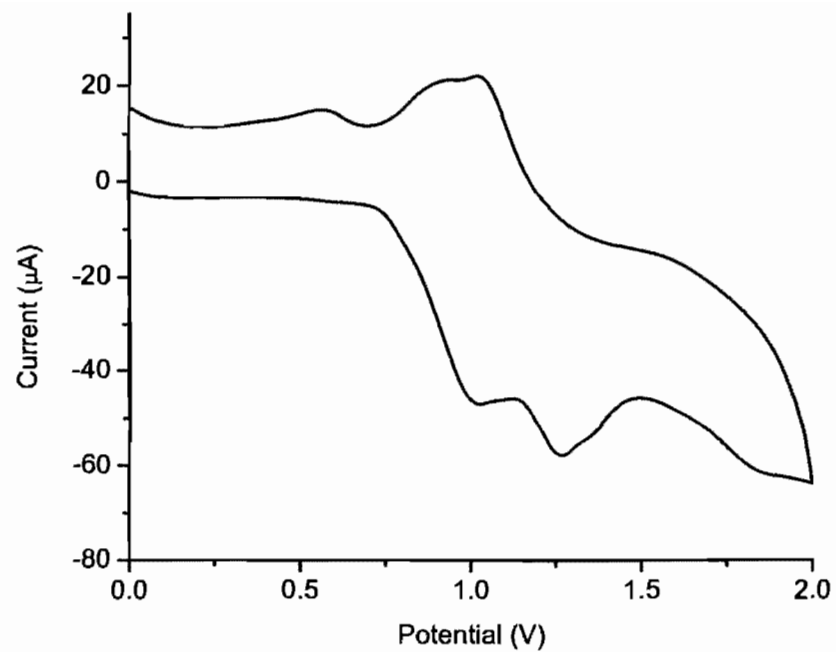


Figure 2.2-37. Uncorrected cyclic voltammogram of 4 recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

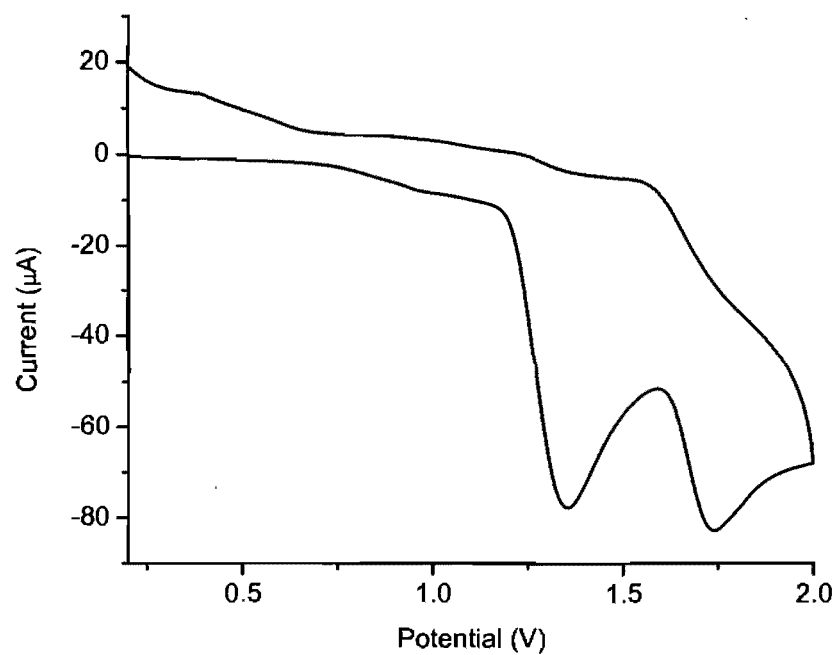


Figure 2.2-38. Uncorrected cyclic voltammogram of **5** recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

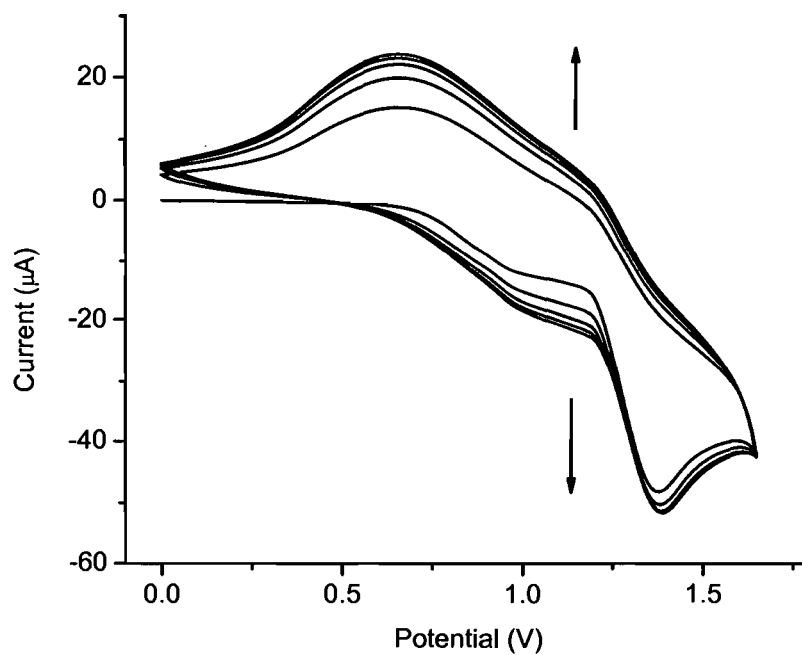


Figure 2.2-39. Uncorrected electrodeposition of **5** recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.

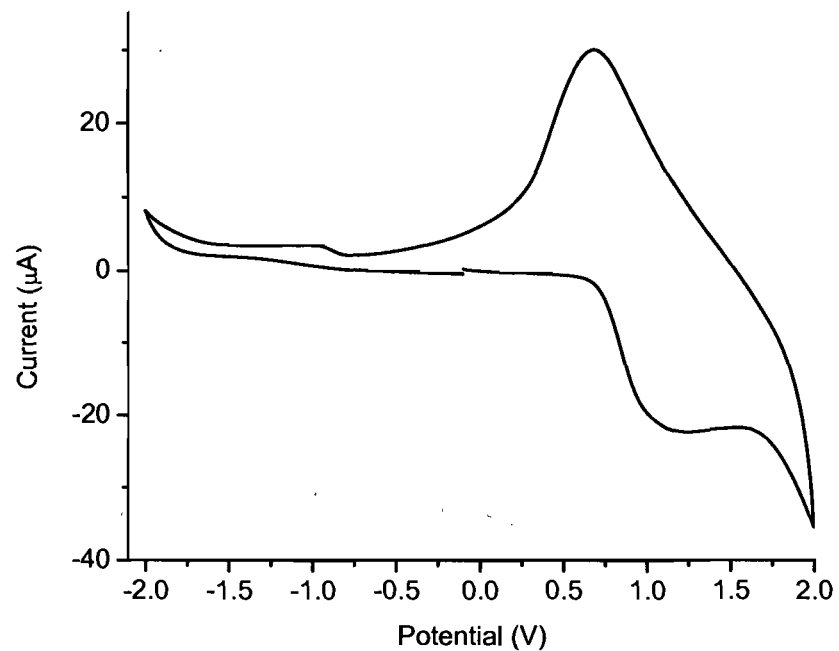


Figure 2.2-40. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized **5** deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.

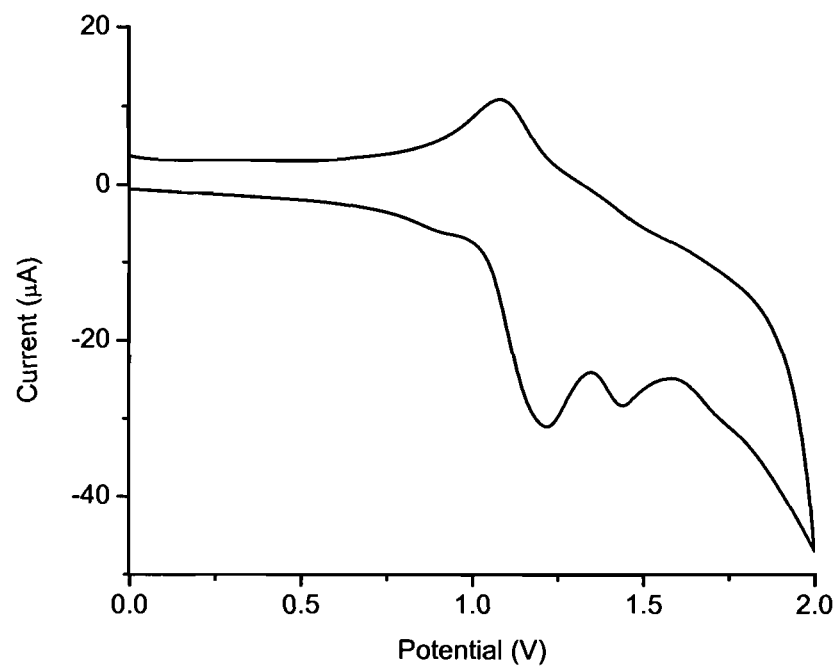


Figure 2.2-41. Uncorrected cyclic voltammogram of **6** recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

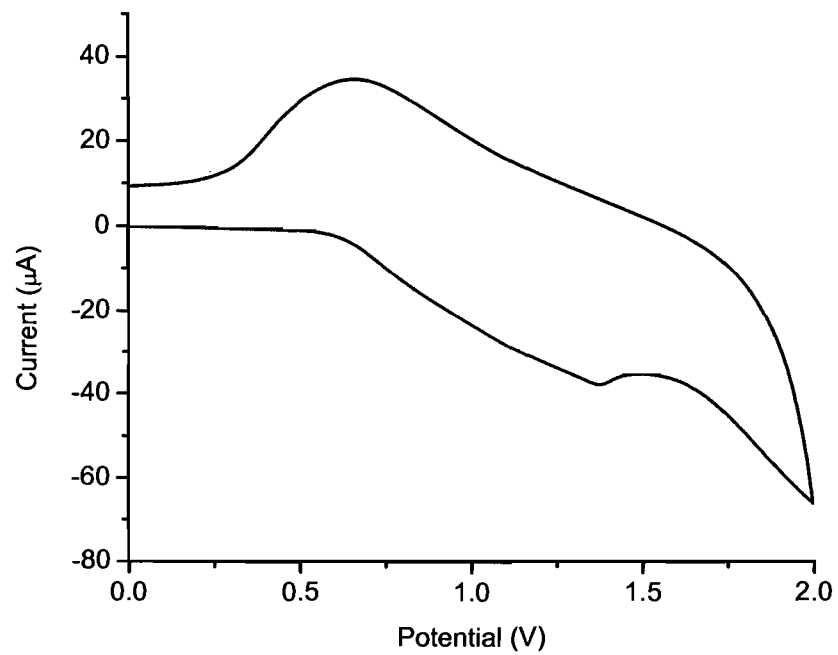


Figure 2.2-42. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized **6** deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.

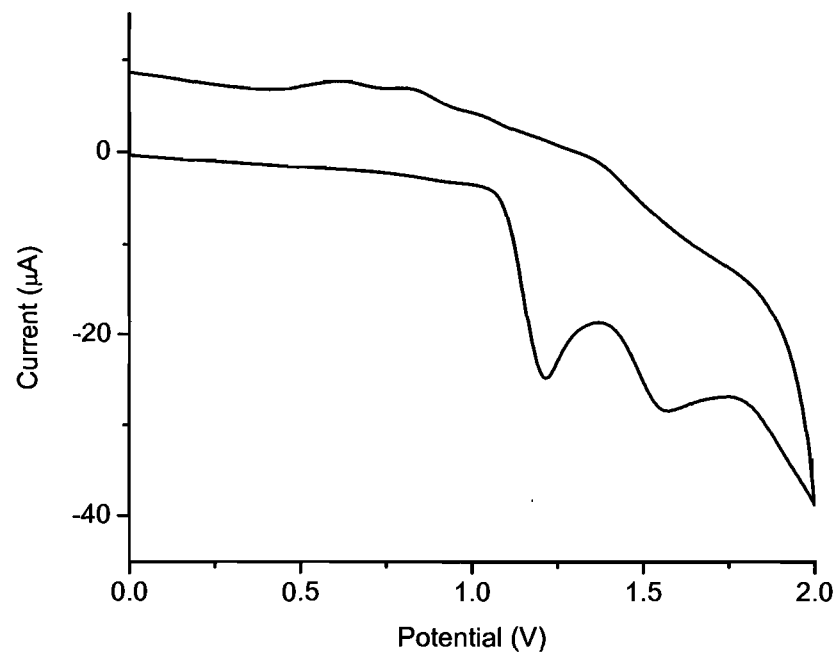


Figure 2.2-43. Uncorrected cyclic voltammogram of **7** recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

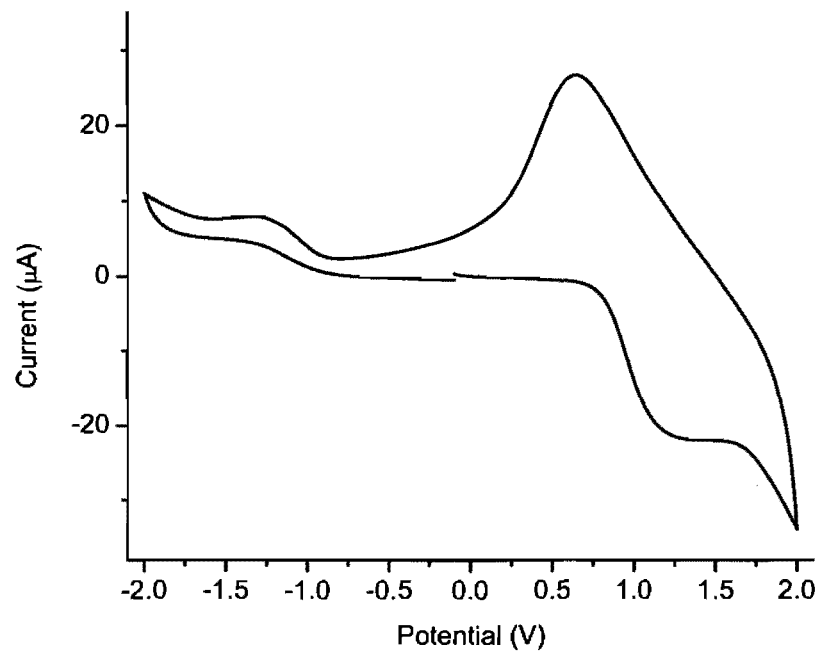


Figure 2.2-44. Uncorrected cyclic voltammogram of oxidatively polymerized **7** deposited on the working electrode. Recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBAPF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes at a 100 mV/s scan rate.

**3. Synthèse et caractérisation cristallographique,
photophysique et électrochimique d'une nouvelle classe de
copolymères à base de fluorène**

3.1 Introduction

Les composés fluorènes et ses dérivés ont reçu une attention importante à cause de toutes les nouvelles possibilités dans la construction de dispositifs d'affichage leur donnant des propriétés optiques uniques.¹ Les applications les plus connues des fluorènes se trouvent dans les diodes organiques émetteur de lumière (OLED's) dans lesquels les fluorènes jouent le rôle le plus important étant la couche émettrice de lumière. De cette façon, ces composés sont utilisés dans des écrans flexibles et dans des appareils énergétiquement économiques.² Étant donné leurs propriétés intéressantes pour des applications commerciales³, ces structures ont capté notre intérêt. Cependant, il reste encore plusieurs défis synthétiques à surmonter avant qu'un dispositif viable, pratique et fonctionnel puisse être développé. Actuellement, pour les fluorènes et ses dérivés, les défis sont la difficulté de la synthèse qui requière des conditions de réaction rigoureuses, une faible reproductibilité, la purification problématique à cause de traces de métaux suite à l'utilisation de catalyseurs métalliques et une piètre qualité de la couleur émise.⁴

⁵ Pour une nouvelle génération de dispositifs, il faudrait pouvoir contrôler les changements de couleur et aussi avoir une émission unique et bien définie⁶⁻¹¹ en plus de surmonter les défis synthétiques.

Même si plusieurs dérivés de fluorènes ont été préparés et étudiés dans le but d'avoir une émission de lumière bleue unique et bien définie, cette émission de lumière est souvent contaminée avec une couleur verte non désirée suite à des défauts cétoniques dans la structure de composés à base de fluorène,^{5, 6, 12} par désactivation intermoléculaire ou intramoléculaire par les chaînes^{13, 14} et par formation d'excimères. En plus, ceci se complique d'avantage par des règles de sélection électrochimiques d'excitation qui limitent la fluorescence de la couleur

désirée à 25 % entraînant une faible efficacité d'émission dans des dispositifs d'affichage. Les 75 % restant se convertissent en triplets qui peuvent mener vers une fluorescence retardée ou un déplacement bathochromique non désiré. Même si les fluorènes montrent un grand rendement quantique de fluorescence, ils passent aussi par la voie de conversion intersystème (ISC) pour peupler les états triplets. Cette voie alternative peut éventuellement mener à la phosphorescence qui est déplacée de façon bathochromique à la fluorescence. Une émission de lumière avec un long temps de vie survient à partir de ces processus, contaminant ainsi l'émission de couleur unique du composé. Des fluorènes idéaux pour des OLEDs doivent posséder des hauts rendements quantiques avec peu de ISC, ou si le triplet est formé, il devrait être désactivé par des voies non-radiatives.

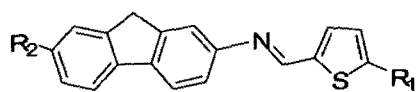
Les azométhines (-N=C-) se révèlent être des alternatives très avantageuses aux méthodes de couplage pour l'obtention des matériaux conjugués, car elles sont isoélectroniques à leurs analogues carbonés.¹ Elles peuvent être préparées facilement sans l'utilisation des conditions de réaction rigoureuses ou des catalyseurs métalliques. Les azométhines peuvent être facilement purifiées par rapport à leur analogues carbonés et montrent des bonnes résistances à l'oxydation et à la réduction.^{15, 16, 17} Des études préalables sur les azométhines comme matériaux fonctionnels ont montré des propriétés qui ne correspondent pas aux propriétés requises pour des dispositifs.¹⁸ Ceci est causé par un nombre limité de monomères contenant des groupements diamines qui ne possèdent ni des bonnes propriétés d'émission ou de conduction, ni une faible solubilité ni une décomposition oxydative.

En conséquence, les recherches dans ce domaine ont été abandonnées jusqu'à la récente introduction de nouveaux monomères comme des aminothiophènes stables.¹⁹ De tels composés ont renouvelé l'intérêt pour les azométhines à cause de leurs propriétés prometteuses dans des dispositifs fonctionnels.^{12, 20, 21, 22} Les dérivés de fluorène sont d'un

intérêt particulier étant donné leurs propriétés spectroscopiques idéales pour des dispositifs d'affichage.^{3, 23} Comme les composés azométhinés à base de thiophène ont montré peu de ISC,¹⁹ nous proposons ici une étude des composés azométhinés à base de fluorène et de thiophène.

Dans les composés synthétisés, différents groupements électroattracteurs et électrodonneurs sont incorporés en position 2 du 5-thiophène carboxaldéhyde. L'ajout de ces groupements mène à une délocalisation plus forte des électrons π changeant ainsi les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des molécules. Ainsi, l'attachement de tels groupements peut permettre l'obtention de systèmes où les électrons seront poussés ou tirés des deux extrémités des molécules ou bien poussés d'un côté et tirés de l'autre côté dans le cas d'un système asymétrique. Un tel changement de système moléculaire peut affecter les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO, influençant par la suite les spectres d'absorption et d'émission. De cette façon, les composés qui ont été réalisés dans ce travail présentent un changement de couleurs allant du jaune au mauve.

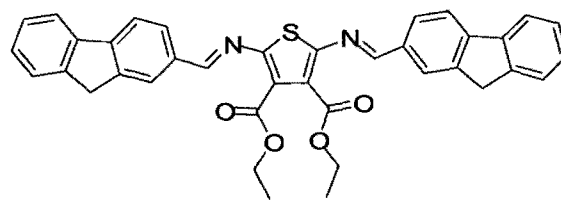
L'état triplet en particulier a été analysé par la phosphorescence et par le temps de vie pour vérifier par quelle voie ces états ont été peuplés et si leur désactivation est d'origine non-radiative ou le produit d'une phosphorescence non désirée. Les propriétés de réduction de produits synthétisés à base de fluorène ont aussi été étudiées afin de les comparer avec des oligofluorènes conventionnels et finalement d'évaluer leur compatibilité comme composés à utiliser dans des dispositifs électroniques. La Figure 3.1-1 montre les molécules qui ont été synthétisées et étudiées par la suite.



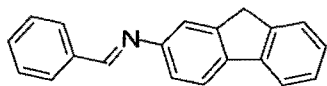
1 $R_1 = R_2 = H$

2 $R_1 = H, R_2 = NH_2$

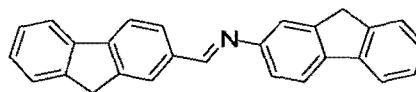
3 $R_1 = NO_2, R_2 = H$



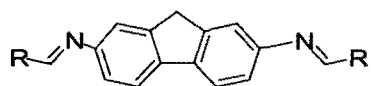
8



4



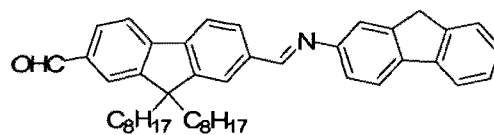
9



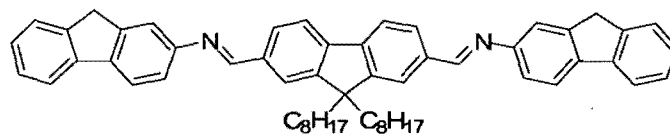
5 $R = 2\text{-Thiophène}$

6 $R = 2\text{-Nitro-thiophène}$

7 $R = \text{Benzyle}$



10



11

Figure 3.1-1: Oligomères synthétisés et étudiés à base de fluorène azométhinés.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Synthèse

Par nos précédentes études sur la formation d'azométhines,¹⁹ il a été anticipé que la synthèse de tous ces produits devait se faire rapidement et en une seule étape. Par cette voie, les composés **1** à **10** ont été réalisés. Des conditions douces de réaction de condensation entre une amine et un aldéhyde utilisant l'éthanol pour la formation de dimères et l'isopropanol pour la formation de trimères ont été suffisantes pour générer la formation du lien azométhine pour ces composés. De plus, pour tous les composés, sauf **2**, **10** et **11**, il a été possible d'observer la formation d'un précipité au fur et à mesure que la réaction avançait. Il a seulement été nécessaire de filtrer et laver le précipité pour obtenir le composé désiré. Le composé **9** n'a pas précipité dans le solvant de réaction. Il a précipité plutôt dans l'acétone où il a été facilement lavé. Ceci a entraîné l'obtention de produits très purs avec des très hauts rendements de réaction.

Les composés **2**, **10** et **11** se sont solubilisés dans le solvant de réaction. Par l'utilisation des méthodes chromatographiques standard, il a été possible de purifier ces composés. Les rendements de réaction sont plus faibles pour ces composés étant donné que beaucoup de produit a été perdu dans la colonne chromatographique. La solubilité des composés **2**, **10** et **11** dans la plupart de solvants en comparaison aux autres composés est causée par la présence des groupements fonctionnels polaires comme un groupement amine pour le composé **2**, un

aldéhyde et des chaînes aliphatiques pour le composé **10** et finalement, des chaînes aliphatiques pour le composé **11**.

Même si la méthode de synthèse a été un grand succès pour la plupart de nos composés, des temps de réaction prolongés dépassant huit jours ont été nécessaires, pour l'obtention du produit **11**. De plus, il s'agit de la formation d'un trimère et selon cette méthode il y a eu la formation non-sélective du dimère et du trimère faisant en sorte que la séparation a été difficile par des moyens chromatographiques standard. Des protocoles de déshydratation employant le TiCl_4 ont montré de hauts rendements de formation de trimères dans des courtes périodes de temps. La formation sélective du composé **10** vs. **11** a été réussie en contrôlant la stœchiométrie du 2-diaminofluorène et l'utilisation d'éthanol comme solvant de réaction. Les composés **10** et **11** ont montré une solubilité augmentée par rapport au composé **9**, car la présence des chaînes aliphatiques rendent ces composés plus solubles dans la plupart des solvants organiques.

Les liens imines résultants de ces réactions ont montré une grande résistance à la réduction par des agents réducteurs communs comme NaBH_4 et la réduction a seulement été possible en le refluxant avec DIBAL. L'hydrolyse du lien azométhine se produit seulement en chauffant pendant des temps prolongés dans l'eau très acidifiée. Les produits n'ont pas montré de décomposition apparente, même après 18 mois en solution dans des conditions ambiantes.

3.2.2 Propriétés optiques et photoluminescences

Tableau 3.2-1 : Caractérisation photophysique des composés dérivés du fluorène

Composé	λ_{abs}	ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ΔE (eV) ^a	E_g (eV) ^b	k_r^c (ns^{-1})	k_{nr}^d (ns^{-1})	Φ_f^e	τ_f^f (ns)	Φ_{Phos}^g	λ_{phos} (nm)	τ_{phos}^h (ms)
1	352	10 000	382	3.4	2.9	0.12	0.03	0.78	6.7	0.05	495	6.8
2	350	10 000	375	3.3	2.9	0.03	0.11	0.20	7.1	0.03	484	7.2
3	416	27 000	486	2.7	2.4	0.06	0.10	0.38	6.4	0.44	543	5.6
4	338	24 000	410	3.3	3.0	0.06	0.07	0.46	7.6	0.38	481	7.3
5	382	16 000	431	3.0	2.8	0.05	0.13	0.27	5.7	0.42	472	7.8
6	446	16 000	520	2.6	2.3	0.01	0.15	0.03	6.4	0.35	555	6.5
7	368	25 000	412	2.6	2.3	0.03	0.11	0.20	7.1	0.47	493	8.1
8	436	13 000	509	3.2	2.8	0.001	0.12	0.01	8.2	0.39	550	7.1
9	361	31 000	445	2.9	2.9	3.6	5.5	0.40	1.1	0.51	495	6.3
10	355	30 000	433	3.1	2.9	2.1	6.3	0.25	1.2	0.46	525	5.9
11	396	35 000	472	2.9	2.8	1.8	6.5	0.22 (0.28) (0.31)	1.2	0.13	555	7.6

^a Différence énergétique entre la HOMO et la LUMO mesurée à partir de l'intersection des spectres d'absorption et de fluorescence normalisés. ^b Différence énergétique entre la HOMO et la LUMO mesurée à partir du commencement de l'absorbance. ^c Constante cinétique radiative $k_r = \Phi_f / \tau_f$. ^d Constante cinétique non-radiative $k_{nr} = k_r(1-\Phi_f) / \Phi_f$. ^e Les valeurs entre parenthèses ont été mesurées à 77 K dans une matrice d'éthanol / méthanol 4 / 1. ^f Temps de vie de fluorescence mesuré à λ_{em} maximale. ^g Rendement quantique de phosphorescence. ^h Temps de vie de phosphorescence mesuré à λ_{phos} maximale.

Dans le présent chapitre, les transitions électroniques qui sont à l'étude ce sont les transitions $\pi-\pi^*$. Il s'agit bien de transitions plus facilement affectées par la lumière visible dans le cas des composés à base de fluorène. Le changement du degré de conjugaison peut être observé à partir du changement de la couleur des composés allant du jaune (composés 1, 2 et 4) au mauve (composés 3 et 6). Ce changement se manifeste aussi dans les déplacements bathochromiques dans les spectres d'absorption. Ce changement prononcé dans l'absorption est un indicateur de la nature conjuguée du lien imine. De cette façon, les niveaux de transitions électroniques $\pi-\pi^*$ se trouvent à être réduits en énergie suite à la stabilisation produite par l'augmentation du degré de conjugaison. Dans la Figure 3.2-1 et le Tableau 3.2-1, il y a un déplacement bathochromique allant jusqu'à 66 nm dans les composés 1 et 3. Ceci confirme la nature conjuguée des dérivés azométhine. Pour comprendre l'augmentation du degré de conjugaison des composés 1 et 3, il y a eu un ajout de groupes électroniques. Premièrement, comme déjà mentionné, l'ajout du lien azométhine met en place un double lien qui permet la délocalisation des électrons π . Deuxièmement, la présence d'un groupement électroattracteur, comme la partie nitro dans la molécule, permet aussi une plus grande délocalisation des électrons π .

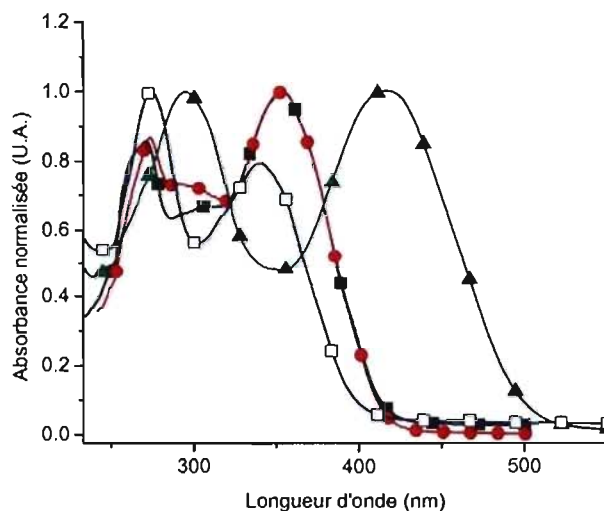


Figure 3.2-1: Spectres normalisés d'absorption des composés **1** (carrés noirs pleins), **2** (cercles rouges pleins), **3** (triangles verts pleins), et **4** (carrés bleus vides) enregistrés dans l'acétonitrile dégazé.

Les composés **1** et **3** sont une référence pour illustrer l'influence du changement de groupements fonctionnels. Le groupement nitro, électroattracteur, du composé **3** change de façon importante le spectre d'absorption, comparé au composé **1** où aucun groupement additionnel n'est présent sur la molécule. Cependant, la présence du groupement amino sur le fluorène n'a pas une aussi grande influence sur les propriétés spectroscopiques étant donné le faible changement dans les spectres entre les composés **1** et **2**. Le groupement amino du composé **2**, malgré son effet électrodonneur, ne semble pas avoir une grande influence dans la position 2 du fluorène.

Le même type de déplacement peut être observé dans le spectre d'émission où les déplacements bathochromiques vont jusqu'à 111 nm, Figure 3.2-2 et Tableau 3.2-1. Donc la stabilisation par l'augmentation du degré de conjugaison est responsable de ces changements dans l'émission. Les coefficients d'absorptivité augmentent avec le degré de conjugaison, car, plus le degré de conjugaison est augmenté, plus les transitions π - π^* sont permises. Le composé 4 montre quant à lui un déplacement hypsochromique par rapport aux composés 1 et 2. Ceci démontre que l'ajout d'une partie benzyle dans la molécule n'est pas aussi stabilisateur que l'ajout d'un thiophène. En plus, ce composé ne possède pas de groupements électrodonneurs ou électroattracteurs qui pourraient faciliter la délocalisation des électrons π à travers la molécule.

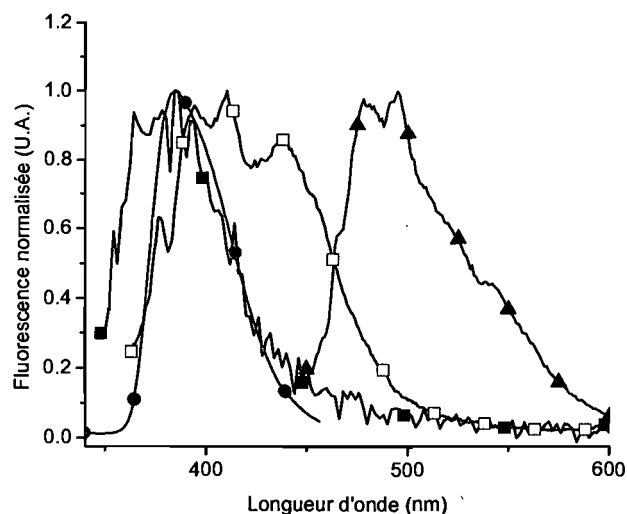


Figure 3.2-2 : Spectres normalisés de fluorescence des composés 1 (carrés noirs pleins), 2 (cercles rouges pleins), 3 (triangles verts pleins), et 4 (carrés bleus vides) enregistrés dans l'acétonitrile dégazé.

Il est étonnant d'observer que les composés 5, 6 et 7, montrés dans le Tableau 3.2-1, ont un déplacement bathochromique dans leur spectre d'absorption de 30 nm exactement par rapport à leur analogue dimère correspondant, soient les dimères 1, 3 et 4. Ceci laisse anticiper que la stabilisation par l'augmentation de la conjugaison suite à l'ajout d'un lien imine est de 30 nm soit 23 kJ/mol. Le spectre d'émission de ces trimères est aussi déplacé bathochromiquement. Ceci confirme aussi l'augmentation du degré de conjugaison par l'ajout d'un lien imine.

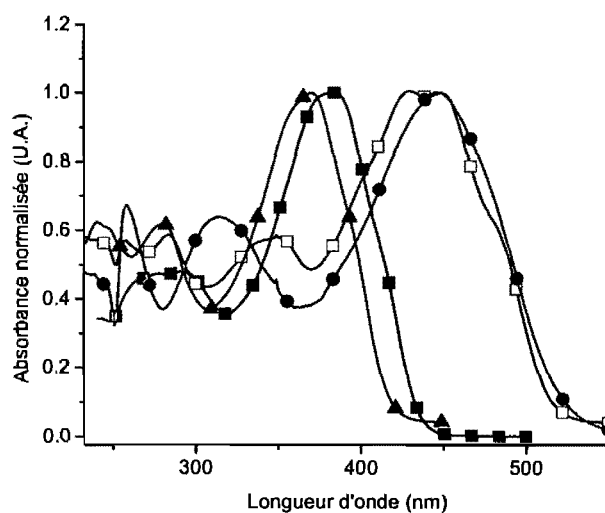


Figure 3.2-3 : Spectre normalisé d'absorption des composés 5 (carrés noirs pleins), 6 (cercles rouges pleins), 7 (triangles verts pleins) et 8 (carrés bleus pleins), enregistré dans l'acétonitrile dégazé.

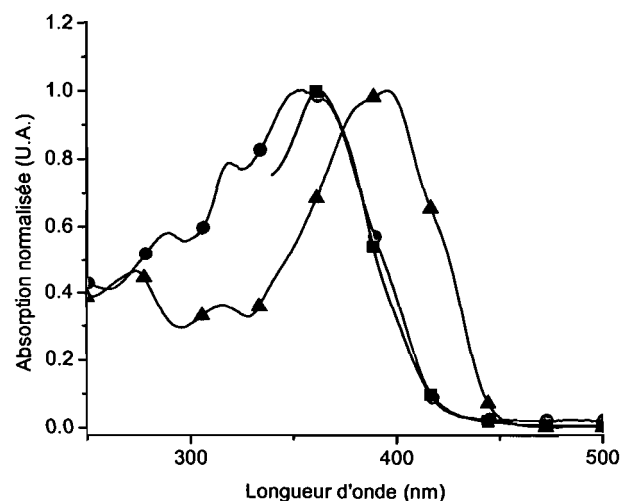


Figure 3.2-4 : Spectre normalisé d'absorption des **9** (carrés noirs pleins), **10** (cercles rouges pleins) et **11** (triangles vert pleins) enregistré dans l'acétonitrile dégazé.

Dans le cas du composé **6**, le groupement électroattracteur nitro en position 2 du thiophène change les propriétés de la molécule par rapport au composé **5** qui ne possède pas de groupement électronique. Il y a un changement bathochromique de 64 nm entre ces deux composés. Résultant de la délocalisation des électrons suite au fait que les deux groupements nitro, placés aux deux extrémités de la molécule **6**, attirent les électrons π à travers la molécule. Le composé **7** possède un déplacement hypsochromique par rapport au composé **5**, comme dans le cas du dimère correspondant, composé **4**, où les parties benzyles ne stabilisent pas suffisamment les transitions électroniques. De plus, ce composé ne possède pas de groupements électroniques.

Le composé **8** est une molécule intéressante. Premièrement, cette molécule est composée de deux fluorènes mis ensemble par l'intermédiaire d'un thiophène qui est à la fois stabilisé par des groupements électroattracteurs et part des groupements esters. Deuxièmement, il s'agit

d'une molécule trimère possédant deux liens azométhine qui augmente le degré de conjugaison. Un haut degré de conjugaison et un thiophène stabilisé font en sorte que cette molécule montre un très fort déplacement bathochromique dans le spectre d'absorption (Figure 3.2-3), par rapport au dimère 1, au trimère 5 ainsi qu'aux molécules faites entièrement à base de fluorènes comme les composés 9 à 11. La stabilisation par le degré de conjugaison dans cette molécule est aussi responsable du déplacement dans le spectre d'émission observé.

Les molécules à base de fluorène uniquement ne possèdent pas un grand déplacement bathochromique comme les composés formés à base de thiophène et fluorène dans la même molécule. Cependant à l'intérieur de ce groupe de molécules, l'augmentation du degré de conjugaison par l'ajout d'un lien imine augmente le déplacement bathochromique. C'est le cas du trimère 11 qui a un déplacement de 41 nm par rapport au dimère 10 et de 35 nm par rapport au dimère 9. Le déplacement entre les deux dimères 9 et 10 n'est pas très grand, ce qui laisse croire que le groupement aldéhyde du composé 10 n'a pas une aussi grande influence dans cette molécule à la position 2 du fluorène. Les spectres d'émission à la Figure 3.2-5 confirment cette tendance dans le déplacement des spectres pour ce groupe de composés.

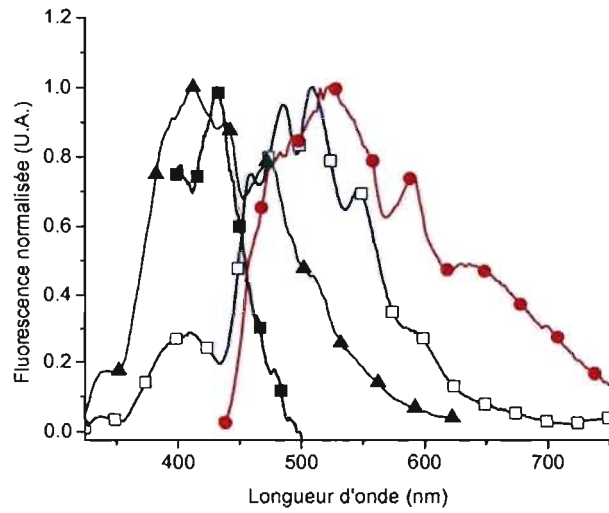


Figure 3.2-5 : Spectre normalisé de fluorescence des composés **5** (carrés noirs pleins), **6** (cercles rouges pleins), **7** (triangles bruns ouverts) et **8** (cercles rouges pleins) enregistré dans l'acétonitrile dégazé

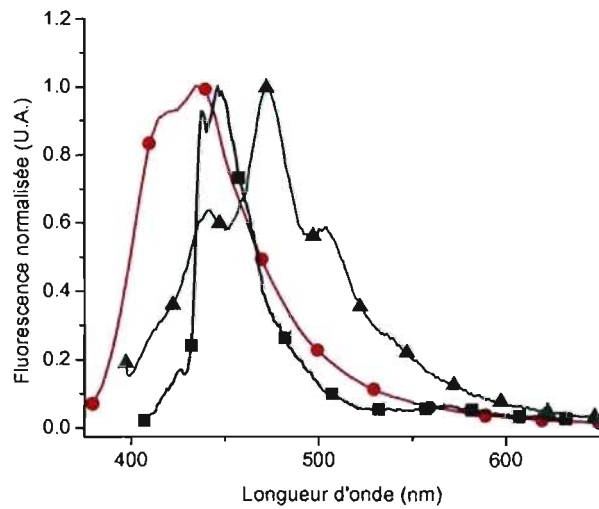


Figure 3.2-6 : Spectre normalisé de fluorescence des composés **9** (carrés noirs), **10** (cercles rouges) et **11** (triangles verts) enregistré dans l'acétonitrile dégazé

L'allure des spectres d'absorption de ces dérivés de composés fluorène n'est pas bien définie ou structurée comme c'est le cas pour le fluorène. Ceci est un indicateur du manque d'ordre dans l'état singulet fondamental ou excité pour les dimères et les trimères. Cela peut indiquer que les structures moléculaires ne sont pas parfaitement rigides, mais qu'elles peuvent avoir un certain degré de contorsions et rotations. Ceci est aussi vérifié en comparant le modeste déplacement bathochromique dans l'absorption et l'émission de ces oligofluorènes avec les déplacements observés pour des composés très conjugués comme c'est le cas des oligomères azométhinés formés uniquement à base de thiophène.¹⁹ Les structures cristallines montrent aussi que ces molécules ne sont pas linéaires et complètement rigides.

L'énergie relative qui résulte de la différence entre les états singulets fondamentaux et excités provient de l'intersection des spectres d'absorbance et de fluorescence ayant été normalisés.²⁴ Il s'agit donc de l'énergie associée au *band-gap* (ΔE) entre les orbitales moléculaires *HOMO* et *LUMO*. En d'autres mots, c'est l'énergie associée à la valeur de ΔE qu'il faut obtenir afin que la molécule puisse devenir conductrice. Plus la valeur de cette énergie est faible, plus elle sera en mesure de conduire de l'électricité.

Une autre méthode pour calculer la différence énergétique entre la *HOMO* et la *LUMO* est celle qui consiste à prendre le début de l'absorbance de la molécule dans la région du spectre qui est moins énergétique à plus haute longueur d'onde ceci nous donnant la valeur de E_g . Seules les valeurs de ΔE seront discutées ici étant donné que les valeurs calculées de E_g suivent la même tendance. Toutefois, le grand changement dans les propriétés semiconductrices est évident dans le Tableau 3.2-1. Par exemple, le composé **3** possède la valeur de ΔE de 2.7 eV, le composé **1** de 3.4 eV. La plus faible valeur de ΔE pour le composé **3** indique qu'il a été stabilisé davantage. Ceci est produit par l'ajout d'un groupement qui

attire les électrons comme le groupement nitro. Par la suite, avec l'augmentation du degré de conjugaison dans les cas de composés trimères **5**, **6** et **7**, il a été observé que la valeur de ΔE est plus faible que pour les composés dimères correspondants. Dans le cas de la série de molécules **8** à **11**, le ΔE est aussi abaissé par l'augmentation de la conjugaison. Ainsi, il a été observé que la stabilisation par conjugaison fait en sorte que les valeurs de *band-gap* sont plus faibles pour les molécules qui sont plus conjuguées présentant ainsi de grands déplacements bathochromiques.

L'efficacité émettrice d'une molécule est mesurée par son rendement quantique. Le composé **1** possède un rendement quantique de fluorescence (Φ_f) élevé, notamment de 78 %. Cependant, le composé **2**, qui est différent du composé **1** seulement par l'ajout d'une amine, possède un rendement quantique de fluorescence de seulement 20 %. Il est connu qu'un groupement amine libre peut être photoionisé et subir un transfert de charge.^{25, 26} Il est aussi connu que les groupements azométhine désactivent une bonne partie de leurs états excités par interconversion interne. Ceci explique les rendements quantiques des composés trimères plus faibles que ceux des dimères car il y a deux groupements azométhine au lieu d'un. Pour confirmer la raison de cette fluorescence réduite, les propriétés des états excités des molécules azométhinées ont été examinées spectroscopiquement par temps de vie. Des temps de vie mono-exponentiels de fluorescence ont été mesurés, confirmant ainsi un processus de désactivation unimoléculaire de l'état singulet excité. De plus, les valeurs des constantes cinétiques radiatives (k_f) et non-radiatives (k_{nr}) sont comparables pour tous les composés (Tableau 3.2-1). Alors, la désactivation de l'état excité doit avoir lieu par des voies comme la conversion interne ou la conversion intersystème de l'état triplet.

La désactivation par photoionisation ou photoisomérisation peut être éliminée car des intermédiaires ioniques n'ont pas été observés. La confirmation de désactivation par

conversion interne est possible par des mesures de fluorescence à 77 K. À cette température, tous les processus de dissipation d'énergie par rotation de lien sont supprimés et l'émission de lumière est augmentée (Figure 3.2-7). De cette façon, les mesures de fluorescence à 77K confirment que la désactivation par conversion interne est seulement de 9 %, Tableau 3.2-1, par rapport à la désactivation des états excités selon la relation : $\Phi_f(77\text{ K}) - \Phi_f(\text{RT}) \approx \Phi_{IC}$. Alors, le restant de l'énergie dissipée doit se produire par un processus de ISC selon la relation de la conservation d'énergie : $\Phi_f + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} \approx 1$.

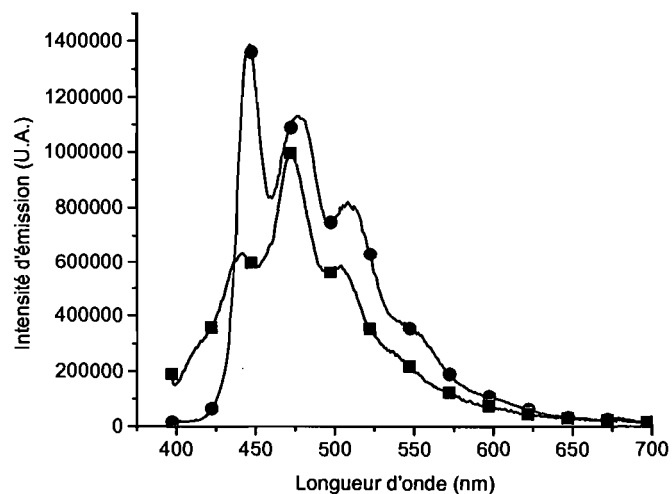


Figure 3.2-7 : Spectres de fluorescence à 25 °C (carrés noirs) et à 77 K (cercles rouges) enregistrées dans une matrice d'éthanol / méthanol 4:1 dégazée du composé **10**, $\lambda_{ex} = 386$ nm.

La voie qui mène les états singulets excités vers des états triplets est plutôt le résultat de l'induction du couplage de spin par l'effet d'un atome lourd.²⁷⁻²⁹ Cette transformation des états excités est encore augmentée par l'azote du lien azométhine qui ajoute sa contribution au phénomène de couplage par atome lourd. En outre, le haut degré de conjugaison a pour effet de raccourcir la différence énergétique entre le singulet et le triplet ce qui contribue à une augmentation du ISC. La photolyse par impulsions laser (LFP) qui est une technique utilisée pour étudier la formation des états triplets n'a donné étrangement aucun signal des composés dérivés de fluorène azométhinés.

À partir des données dans le Tableau 3.2-1 et selon l'équation de la conservation de l'énergie, le Φ_T devrait être d'environ 0.7 pour la plupart des molécules. De cette façon, les états triplets de ces composés devraient être détectés par LFP. Cependant, comme aucun signal n'a pas été

observé, la Figure 3.2-8 montre une comparaison entre le signal produit par le triplet des benzophénones et le signal obtenu par la molécule 5.

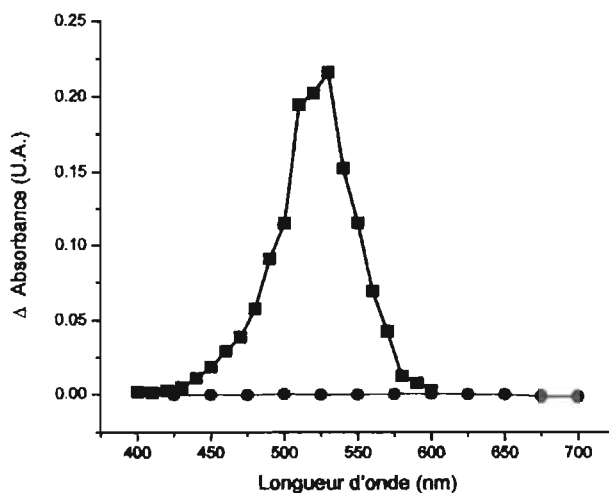


Figure 3.2-8 : Spectre d'absorption de l'espèce transitoire du benzophénone (carrés noirs) et du composé 5 (cercles rouges) enregistré dans l'acétonitrile anhydre et dégazé, dans un intervalle de temps de 8 μ S après l'excitation par une impulsion laser à 266 nm.

Ainsi, l'état triplet doit être auto-désactivé par le lien azométhine. La concentration effective doit être de 1 M de molécule désactivatrice des états triplet pour une désactivation intramoléculaire et intermoléculaire complète. La concentration maximale de triplets produits par l'excitation du laser est dans l'ordre du μ M. La différence dans l'ordre de grandeur entre les deux concentrations, de l'espèce excitée et non-excitée, est de 10^6 . Il s'agit d'une différence suffisante pour une désactivation efficace des triplets de composés à base de fluorène. Les fluorènes azométhinés sont alors de candidats viables pour des dispositifs d'affichage, car l'état triplet non-désiré est efficacement désactivé par des voies non-radiatives. Cela mène à une émission de lumière d'une seule et unique couleur produite par la désactivation radiative de l'état singulet seulement.

Des mesures de phosphorescence ont été effectuées à 77 K afin de valider les résultats obtenus par la technique de LFP. À cette basse température, tous les processus de désactivation par diffusion sont supprimés et tout autre processus de désactivation est réduit. L'émission à partir de l'état triplet est observée comme ayant un déplacement bathochromique relatif à l'émission par fluorescence pour tous les composés (Tableau 3.2-1, Figure 3.2-9 et Figure 3.2-10). Le déplacement de la phosphorescence relative en fonction du degré de conjugaison suit la même tendance que celle de l'absorption et celle de la fluorescence. Ceci confirme une plus grande stabilité ce qui se traduit par un décroissement de la différence entre les niveaux d'énergie de la molécule.

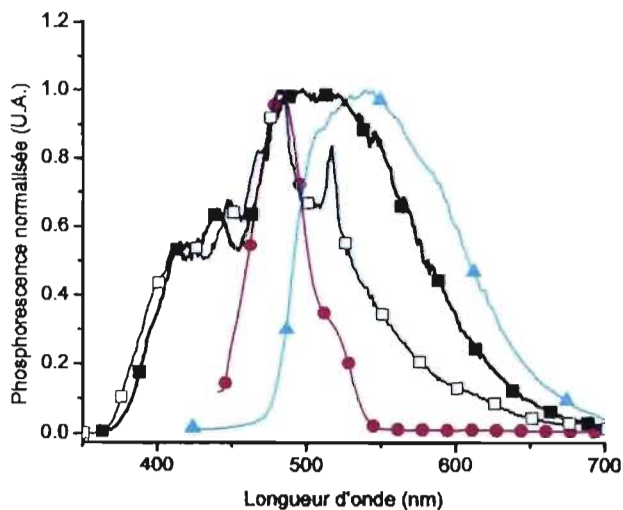


Figure 3.2-9 : Spectres normalisés de phosphorescence des composés 1 (carrés noirs pleins), 2 (cercles rouges pleins), 3 (triangles verts pleins), et 4 (carrés bleus vides) enregistrés à 77 K dans une matrice de 4:1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé correspondant.

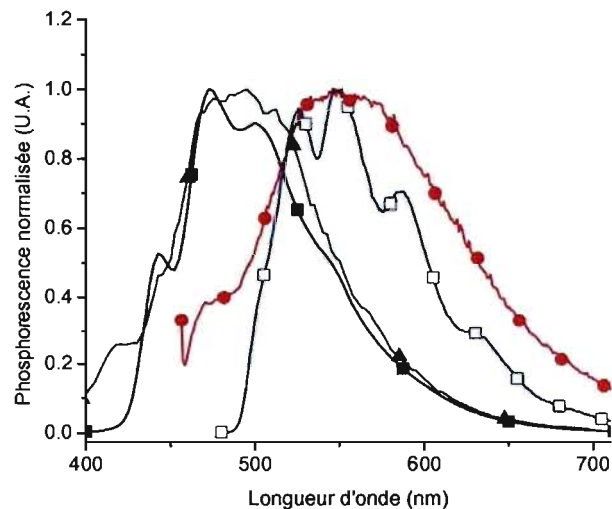


Figure 3.2-10 : Spectre normalisé de phosphorescence des composés **5** (carrés noirs pleins), **6** (cercles rouges pleins), **7** (triangles verts pleins) et **8** (carrés bleus ouverts) enregistré dans une matrice de 4:1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé correspondant.

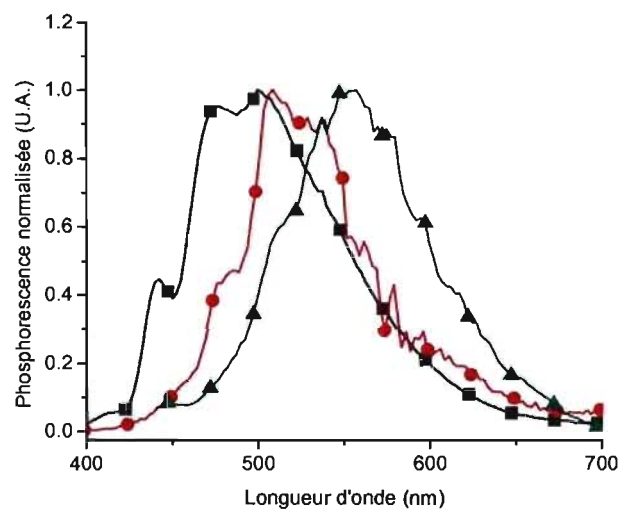


Figure 3.2-11 : Spectre normalisé de phosphorescence pour les composés **9** (carrés noirs pleins), **10** (cercles rouges pleins) et **11** (triangles verts pleins) enregistrés dans une matrice de 4 : 1 éthanol / méthanol et excité à la longueur d'onde d'Absorption maximale du composé correspondant.

Notamment, comme montré par les Figure 3.2-10 et Figure 3.2-12, l'émission par phosphorescence a été observée pour tous ces composés dérivés de fluorène azométhines. Cependant, ces données confirment que ces composés conjugués forment un état triplet de façon significative lorsque les processus de désactivation sont très réduits à faible température. De plus, ce phénomène confirme que la désactivation des états triplets se produit par transfert d'énergie. Alors, la désactivation de l'état triplet de ces composés peut se produire par dissipation d'énergie soit par phosphorescence radiative, soit par ISC non-radiatif. Mais la dissipation d'énergie par voie radiative est seulement observée à de très basses températures.

3.2.3 Électrochimie

Par les mesures de voltampérométrie cyclique, il a été trouvé que les dérivés de fluorène azométhines suivent un processus oxydatif à un électron. Il a aussi été observé que les processus d'oxydation comme celui du composé **6** sont quasi-réversibles, comme montré par la Figure 3.2-12. Ceci est en contradiction avec des études précédentes qui ont montré un processus oxydatif non-réversible indépendamment des conditions expérimentales. Les processus anodiques sont irréversibles aussi pour la plupart de dérivés de fluorène.³⁰

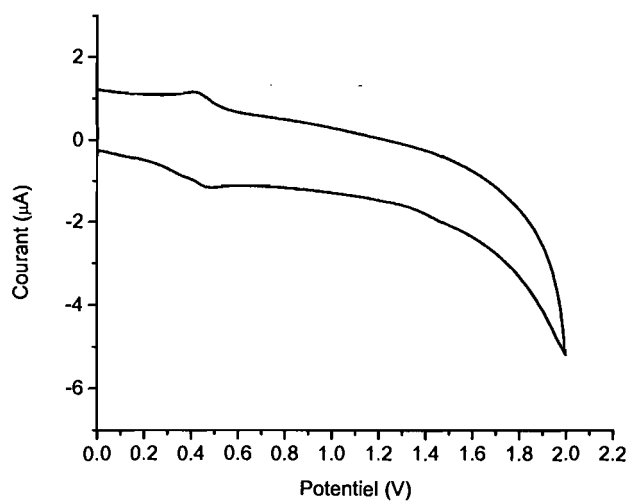


Figure 3.2-12 : Voltammogramme cyclique non-corrige de l'oxydation du composé **6** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

Dans le passé, les études électrochimiques ont été effectuées sur des azométhines ayant seulement des unités aryles simples, ces composés ont montré une oxydation irréversible et des potentiels d'oxydation très élevés.³¹⁻³⁴ Ainsi, ce type de composés azométhines possèdent des propriétés qui limitent leur utilisation dans des dispositifs d'affichage.^{15, 31, 34-39} Les études réalisées dans le passé ont également montré que ces azométhines sont si réactives qu'elles se décomposent lors de l'oxydation électrochimique.

Tableau 3.2-2 : Propriétés électrochimiques de dérivés de fluorène azométhines.

Composé	E_{pa}^a (V)	E_{pc}^b (V)	HOMO ^c (eV)	LUMO ^c (eV)	E_g^d (eV)
1	1.46	-1.92	6.0	3.1	2.9
2	1.38	-	6.1	4.8	1.3
3	1.65	-0.96	6.2	4.2	2.0
4	1.42	-2.14	6.0	3.0	3.0
5	1.26	-1.20	6.0	4.0	1.9
6	0.49	-0.78	5.1	4.2	0.9
7	1.38	-0.50	5.9	4.7	1.2
8	1.24	-1.28	5.9	3.8	2.1
9	1.53	-1.12	5.6	3.6	2.9
10	1.42	-1.18	5.7	3.6	2.1
11	1.41	-1.52	5.6	2.9	2.7

^a Potentiel d'oxydation. ^b Potentiel de réduction. ^c Relatif au vide. ^d Band-gap mesuré électrochimiquement.

Mis à part le processus d'oxydation qui démontre le dopage de type p de composés examinés ici, Ces composés montrent aussi une ou deux réductions électrochimiques réversibles qui sont

en plus observées à des bas potentiels, comme montré par la Figure 3.2-13 pour le composé 6. Comme ces processus ne sont pas présents dans tous les composés azométhines, ces réductions ne sont pas celles du lien azométhine. Il s'agit souvent de la réduction des groupements fonctionnels comme les groupements NO_2 du composé 6. Ceci est aussi confirmé par l'absence de réduction avec des réducteurs standards comme le NaBH_4 qui confirme la stabilité du lien imine. Alors, le processus provient de la réduction des parties fluorényle ou groupements fonctionnels, confirmant ainsi le dopage n. Contrairement aux oligofluorènes conventionnels qui sont réduits seulement à de hauts potentiels cathodiques, nos composés présentent des bas potentiels de réduction ayant ainsi de plus basses barrières de travail. Cela les rend compatibles avec des cathodes couramment utilisées. En conséquence, il est possible d'éliminer une couche injectrice d'électrons pour ces composés lorsqu'ils sont utilisés dans des OLEDs.

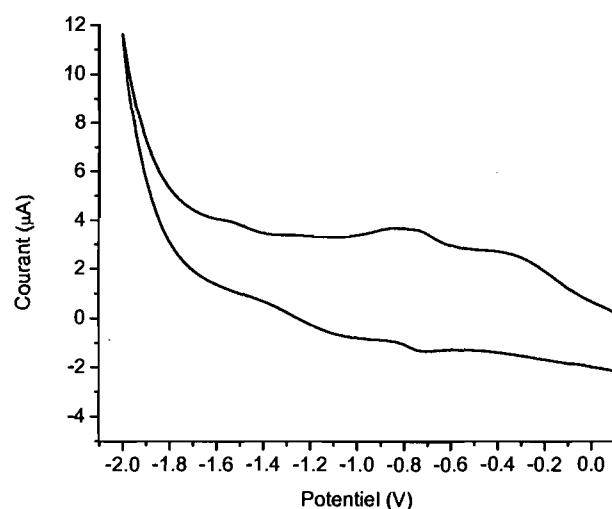


Figure 3.2-13 : Voltammogramme cyclique non-corrige de la réduction du composé 6 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF_6 en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

Le potentiel d'ionisation (IP) et les affinités électroniques (EA) sont nécessaires pour déterminer les propriétés *HOMO-LUMO* des dérivés de fluorène azométhines. Ces valeurs sont

calculées à partir des potentiels d'oxydation et de réduction déterminés par la voltampérométrie cyclique.

Les figures qui suivent nous permettent de remarquer et de confirmer les caractéristiques d'oxydation et les faibles potentiels de réduction des composés étudiés.

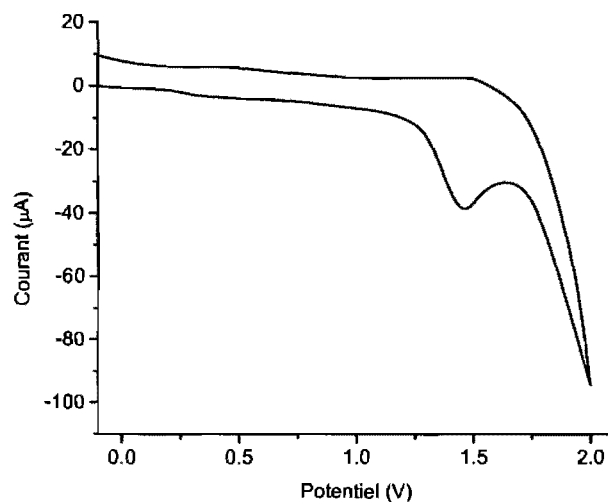


Figure 3.2-14 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 1 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

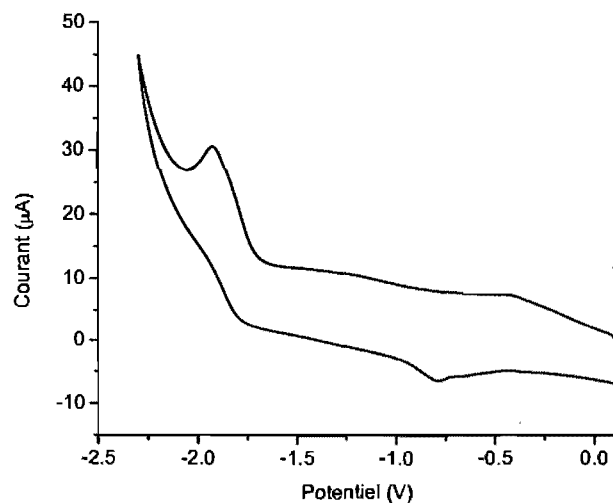


Figure 3.2-15 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé 1 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

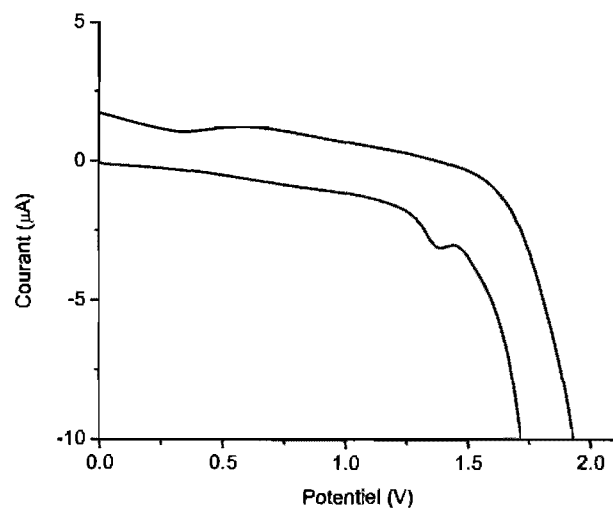


Figure 3.2-16 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé 2 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

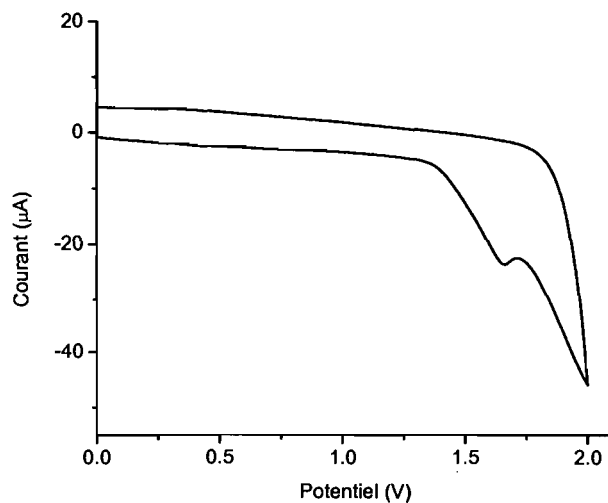


Figure 3.2-17 : Voltammogramme cyclique non-corrige de l'oxydation du composé 3 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

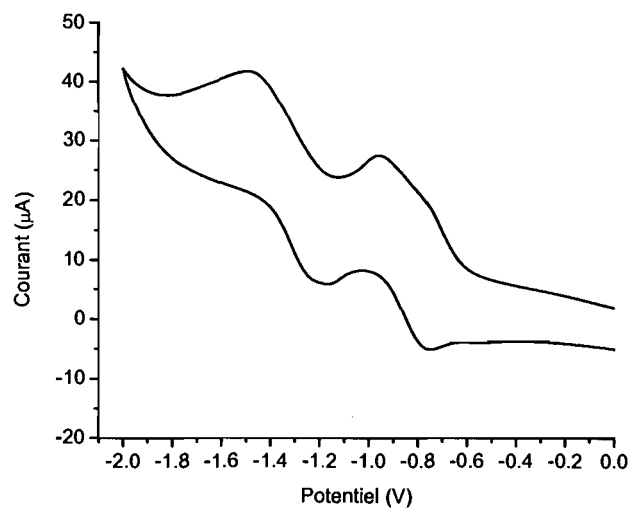


Figure 3.2-18 : Voltammogramme cyclique non-corrige de la réduction du composé 3 dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

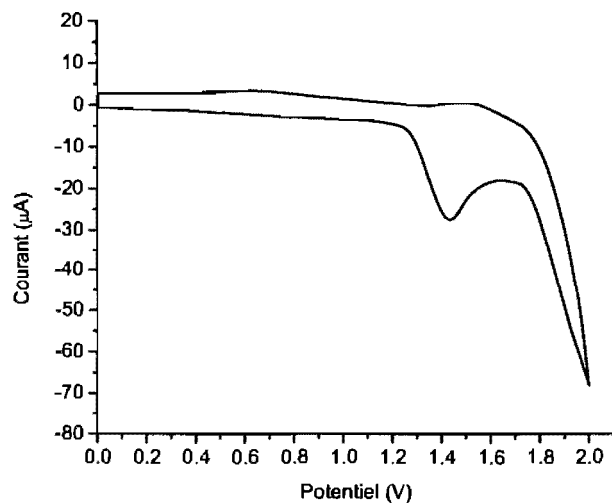


Figure 3.2-19 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé **4** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

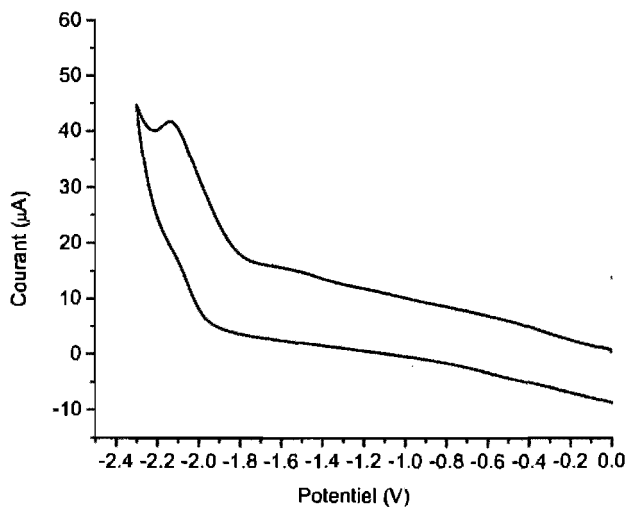


Figure 3.2-20 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé **4** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

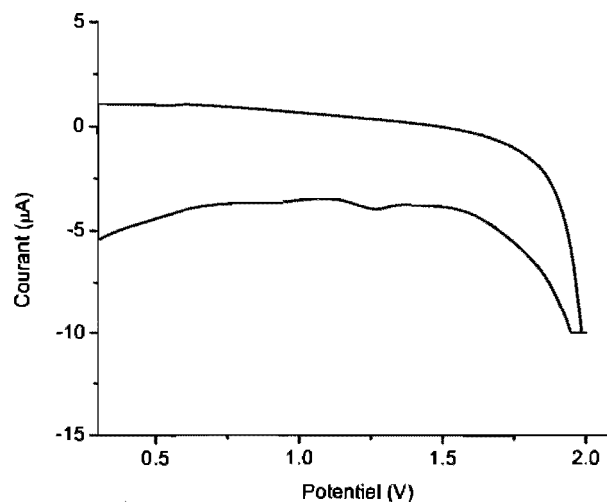


Figure 3.2-21 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé **5** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

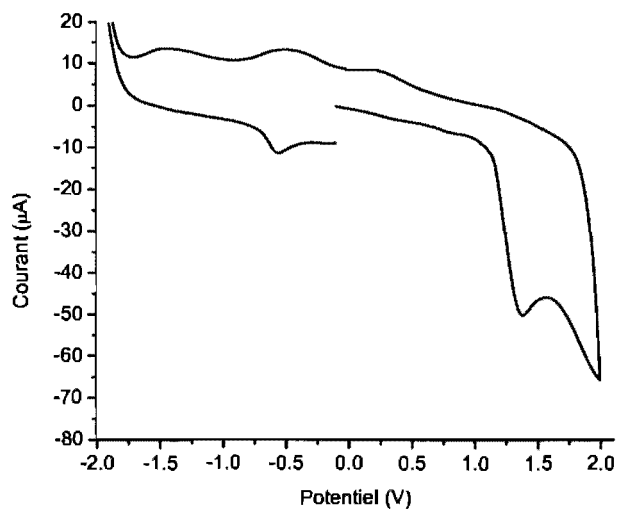


Figure 3.2-22 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation et la réduction du composé **7** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

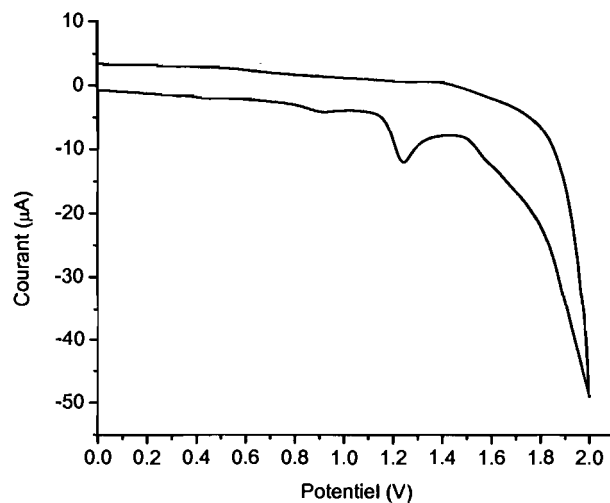


Figure 3.2-23 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation du composé **8** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

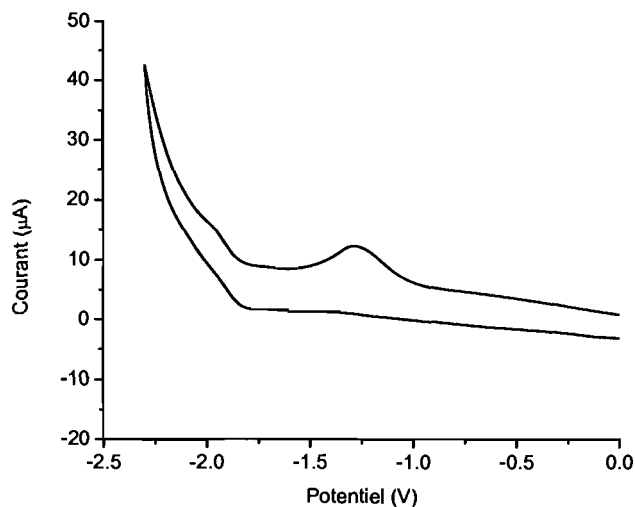


Figure 3.2-24 : Voltammogramme cyclique non-corrigé de la réduction du composé **8** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

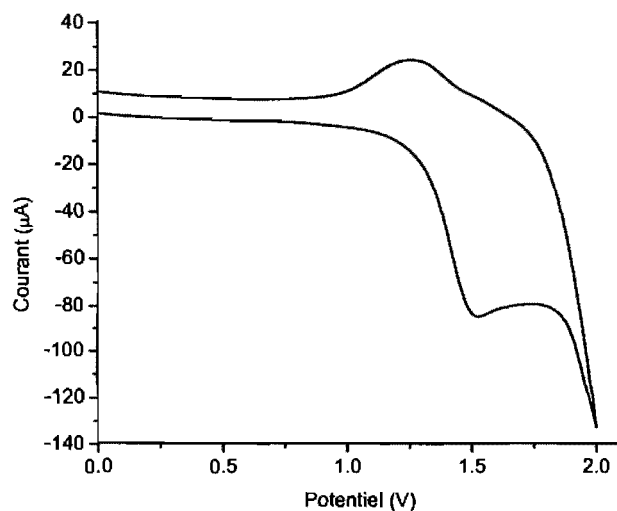


Figure 3.2-25 : Voltammogramme cyclique non-corrige de l'oxydation du composé **9** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

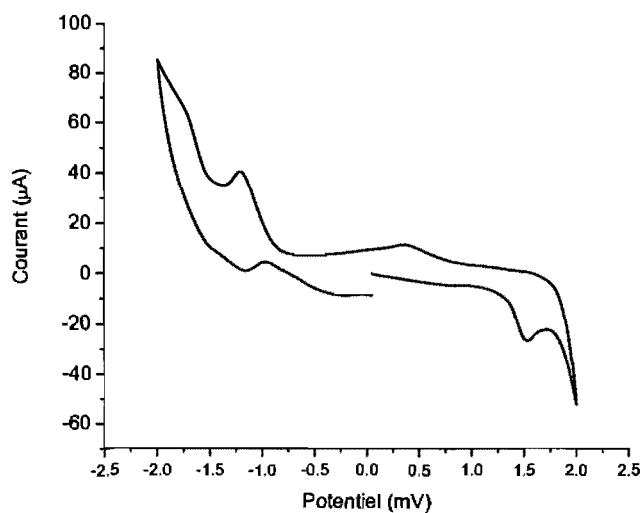


Figure 3.2-26 : Voltammogramme cyclique non-corrige de l'oxydation et de la réduction du composé **10** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

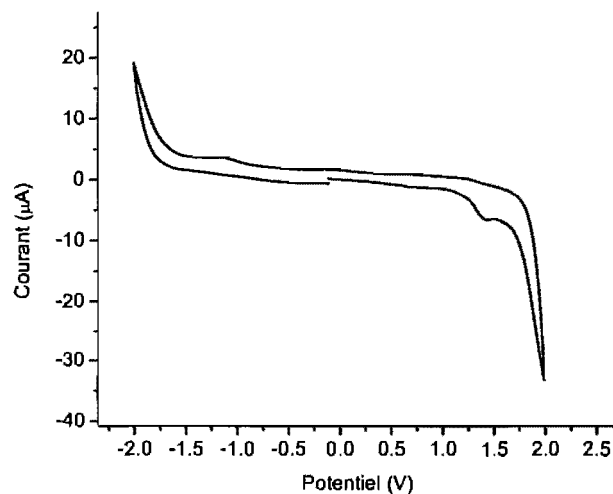


Figure 3.2-27: Voltammogramme cyclique non-corrigé de l'oxydation et de la réduction du composé **11** dans une solution de dichlorométhane anhydre et dégazée de 0.1 M de TBAPF₆ en prenant les électrodes de référence Ag/AgCl et une électrode de travail de Pt.

Les niveaux d'énergie des orbitales *HOMO* et *LUMO* de tous les composés sont donnés au Tableau 3.2-2. Les bas potentiels d'oxydation font en sorte que les niveaux *HOMO* sont plus bas que pour des oligofluorènes conventionnels. Les niveaux d'énergie des *LUMO* sont réduits de sorte qu'ils sont comparables en énergie aux électrodes couramment utilisées comme le calcium (2.9 eV) et le magnésium (3.7 eV).⁴⁰ Ces niveaux d'énergie impliquent un travail relativement faible à réaliser pour injecter un électron de la cathode vers la *LUMO* du fluorényle. Pour tous ces composés, une amélioration est prévisible lors de l'injection des électrons à partir des cathodes car il n'est pas nécessaire d'utiliser une couche injectrice d'électrons.^{40, 41} Il serait donc plus facile de construire des dispositifs d'affichage qui par la suite seraient plus efficaces.

Les potentiels d'oxydation combinés avec ceux de la réduction donnent une bonne représentation des valeurs de *band-gap* (E_g), montrées dans le Tableau 3.2-2. Ces valeurs de E_g de composés dérivés de fluorène azométhinés sont plus faibles que les valeurs de polymères à base de fluorène, $E_g = 3.04$ eV.⁴² Une autre preuve de la grande stabilité de ces composés est leurs caractéristiques spectroscopiques qui démontrent un degré de conjugaison augmenté. Ainsi, les valeurs de E_g trouvées électrochimiquement sont similaires aux valeurs trouvées spectroscopiquement.

3.2.4 Structure cristalline

Pour ces composés, au niveau du lien azométhine, tout comme pour son analogue carboné, il est possible d'avoir deux types d'isomères, *E* et *Z*. Différencier ces deux types d'isomères par spectroscopie RMN-¹H est difficile. Les données par RMN montrent seulement un pic aux niveaux de déplacements des imines, laissant croire à la formation exclusive de l'isomère le plus thermodynamiquement stable, l'isomère *E*. La structure cristalline obtenue pour les composés **5** et **11** confirme que les deux liens azométhines adoptent la conformation *E* (Figure 3.2-28 et Figure 3.2-29). Ainsi, on suppose que pour tous les composés, il y a exclusivement la formation de l'isomère *E* qui est le plus thermodynamiquement stable, comme le démontre la présence d'un seul pic imine dans tous les spectres RMN.

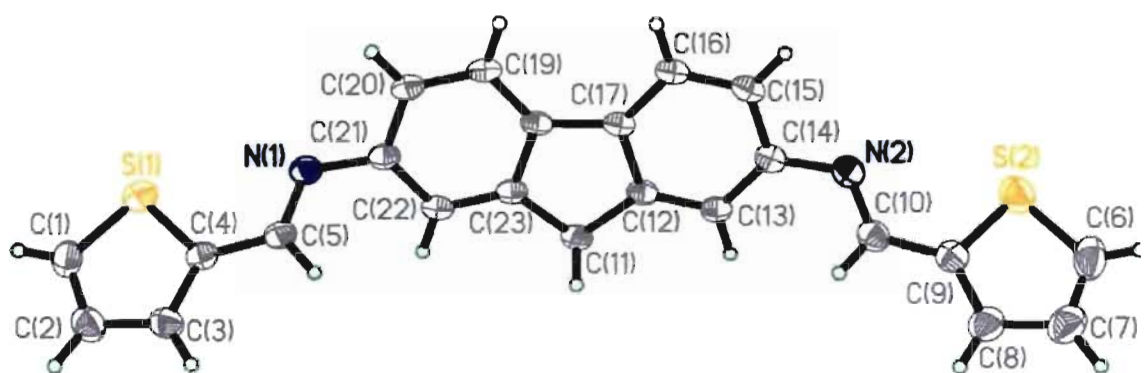


Figure 3.2-28 : Structure cristalline de **5** avec les numéros des atomes (en haut). Structure observée le long de l'axe *a* de la maille cristalline (en bas).

Tableau 3.2-3 : Paramètres sélectionnés à partir de la structure cristalline de 5.

	Côté A	Côté B
Angle du plan ^a	48.07 (4)	45.85 (4)
-C=N-	1.269 (3)	1.268 (3)
Aryle-C	1.440 (3)	1.440 (3)
=N-Aryle	1.418 (3)	1.416 (3)

^a Angle moyen du groupe aryle terminal par rapport à l'unité de fluorène centrale

Pour le composé **5**, on observe une torsion au niveau du lien azométhine où les unités thiophène montrent une orientation anti-parallèle par rapport à l'unité fluorène centrale. L'avantage de cette configuration est le grand degré de conjugaison. Contrairement aux analogues formés seulement à base de thiophène,^{43, 44} les unités fluorène n'adoptent pas une configuration complètement linéaire. L'angle de torsion qui se produit entre les plans des unités thiophènes terminales et le plan du fluorène central est de 48.07 et 45.85 degrés. Comme il ne s'agit pas d'une molécule formée seulement avec des unités thiophène, ce composé ne montre pas une conformation complètement linéaire. La torsion se fait au niveau du lien azométhine comme montré par la Figure **3.2-28**. Tout comme pour les composés à base de fluorène uniquement, il est aussi nécessaire d'avoir une déviation de la planarité pour minimiser les contraintes stériques entre l'hydrogène ortho dans l'anneau thiophène et l'hydrogène du lien azométhine, H5...H22 et H10...H13. Pour cette molécule il n'y a pas eu d'empilement π apparent. Le réseau cristallin de cette molécule est donc moins dense que celui du composé **11**.

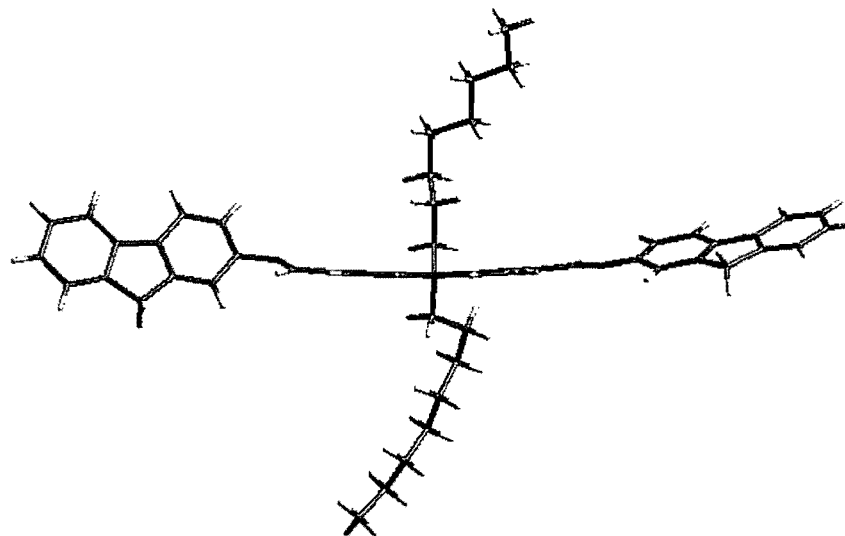
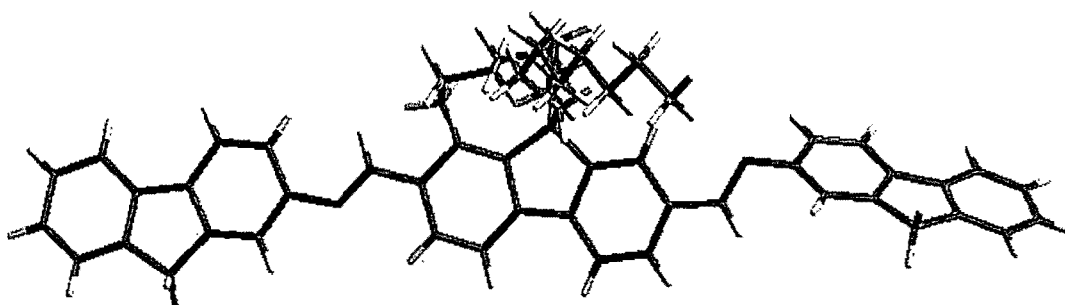
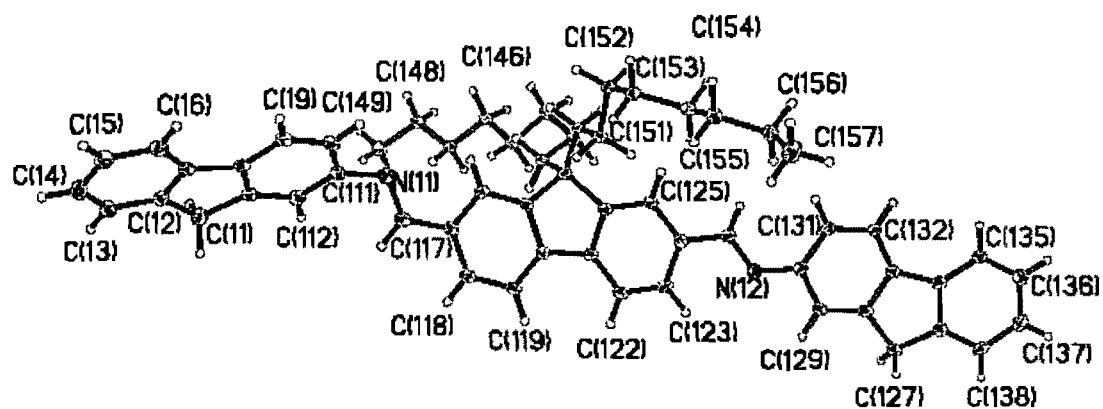


Figure 3.2-29 : Structure cristalline de **11** avec les numéros des atomes (en haut). Structure observée le long de l'axe *a* de la maille cristalline (au milieu) et parallèle au plan du fluorène central (en bas).

Tableau 3.2-4 : Paramètres sélectionnés à partir de la structure cristalline de **12**.

	Côté A	Côté B
Angle du plan ^a	26.44 (3)	65.50 (4)
-C=N-	1.287 (3)	1.290 (3)
Aryle-C	1.465 (3)	1.461 (3)
=N-Aryle	1.419 (3)	1.427 (3)

^a Angle moyen du groupe aryle terminal par rapport à l'unité de fluorène centrale

La structure cristalline du composé **11** montre les unités fluorène dans une orientation anti-parallèle. Ils adoptent un angle moyen tordu au niveau des plans de fluorènes terminaux de 26.7° et de 65.3° par rapport au plan du fluorène central, la torsion se fait donc aussi au niveau des liens azométhine, montrée dans la Figure 3.2-29. Cet angle mesuré est équivalent à celui qui se produit au niveau des imines des composés ayant des unités aryle homogènes ayant des plans moyens tordus entre 55° et 65° à partir de l'unité aryle centrale.^{22, 35, 45-48} Il est nécessaire que la structure ne soit pas planaire pour des composés azométhinés homoaryles. De cette façon, il est possible de minimiser les contraintes énergétiques produites par l'encombrement stérique entre l'hydrogène ortho dans l'anneau aryle et l'hydrogène du lien azométhine, H112...H117 et H131...H141, qui sont séparés seulement par 2.19 Å.^{46, 48}

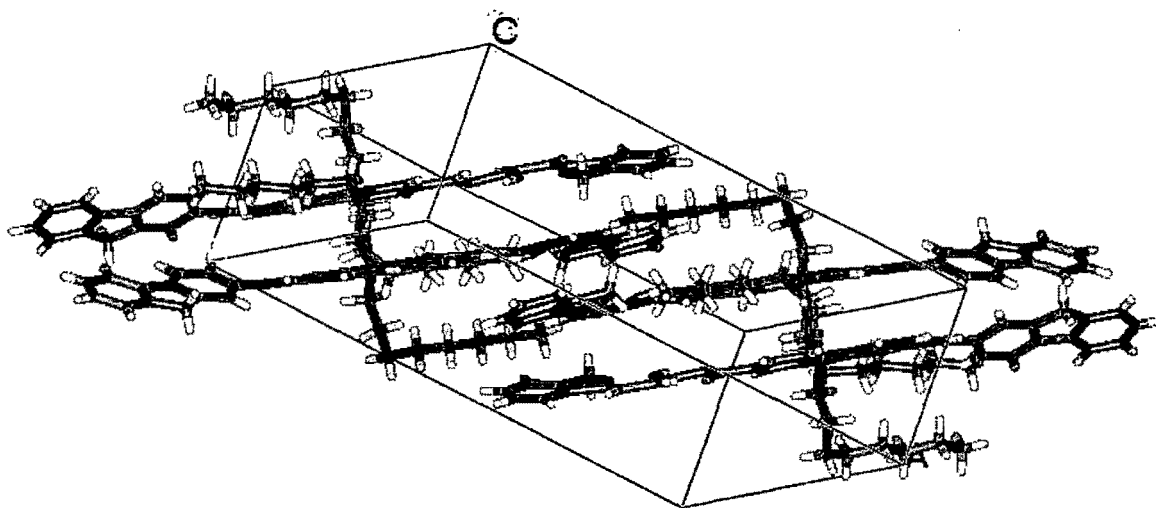


Figure 3.2-30 : Empilement cristallin de 11.

L'empilement de type π et les interactions C-H- π des fluorènes azométhines font en sorte que le réseau cristallin soit rempli et très dense, dans lequel les fluorènes azométhines sont empilés dans des rangées anti-parallèles produisant ainsi à un entassement sous forme de zigzag représenté à la Figure 3.2-30.^{49, 50}

3.3 Partie expérimentale

Procédures expérimentales générales

Tous les réactifs sont commercialement disponibles chez *Aldrich* et ont été utilisés tel quels. Des solvants anhydres et désoxygénés ont été obtenus à partir d'un système de purification de solvants *Glass Contour* et les spectres RMN-¹H et RMN-¹³C ont été enregistrés dans un spectromètre Bruker 400 MHz avec des solvants appropriés deutérés. Il a été difficile de réaliser des spectres RMN-¹³C pour les composés **6** à **11** étant donné leur faible solubilité même dans le DMSO deutéré.

Mesures spectroscopiques

Les mesures d'absorption ont été réalisées avec un spectromètre *Cary-500* et les études de fluorescence avec un fluoromètre *Edinburgh Instruments FLS-920*. Les échantillons ont été suffisamment dégazés avec de l'azote pendant 20 minutes. La détermination des rendements quantiques a été réalisée à une concentration d'environ 10^{-5} M en excitant les échantillons correspondants et en les comparant au 2-aminofluorène ($\Phi = 0.52$)⁵¹ excité à la même longueur d'onde que l'échantillon. L'absorbance de l'actinomètre et celle des composés ont été ajustées pour qu'elles ne diffèrent pas de plus de 5% à la longueur d'onde d'excitation. Les mesures de phosphorescence ont été réalisées avec un *Cary Eclipse* en utilisant comme matrice un mélange de 1:4 méthanol/éthanol à 77 K et en excitant à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque composé. Les rendements quantiques de phosphorescence ont été déterminés en comparant optiquement les échantillons avec le fluorène ($\Phi_{\text{phos}} = 0.06$

dans l'éthanol) à 77 K.^{52, 53} Les mesures d'absorption triplet-triplet ont été effectuées dans l'acétonitrile anhydre avec un système *Luzchem* mini-LFP fonctionnant à 266 nm avec la quatrième harmonique d'un laser *Continuum* YAG:Nd *Sure-lite*.

Mesures électrochimiques

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées avec un potentiostat *Bio Analytical Systems EC Epsilon* à des vitesses de balayage de 100 mV/s. Tous les composés ont été dissous à une concentration de 10^{-4} M dans du dichlorométhane anhydre et désoxygéné avec une concentration de Bu_4NPF_6 à 0,1 M. Une électrode de travail en platine, une électrode de référence saturée de Ag/AgCl et une électrode auxiliaire de platine ont été utilisées. Du ferrocène a été ajouté à la fin des mesures électrochimiques comme référence interne.⁵⁴

Procédures synthétiques

(9H-Fluoren-2-yl)-thiophèn-2-ylméthylène-amine (1).

Le composé 2-aminofluorène (100 mg, 0.55 mmol) a été ajouté à 50 mL d'iso-propanol anhydre, suivi de l'addition de quelques pièces de tamis moléculaire activé et du 2-thiophénecarboxaldéhyde (0.4 mL, 0.43 mmol). La réaction a été mise à reflux pendant 12 heures avec une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (TFA). Le résultat a donné une solution jaune qui a été filtrée sur 10 g de silice. Le produit a été par la suite purifié dans une colonne chromatographique de silice en utilisant un éluant de 40 % éther et 60 % hexane. Le rendement de la réaction a été de (70.2 mg, 0.26 mmol, 60 %). Point de fusion 143 °C. ¹H-RMN (400 MHz, [D] DMSO): d = 8.85 (s, 1H), 7.86 (t, 2H, ³J = 6.8 Hz), 7.71 (s, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, ³J = 6.8 Hz), 7.50 (s, 1H), 7.36 (t, 1H, ³J = 5.8 Hz), 7.31 (d, 2H, ³J = 5.8

Hz), 7.22 (s, 1H), 3.94 (s, 2H). ^{13}C -RMN (300MHz, Acétone- d_6): $\delta = 154.0, 150.4, 145.2, 144.0, 143.6, 141.6, 140.2, 134.3, 131.9, 129.2, 127.7, 127.5, 126.0, 121.5, 120.8, 118.5, 37.3$. HRMS: rapport m/z visé 276.08415, mesuré 276.08342, erreur sur la masse 2.63 (ppm).

N2-((thiophen-2-yl)methylene)-9H-fluorene-2,7-diamine (2).

Le composé 2,7-diaminofluorène (50 mg, 0.26 mmol) a été dissout avec le composé 2-thiophèncarboxaldéhyde (22 mg, 0.19 mmol) dans l'éthanol anhydre avec une quantité catalytique de TFA sous atmosphère de N_2 . Le milieu réactionnel a été mis à reflux pendant 12 heures. Le solvant a été évaporé sous pression réduite. Une poudre jaune a été obtenue et lavée avec le solvant de la réaction (73 mg, 0.25 mmol, 98 %). Point de fusion 170 °C. ^1H -RMN (400MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.04$ (s, 1H), 8.22 (d, 1H, $^3J = 4.3$ Hz), 8.01 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.75 (d, 1H, $^3J = 4.3$ Hz), 7.65 (d, 1H, $^3J = 1.8$ Hz), 7.46 (dd, 1H, $^3J = 6.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 6.80 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.63 (d, 1H, $^3J = 8.44$ Hz), 6.52 (d, 1H, $^3J = 7.72$ Hz), 5.27 (s, 2H), 3.80 (s, 2H). ^{13}C -RMN (400 MHz, Acétone- d_6) $\delta = 152.8, 152.3, 151.6, 150.6, 145.2, 143.9, 140.5, 133.1, 132.5, 130.7, 128.3, 121.0, 120.6, 118.8, 116.6, 113.8, 111.3, 36.9$. HRMS: rapport m/z visé 306.11907, mesuré 306.11916, erreur sur la masse 0.65 (ppm).

(9H-Fluoren-2-yl)-(5-nitro-thiophen-2-ylmethylene)-amine (3).

Le composé 2-aminofluorène (100 mg, 55 mmol) a été mélangé avec le 5-nitro-thiophène-2-carboxaldéhyde (260 mg, 166 mmol) dans l'éthanol anhydre sous une atmosphère d'azote et avec une quantité catalytique de TFA. Le milieu réactionnel a été mis à reflux pendant 24 heures. Après le temps de réaction, un précipité orange-rouge a été filtré dans un filtre en papier pour séparer l'éthanol et par la suite le composé a été solubilisé dans un mélange 1 : 1 d'acétate d'éthyle et dichlorométhane. Le solvant du filtrat a été évaporé sous pression réduite

et le solide a été lavé trois fois avec de l'éthanol. Le solide restant a été séché sous pression réduite pendant 2 heures donnant une poudre rouge-orange (144 mg, 45 mmol, 81 %). Point de fusion 185 °C. ¹H-RMN (400 MHz,[D] Acétone): d = 8.97 (s, 1H), 8.09 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 7.93 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz), 7.89 (d, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.70 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz), 7.62 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.43 (dd, 1H, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 7.39 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.32 (td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz), 3.97 (s, 2H) ¹³C-RMN (300MHz, [D]): δ = 153.27, 153.22, 149.93, 148.88, 145.27, 144.33, 141.70, 141.36, 132.59, 131.40, 127.89, 127.85, 127.80, 126.09, 122.19, 121.64, 121.12, 119.14. HRMS: rapport m/z visé 321.06922, mesuré 321.06906, erreur sur la masse 0.51 (ppm).

Benzylidène-(9H-fluorèn-2-yl)-amine (4).

Au 2-aminofluorène (100 mg, 55 mmol) a été ajouté le benzaldéhyde (176 mg, 166 mmol) dans l'éthanol anhydre sous une atmosphère d'azote et une quantité catalytique de TFA. La réaction a été portée à reflux pendant 24 heures avec du tamis moléculaire activé. Un précipité verdâtre a été filtré dans un filtre en papier pour séparer l'éthanol et par la suite le composé a été solubilisé dans un mélange 1 : 1 d'acétate d'éthyle et dichlorométhane. Le solvant du filtrat a été évaporé sous pression réduite et le solide a été lavé trois fois avec de l'éthanol. Le solide restant a été séché sous pression réduite pendant 4 heures donnant une poudre verdâtre (121 mg, 45 mmol, 82 %). Point de fusion 135 °C. ¹H-RMN (300 MHz,[D] Acétone): d = 8.69 (s, 1H), 8.00 (m, 2H), 7.89 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz), 7.86 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz), 7.58 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz), 7.53 (m, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.38 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz), 7.31 (m, 2H), 3.95 (s, 2H); ¹³C-RMN (300MHz, [D] Acétone): δ = 159.8, 151.4, 146.7, 145.0, 143.9, 141.7, 141.3, 140.2, 137.2, 131.6, 129.1, 129.0, 127.2, 126.9, 125.5, 120.8, 120.7, 120.0, 117.9, 36.9; HRMS: rapport m/z visé 270.12773, mesuré 270.12798, erreur sur la masse 0.95 (ppm).

N,N'-Bis-thiophen-2-ylmethylene-9H-fluorene-2,7-diamine (5).

Le 2,7-diaminofluorène (100 mg, 0.51 mmol) a été solubilisé dans 50 mL d'iso-propanol anhydre, suivi de l'addition de quelques pièces de tamis moléculaire, du thiophèncarboxaldéhyde (131 mg, 1.2 mmol) et une quantité catalytique de TFA. La solution a été mise à reflux pendant 5 jours. Le résultat a été une solution jaune qui a été filtrée dans 10 g de silice. Le solvant a été évaporé sous pression réduite pour obtenir le produit pur (196 mg, 0.51 mmol, 100 %). Point de fusion 201 °C. ¹H-RMN (300 MHz,[D] DMSO): δ = 8.68 (s, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.8 (d, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.23 (t, 2H), 3.96 (s, 2H). ¹³C-RMN (300MHz, [D] DMSO): δ = 152.91, 148.43, 142.22, 139.53, 129.74, 127.43, 127.10, 125.82, 123.63, 120.34, 36.52. HRMS: rapport m/z visé 385.08277, mesuré 385.08388, erreur sur la masse 2.89 (ppm).

N,N'-Bis-(5-nitro-thiophèn-2-ylméthylène)-9H-fluorène-2,7-diamine (6).

Le 2,7-diaminofluorène (100 mg, 0.51 mmol) a été mélangé avec le 5-nitro-thiophène-2-carboxaldéhyde (222 mg, 1.27 mmol) dans l'isopropanol anhydre, sous atmosphère d'azote et une quantité catalytique de TFA. La réaction a été portée à reflux pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'un précipité mauve. Le solide a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'isopropanol froid. Une poudre mauve a été obtenue (193 mg, 42 mmol, 83 %). Point de fusion 267 °C. ¹H-RMN (300 MHz,[D] DMSO): δ = 9.04 (s, 2H), 8.22 (d, 2H, ³J = 4.4 Hz), 8.01 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.75 (d, 2H, ³J = 4.4 Hz), 7.66 (d, 2H, ⁴J = 1.8 Hz), 7.46 (dd, 2H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 4.04 (s, 2H). HRMS: rapport m/z visé 475.0515, mesuré 475.05292, erreur sur la masse 3.02 (ppm).

N,N'-Dibenzylidene-9H-fluorène-2,7-diamine (7).

Le 2,7-diaminofluorène (100 mg, 0.51 mmol) a été mélangé avec le benzaldéhyde (135 mg, 1.27 mmol) dans l'isopropanol anhydre, sous atmosphère d'azote et une quantité catalytique

de TFA. La réaction a été portée à reflux pendant 3 jours. Le précipité a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'isopropanol froid. Une poudre verdâtre a été obtenue (164 mg, 0.4 mmol, 86 %). Point de fusion 198 °C. ¹H-RMN (300 MHz,[D]): d = 8.74 (s, 2H), 7.97 (dd, 2H, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 7.94 (d, 2H, ³J = 7.9 Hz), 7.54 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 4.00 (s, 2H) ; HRMS: rapport m/z visé 373.1692, mesuré 373.16992, erreur sur la masse 1.89 (ppm).

Acide 2,5-Bis-[(9H-fluorène-2-ylméthylène)-amino]-thiophène-3,4-dicarboxylique diéthyl ester (8).

Le 9H-fluorène-2-carbaldéhyde (210 mg, 1.1 mmol) a été mélangé avec le 2,5-diaminothiophène-3,4-dicarboxylique acide diéthyl ester (70 mg, 0.3 mmol) dans l'isopropanol anhydre, sous une atmosphère d'azote et une quantité catalytique de TFA. Le milieu réactionnel a été porté à reflux pendant une semaine. Après ce temps, la solution est devenue rouge-orange. Une recristallisation dans l'acétone froide a été réalisée. Une poudre rouge vive a été obtenue (132 mg, 0.2 mmol, 80 %). Point de fusion 291 °C. ¹H-RMN (300 MHz,[D]): d = 8.72 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 8.09 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 8.00 (td, 4H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.8 Hz), 7.65 (d, 2H, ³J = 6.8 Hz), 7.43 (m, 4H), 4.32 (q, 4H, ³J = 7.1 Hz), 4.05 (s, 4H), 1.33 (t, 6H, ³J = 7.1 Hz) ; HRMS: rapport m/z visé 611.19990, mesuré 611.19876, erreur sur la masse 1.88 (ppm).

(9H-Fluorène-2-yl)-(9H-fluorène-2-ylméthylène)-amine (9).

Au 2-aminofluorène (93.3 mg, 0.51 mmol) a été ajouté le 2-fluorèncarboxaldéhyde (100 mg, 0.51 mmol) dans l'éthanol anhydre, sous atmosphère de N₂ et une quantité catalytique de TFA. La solution a été agitée à la température de la pièce pendant 12 heures jusqu'à la formation d'un

précipité jaune. Par la suite, la solution a été filtrée et un produit jaune solide a été isolé (183.7 mg, 100 %). Le produit n'était pas assez soluble pour réaliser la caractérisation correspondante.

7-[(9H-Fluorène-2-ylimino)-méthyl]-9,9-dioctyl-9H-fluorène-2-carbaldéhyde (10).

Au 9,9-dioctylfluorène-2,7-dicarboxaldéhyde (50 mg, 0.11 mmol) a été ajouté le 2-aminofluorène (16.1 mg, 0.09 mmol) dans l'éthanol anhydre, sous atmosphère de N₂ et une quantité catalytique de TFA. Le chauffage n'a pas été nécessaire et la réaction a été agitée à la température de la pièce pendant 12 heures. Le solide brut résultant a été purifié par chromatographie dans l'alumine basique activée en utilisant comme phase mobile une combinaison d'acétate d'éthyle/hexane (1:4 v/v) pour obtenir une poudre jaune (41 mg, 60 %). Point de fusion 243 °C. ¹H-NMR (400 MHz, [D] CDCl₃): δ = 10.09 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.90 (m, 4H), 7.82 (m, 3H), 7.55 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz), 7.49 (s, 1H), 7.39 (t, 1H, ³J = 7.3 Hz), 7.31 (m, 2H), 3.25 (s, 2H), 2.08 (m, 3H), 1.55 (s, 4H), 1.06 (m, 18 H), 0.8 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz), 0.61 (m, 3H). HR-MS(+) calculée pour [C₄₄H₅₁NO+H]⁺: 610.4026, trouvée: 610.4021.

(13E)-N-((2-((E)-(9H-fluorene-7-ylimino)methyl)-9,9-dioctyl-9H-fluorene-7-yl)methylene)-9H-fluorene-2-amine (11).

Au 9,9-dioctylfluorène-2,7-dicarboxaldéhyde (100 mg, 0.22 mmol) a été ajouté le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) (300 mg, 2.68 mmol) et dissous dans le toluène anhydre sous atmosphère d'azote à 0 °C. À ce mélange du chlorure de titane (IV) (TiCl₄) dans le toluène [1 M] (0.67 mL, 0.67 mmol) a été lentement ajouté pendant 30 minutes. La réaction a été chauffée à la température de la pièce suivie de l'addition du 2-aminofluorène (121 mg, 0.67 mmol) dans le toluène anhydre et mise à reflux pendant 1 heure. Pendant que la solution revenait à la température de la pièce, elle a été filtrée à l'aide de l'alumine basique activée (Al₂O₃). Le composé d'intérêt a été isolé par chromatographie flash dans l'alumine basique activée avec un mélange d'acétate d'éthyle/hexane (1:4 v/v) pour obtenir une poudre jaune (112

mg, 65 %). Point de fusion 278 °C. ¹H-NMR (400 MHz, [D] acééone-d₆): δ = 8.82 (s, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.05 (s, 4H), 7.93 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.88 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.59 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 7.40 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 7.32 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 3.99 (s, 4H), 1.29 (m, 12H), 1.10 (m, 16H), 0.79 (m, 6H). HR-MS(+) calculée pour [C₅₇H₆₀N₂+H]⁺: 773.4815, trouvée: 773.4829.

3.4 Conclusion

Il a été possible d'obtenir une nouvelle classe d'oligofluorènes azométhinés par une simple condensation entre un aldéhyde et une amine. Ces nouveaux composés ont montré une très grande résistance dans des conditions oxydatives et réductrices. À partir de la synthèse sélective du lien imine il est possible d'ajouter plusieurs groupements électroniques ou de changer le degré de conjugaison afin de modifier les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces molécules. Les mesures spectroscopiques ont démontré les grandes capacités d'émission de ces composés. La principale voie de désactivation de l'état singulet est le ISC avec une petite contribution de IC. L'autodésactivation de l'état triplet par le lien imine dans ces composés dans des conditions ambiantes se fait de façon non-radiative. La phosphorescence a été observée seulement en contrôlant tous les processus de désactivation non-radiative en réalisant des mesures à 77 K. Les potentiels d'oxydation et de réduction de fluorènes azométhinés peuvent être contrôlés ainsi que les valeurs de *band-gap* de telle sorte qu'ils sont équivalents à leurs analogues carbonés. La désactivation non-radiative de l'état triplet fait des composés fluorène azométhinés d'excellents candidats pour les dispositifs d'affichage à cause de leur grande émission de lumière à une seule longueur d'onde.

3.5 Références

1. MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, (14), 2581-2590.
2. Rupprecht, L., *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*. Society of Plastics Engineers/Plastics Design Library: Brookfield, Conn., 1999.
3. Perepichka, I. I.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Pålsson, L.-O. *Chem. Com.* 2005, (27), 3397-3399.
4. Steenis, D. J. V. C. v.; David, O. R. P.; Strijdonck, G. P. F. v.; Maarseveen, J. H. v.; Reek, J. N. H. *Chem. Commun.* 2005, (34), 4333-4335.
5. Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* 2002, 14, (7), 477-487.
6. Nemoto, N.; Kameshima, H.; Okano, Y.; Endo, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2003, 41, (10), 1521-1526.
7. Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, (6), 875-962.
8. Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* 2000, 39, (17), 2867-2873.
9. Wei, Z.; Xu, J.; Pu, S.; Du, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, (16), 4904-4915.
10. Charas, A.; Morgado, J.; Martinho, J. M. G.; Alcacer, L.; Cacialli, F. *Synth. Met.* 2002, 127, (1-3), 251-254.
11. Gamerith, S.; Gadermaier, C.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Phys. Stat. Solid A Appl. Res.* 2004, 201, (6), 1132-1151.
12. Gong, X. I., Parameswar K.; Moses, Daniel; Bazan, Guillermo C.; Heeger, Alan J.; Xiao, Steven S. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, (4), 325-330.
13. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Chi, C.; Wegner, G. *J. Chem. Phys.* 2004, 120, (5), 2368-2374.
14. Lammi, R. K.; Barbara, P. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2005, 4, (1), 95-99.

15. Thomas, O.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* 1998, 31, (8), 2676-2678.
16. Kucybala, Z.; Pyszka, I.; Marciniak, B.; Hug, G. L.; Paczkowski, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1999, (10), 2147-2154.
17. Skopalová, J.; Lemr, K.; Kotouček, M.; Ěáp, L.; Barták, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 370, (7), 963-969.
18. Suematsu, K.; Nakamura, K.; Takeda, J. *Colloid. Polym. Sci.* 1983, 261, (6), 493-501.
19. Bourgeaux, M.; Perez Guarin, S. A.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.* 2007, (10), 972-979
20. Skene, W. G. Conjugated thiophene-based oligoazomethines having conducting properties and synthesis of same. 2005.
21. Kiriy, N.; Bocharova, V.; Kiriy, A.; Stamm, M.; Krebs, F. C.; Adler, H.-J. *Chem. Mater.* 2004, 16, (23), 4765-4771.
22. Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* 2005, 38, (5), 1958-1966.
23. Leclerc, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001, 17, (1), 2867-2873.
24. Van Der Looy, J. F. A.; Thys, G. J. H.; Dieltiens, P. E. M.; De Schrijver, D.; Van Alsenoy, C.; Geise, H. J. *Tetrahedron* 1997, 53, (44), 15069-15084.
25. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: Sausalito, 1991; p 628.
26. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
27. Seixas de Melo, J.; Silva, L. M.; Arnaut, L. G.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, (12), 5427-5433.
28. Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Monkman, A. P. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, (3), 1550-1556.

29. Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, (48), 18683-18695.
30. Wang, W.-Z.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Xu, H.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, (14), 1142-1148.
31. Diaz, F. R.; del Valle, M. A.; Brovelli, F.; Tagle, L. H.; Bernede, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, (6), 1614-1621.
32. Zotti, G. R., Albarosa; Destri, Silvia; Porzio, William; Schiavon, Giovanni, *Chem. Mater.* 2002, 14, (11), 4550-4557.
33. Brovelli, F.; Rivas, B. L.; Bernede, J. C. *J. Chilean Chem. Soc.* 2005, 50, (3), 597-602.
34. Higuchi, M. Y., Kimihisa. *Polym. Adv. Tech.* 2002, 13, (10-12), 765-770.
35. Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* 1995, 28, (4), 1180-1196.
36. Lund, H.; Hammerich, O., *Organic Electrochemistry*. 4th ed.; Marcel Dekker: New York, 2001; p 1393.
37. Caballero, A.; Tárraga, A.; Velasco, M. D.; Molina, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2006, (11), 1390-1398.
38. Catanescu, O.; Grigoras, M.; Colotin, G.; Dobreanu, A.; Hurduc, N.; Simionescu, C. I. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, (11), 2213-2216.
39. Grigoras, M. C., Carmen Otilia; Colotin, Georgiana. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, (11), 2262-2266.
40. Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Adv. Mater.* 1999, 11, (8), 605-625.
41. Veinot, J. G. C.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, (8), 632-643.
42. Chi, C.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, (19), 1532-1537.
43. Dufresne, S.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Acta Cryst.* 2006, E62, (12), o5602-o5604.
44. Skene, W. G.; Dufresne, S.; Trefz, T.; Simard, M. *Acta Cryst.* 2006, E62, (6), o2382-o2384.

45. Grigoras, M.; Catanescu, C. O. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2004, C44, (2), 131-173.
46. Skene, W. G.; Dufresne, S. *Org. Lett.* 2004, 6, (17), 2949-2952.
47. Skene, W. G.; Dufresne, S. *Polym. Prepr.* 2004, 45, (2), 728-729.
48. Skene, W. G.; Dufresne, S. *Acta Cryst.* 2006, E62, (3), o1116-o1117.
49. Skene, W. G. *Polym. Prepr.* 2004, 45, (1), 252-253.
50. Skene, W. G.; Trefz, T. *Polym. Prepr.* 2004, 45, (2), 563-564.
51. Saha, S. K.; Dogra, S. K. *J. Mol. Struct.* 1998, 470, (3), 301-311.
52. Andrews, L. J.; Deroulede, A.; Linschltz, H. *J. Phys. Chem.* 1978, 82, (21), 2304-2309.
53. Murphy, R. S.; Moorlag, C. P.; Green, W. H.; Bohne, C. *J. Photochem. Photobiol. A* 1997, 110, (2), 123-129.
54. Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* 1996, 96, (2), 877-910.

3.6 Annexe

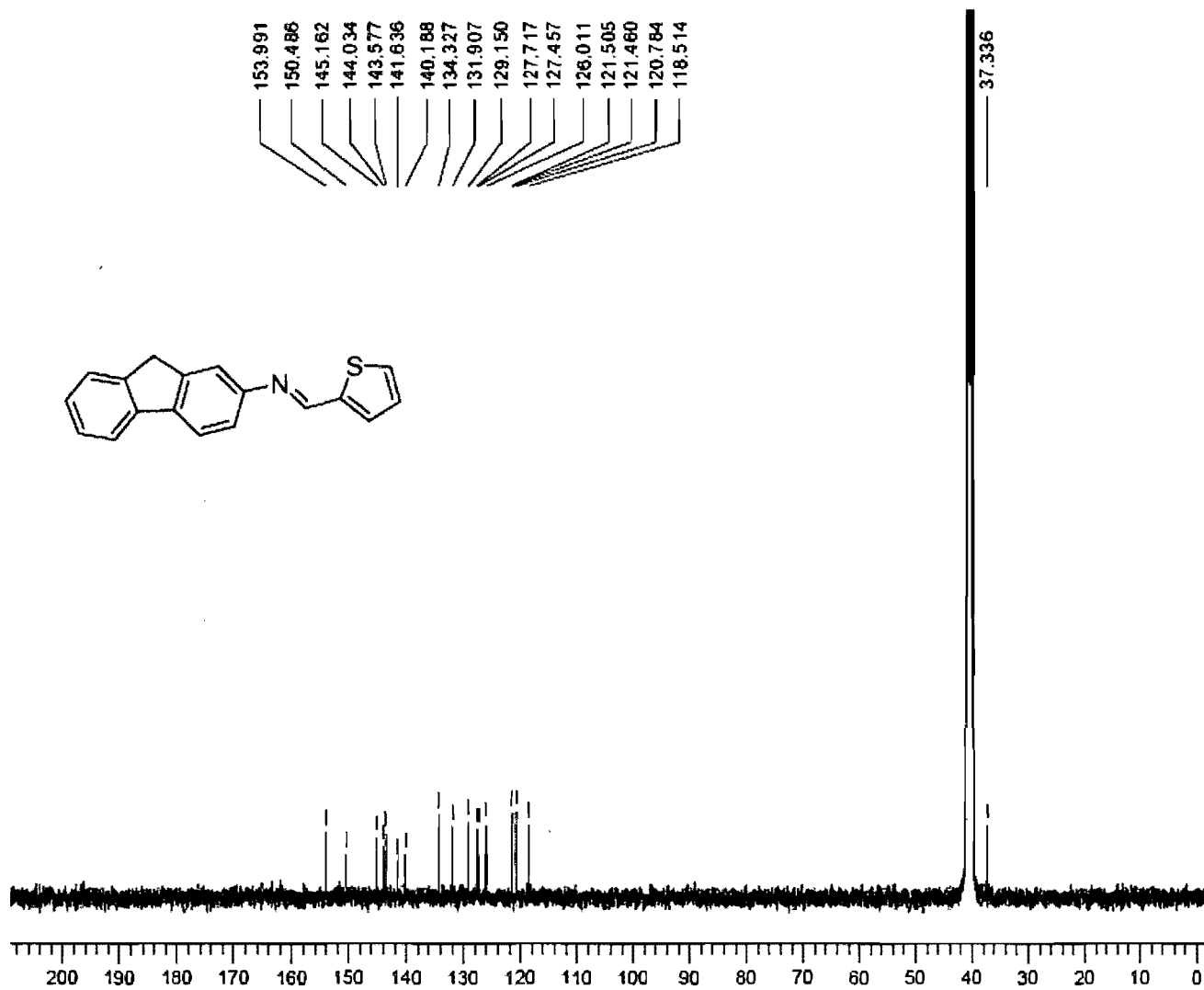


Figure 3.6-2 : ¹³C spectrum of 1 (400 MHz, DMSO-d).

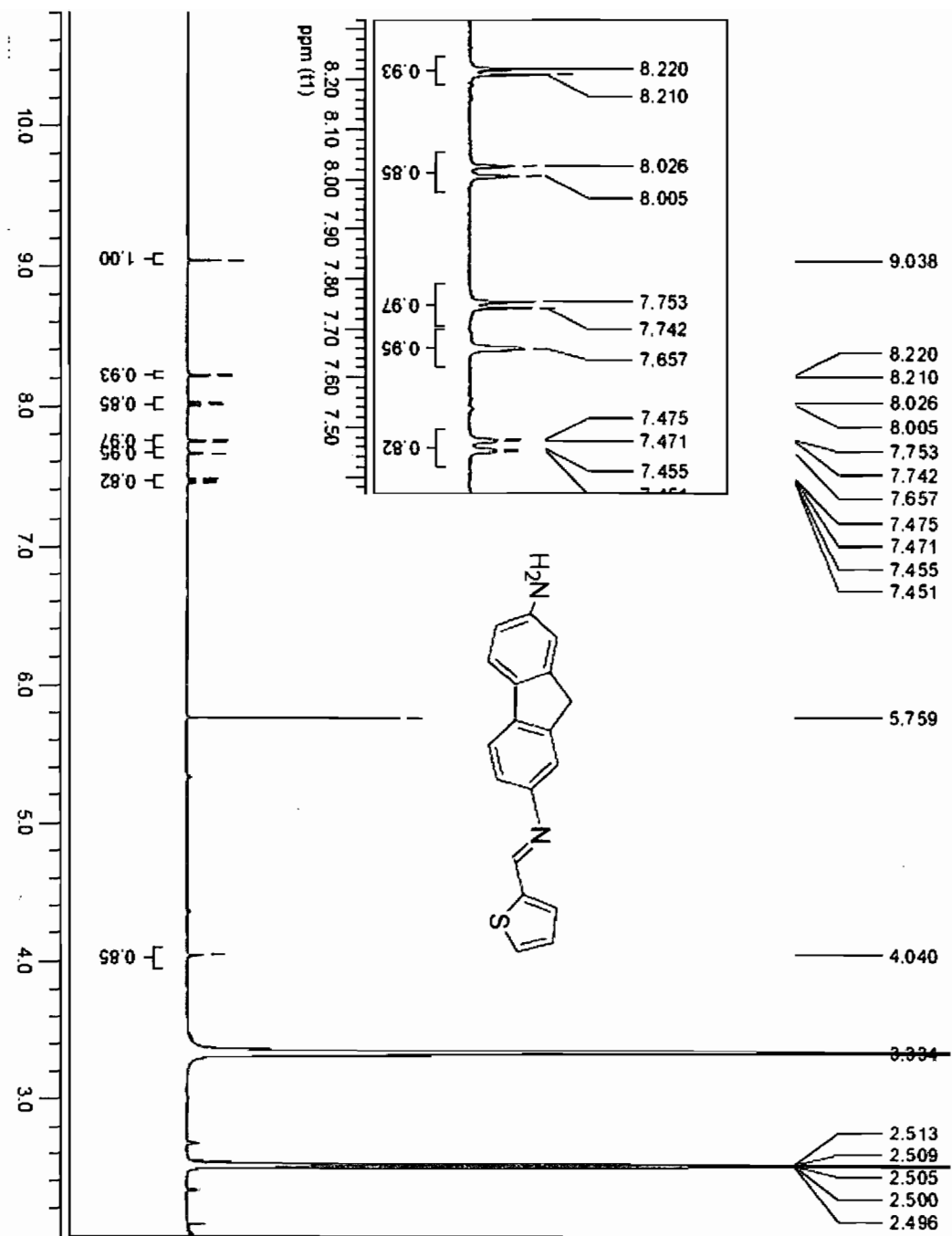


Figure 3.6-3 : ^1H spectrum of **2** (400 MHz, DMSO-d_6).

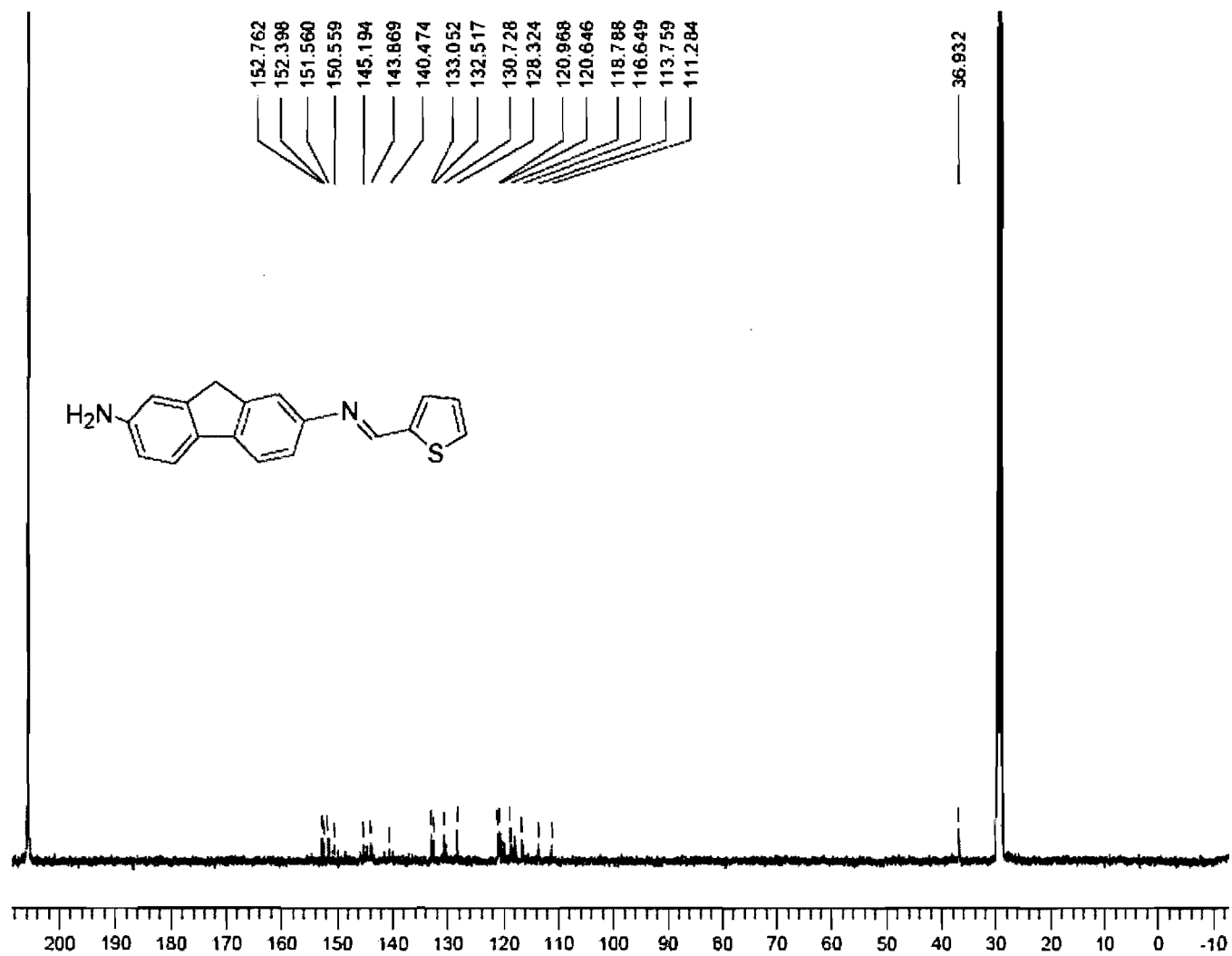


Figure 3.6-4 : ^{13}C spectrum of 2 (400 MHz, Acetone- d_6).

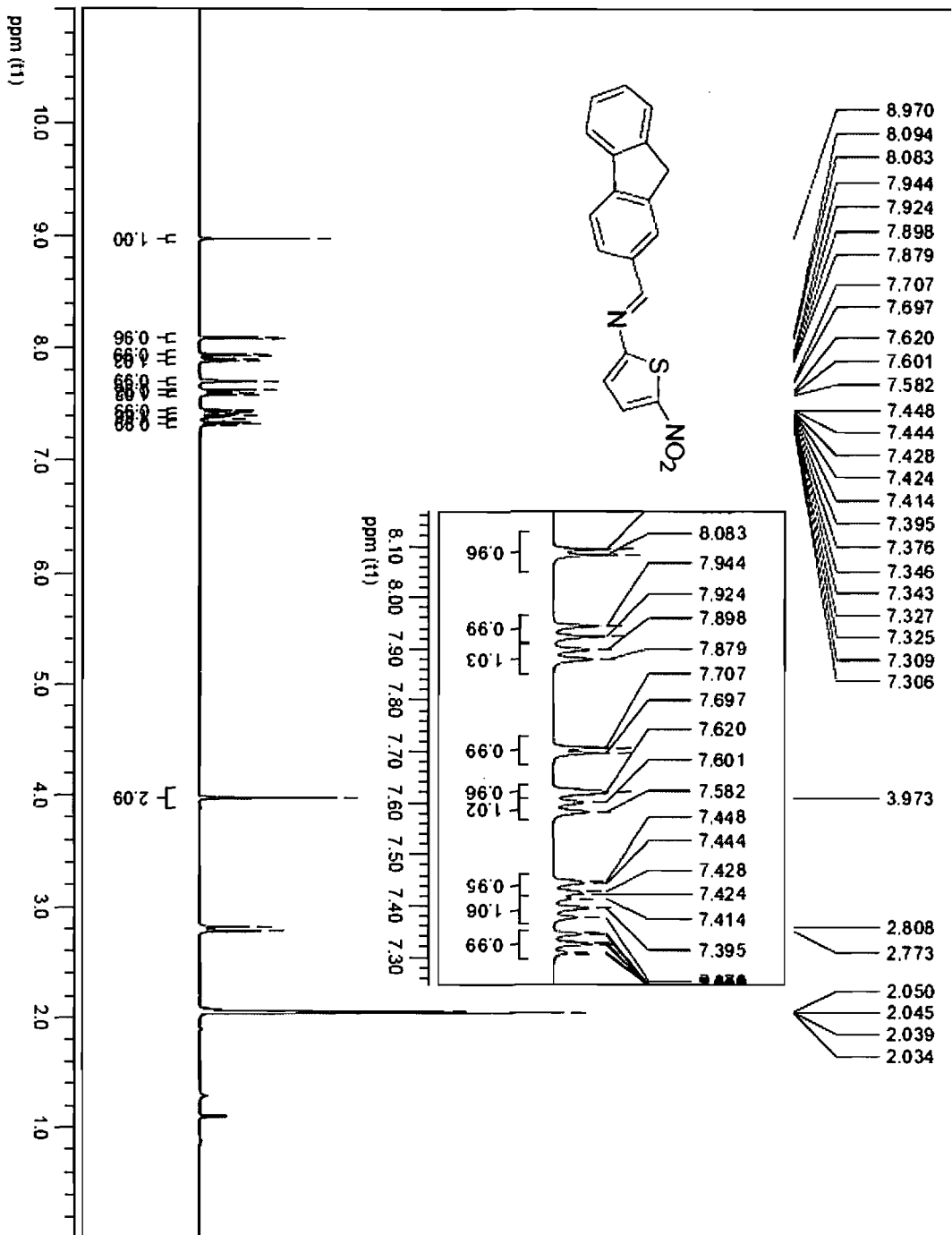


Figure 3.6-5 : ^1H spectrum of **3** (400 MHz, Acetone- d_6).

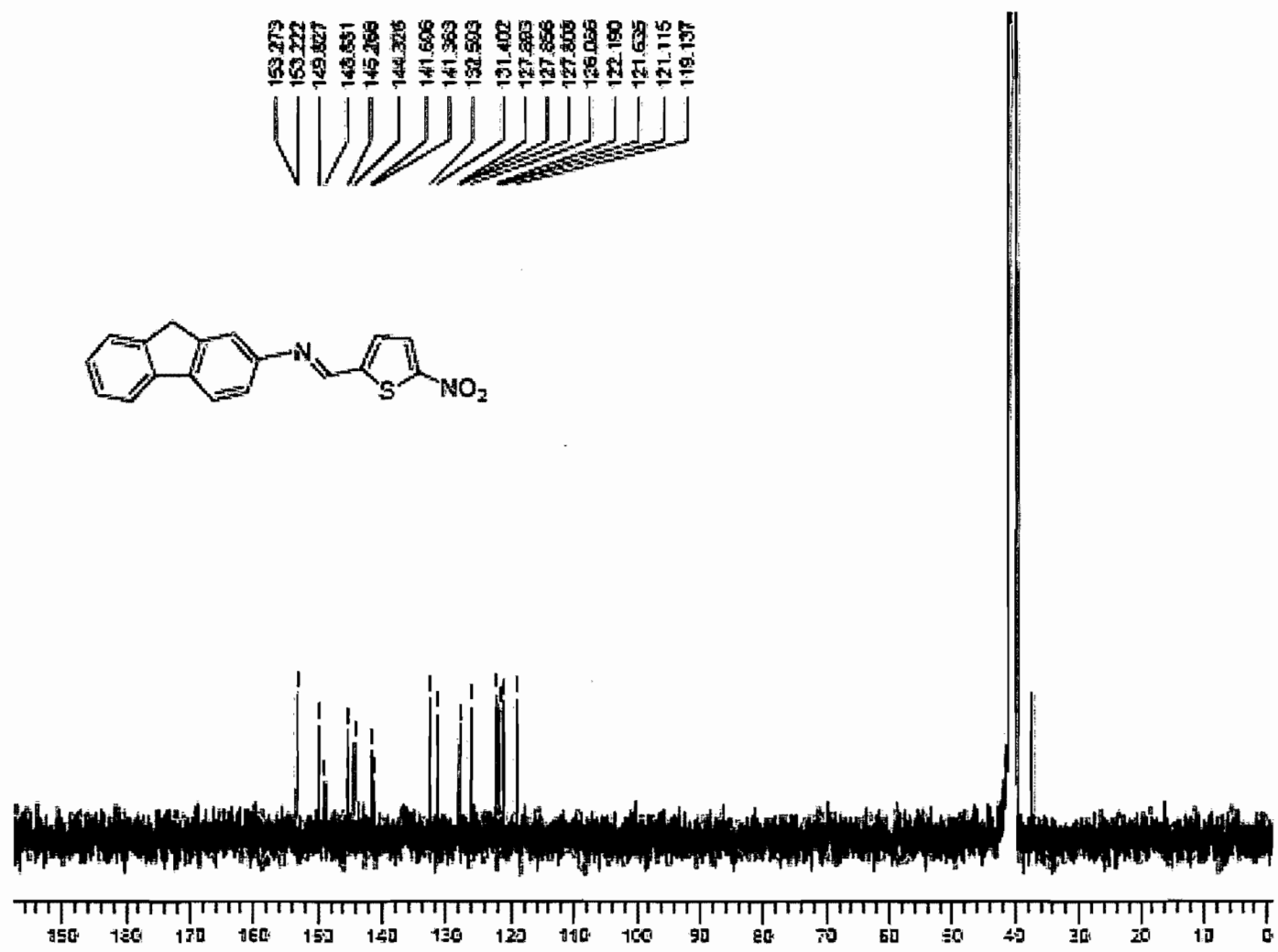


Figure 3.6-6 : Spectre ¹³C de 3 (DMSO-d₆).

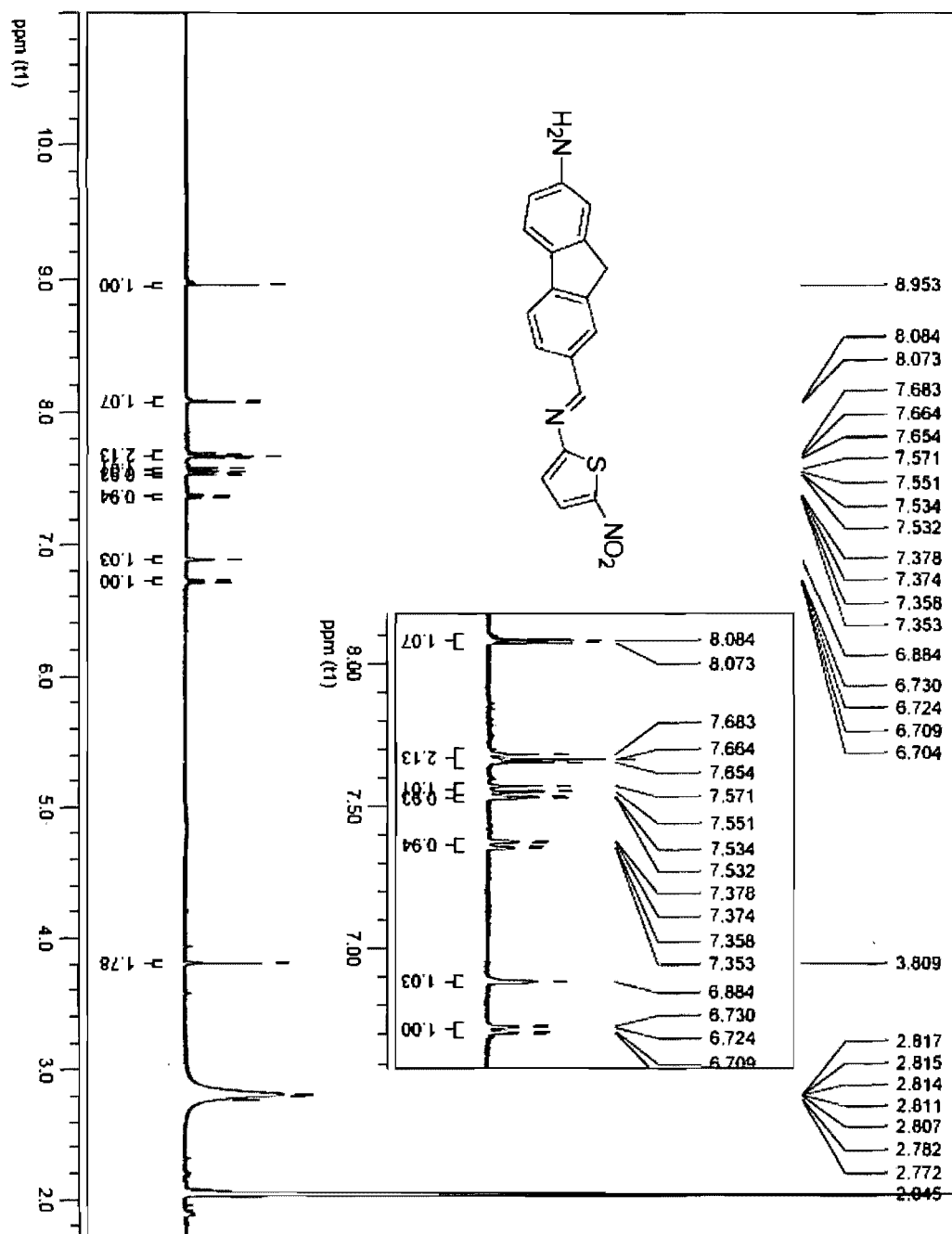


Figure 3.6-7 : ¹H spectrum of 4 (400 MHz, Acetone-d₆).

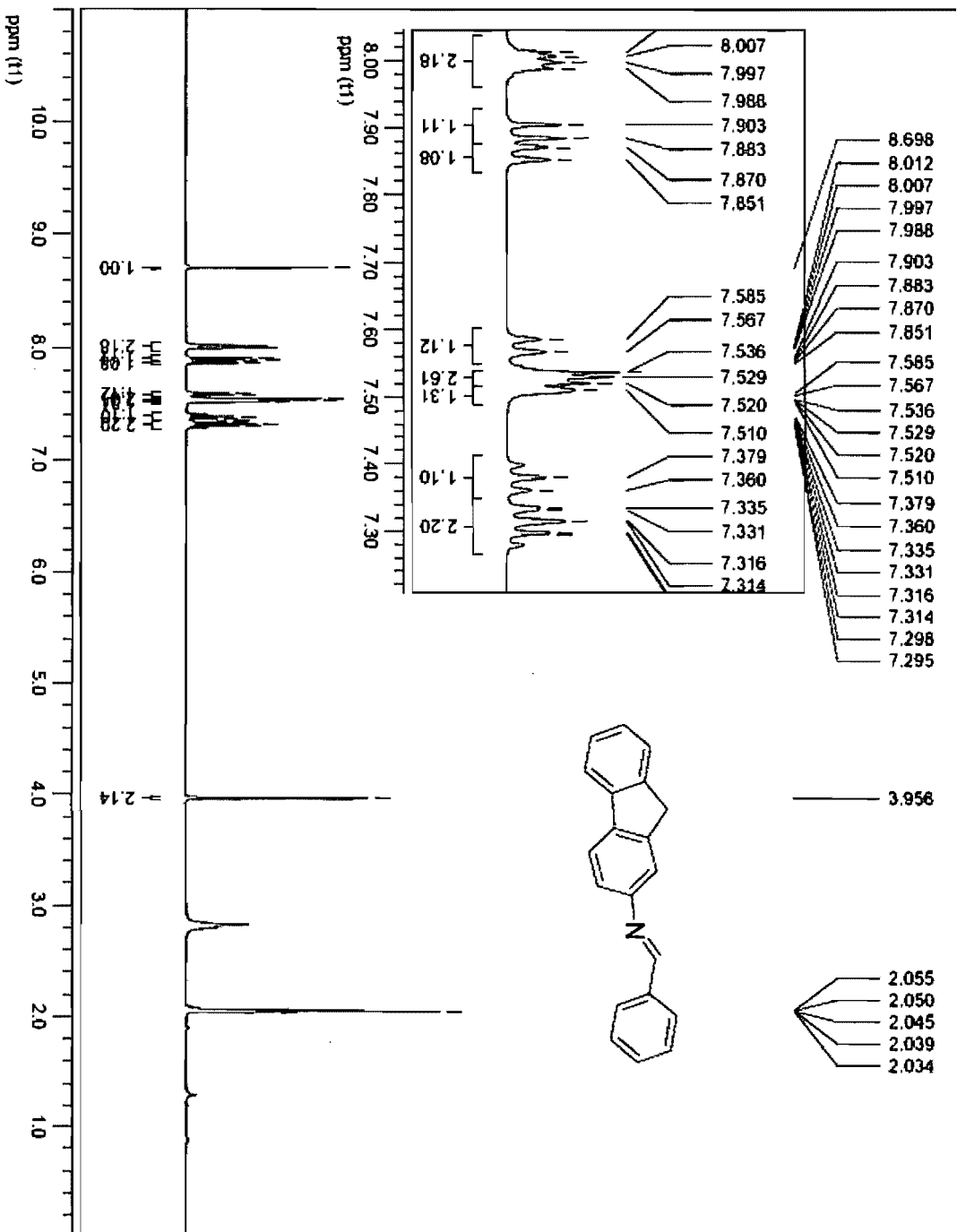


Figure 3.6-8 : ¹H spectrum of 5 (400 MHz, Acetone-d₆).

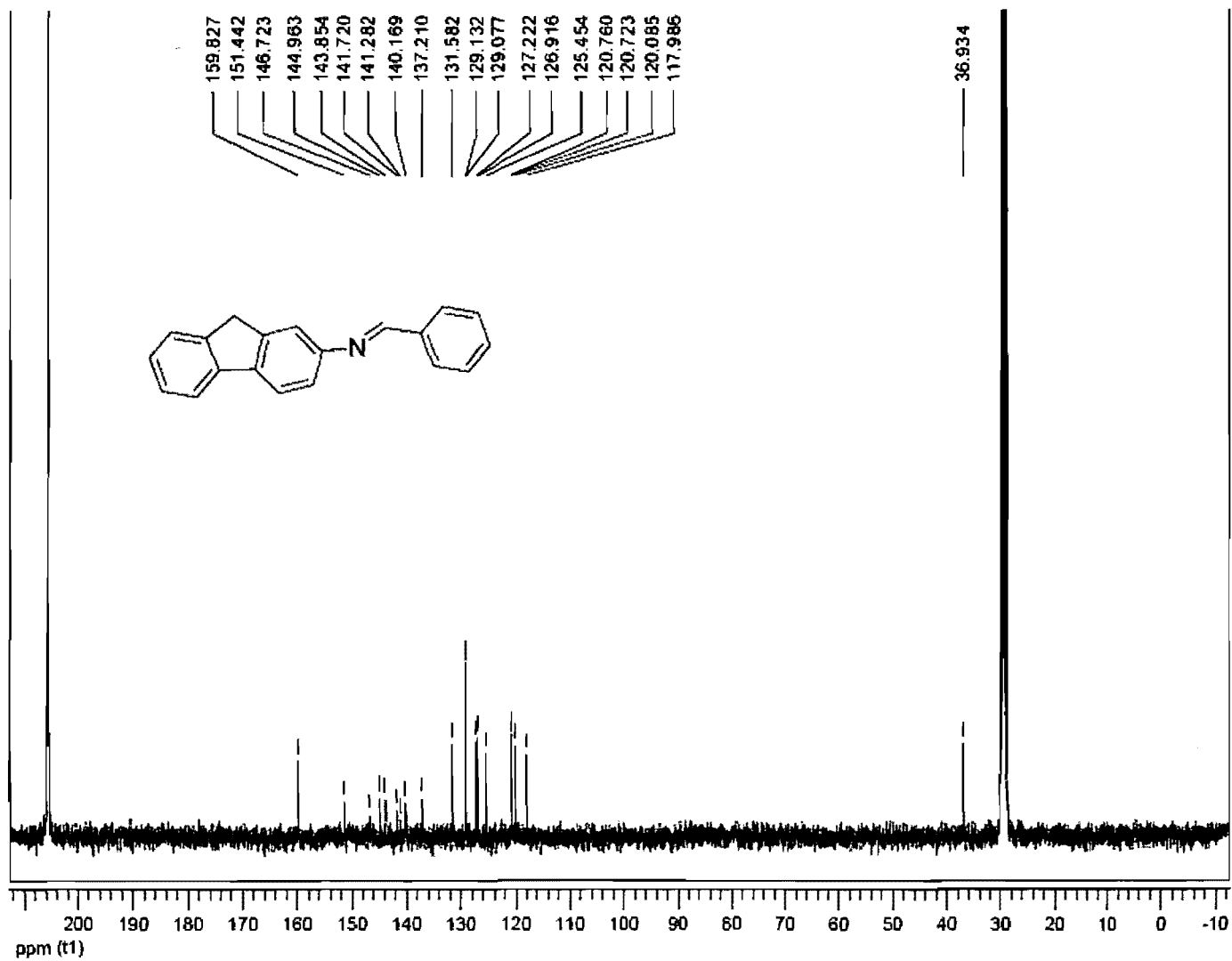


Figure 3.6-9 : ^{13}C spectrum of 5 (100 MHz, Acetone- d_6).

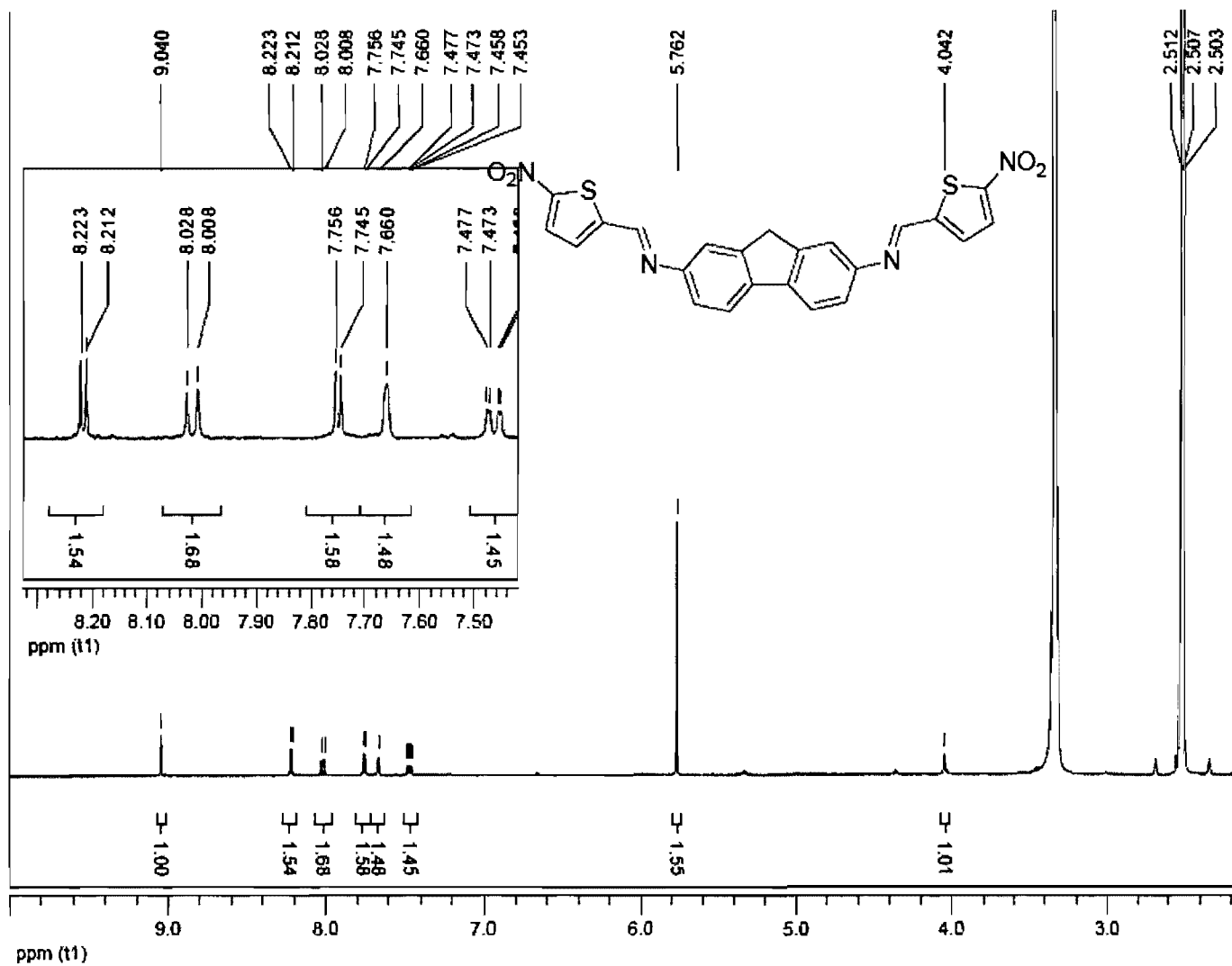


Figure 3.6-10 : ¹H spectrum of 7 (400 MHz, DMSO-d₆).

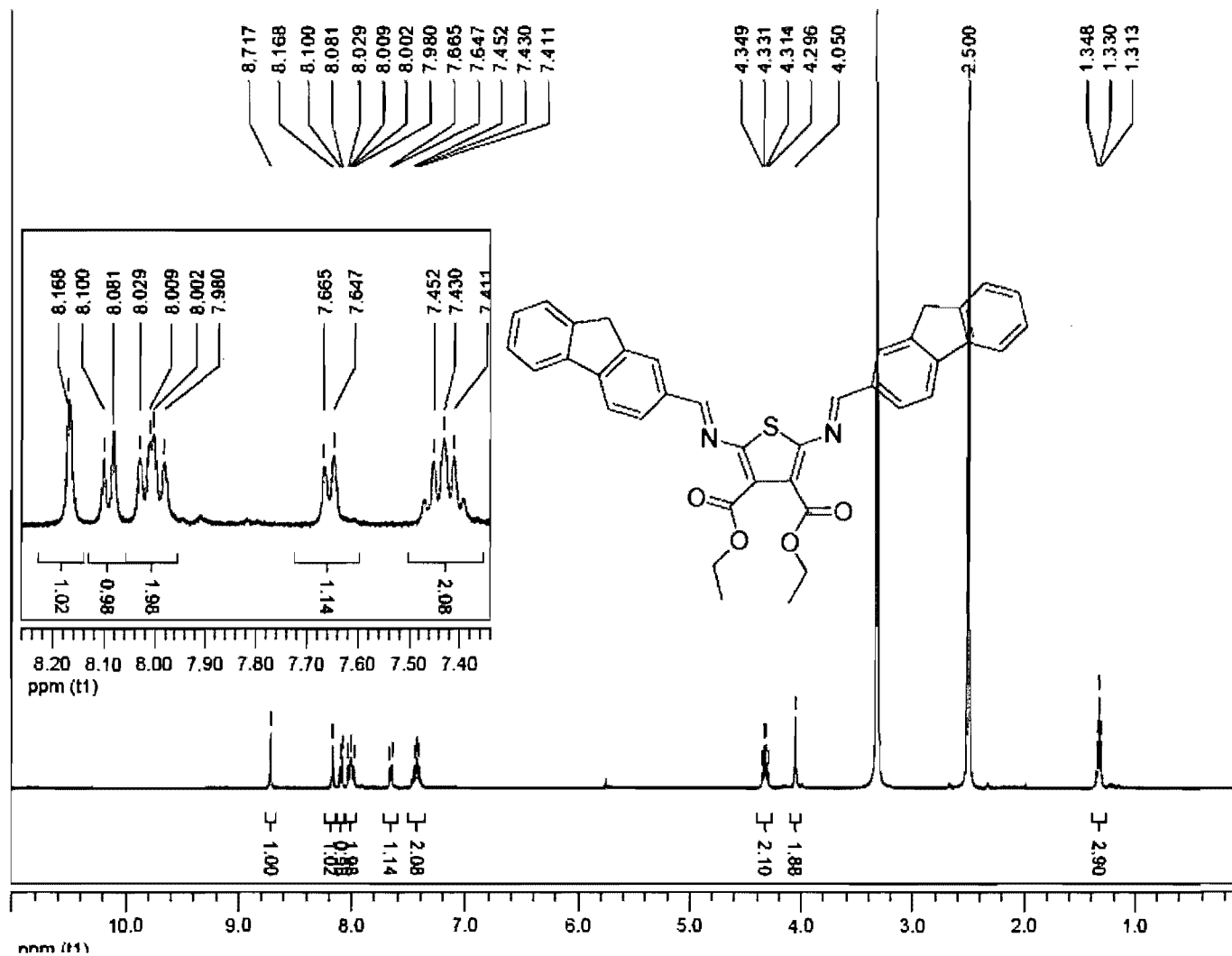


Figure 3.6-11 : ^1H spectrum of 9 (400 MHz, DMSO-d₆).

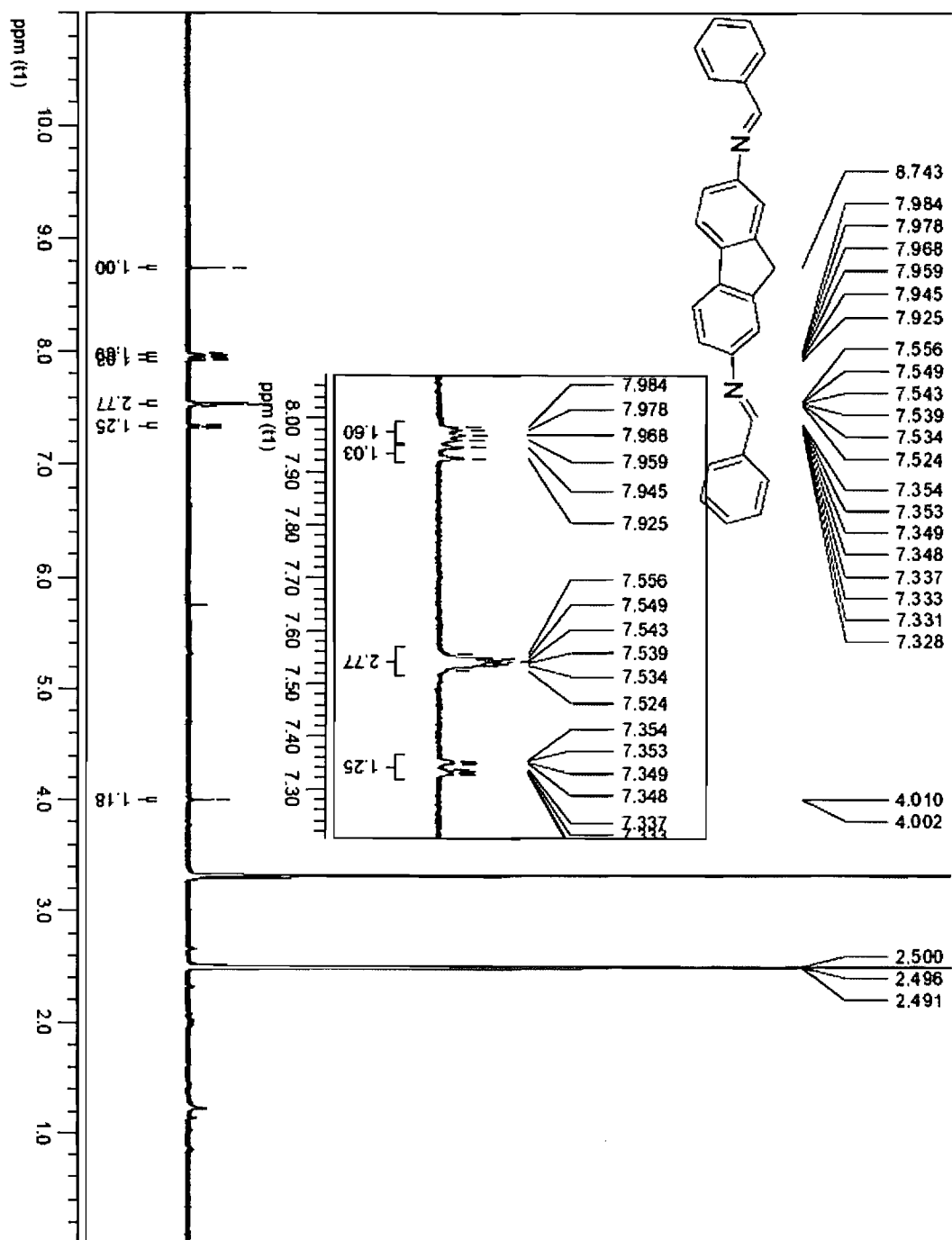


Figure 3.6-12 : ^1H spectrum of 10 (400 MHz, DMSO-d_6).

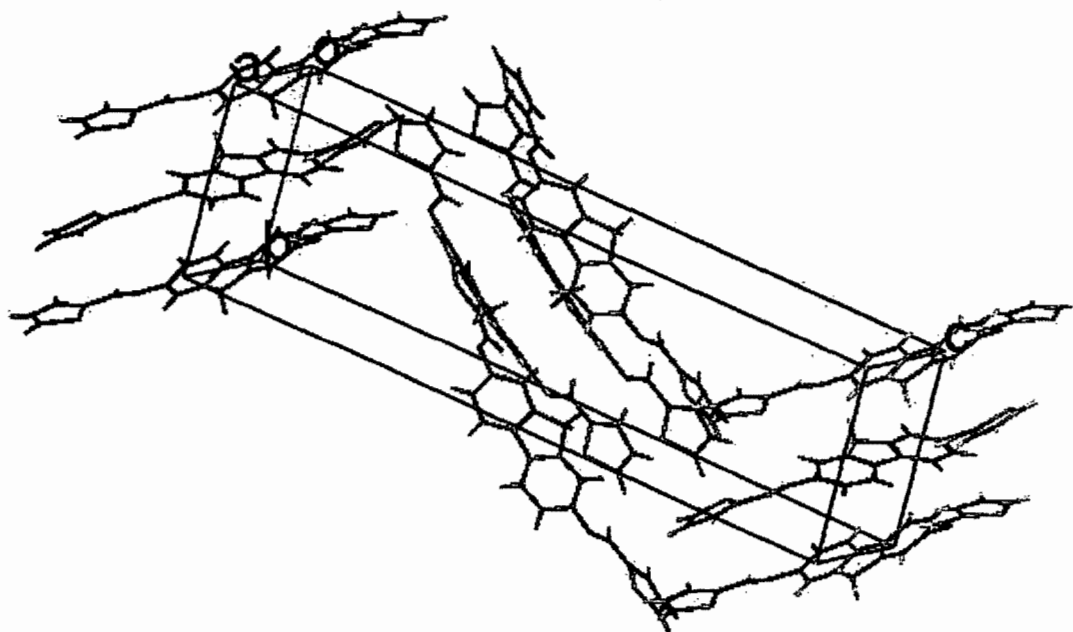


Figure 3.6-13 : Empilement cristallin de 5.

Tableau 3.6-1 : Détails sur la détermination de la structure cristalline de 5

Formule	$C_{23}H_{16}N_2S_2$
M_w (g/mol); F(000)	384.50 g/mol ; 800
Couleur et forme du cristal	Jaune bloc
Taille du cristal (mm)	0.48 x 0.46 x 0.06
T (K); $d_{cal.}$ (g/cm ³)	293 (2) ; 1.363
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe spatial	P-2,2,2
Unité de cellule: a (Å)	6.0019 (16)
b (Å)	9.123 (3)
c (Å)	34.230 (9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³); Z	1874.3 (9); 4
θ rang (°); completeness	2.58 – 70.03 ; 1.000
Réflexions: collectionnées / Indépendants; R_{int}	20210 / 3569; 0.034
μ (mm ⁻¹); Corr. Abs.	2.639 ; Gaussien
$R1(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0327; 0.0767
$R1(F)$; $wR(F^2)$ (toutes les données)	0.0390; 0.0790
GoF(F^2)	0.928
Densité maximale résiduelle e ⁻	0.146 e ⁻ ·Å ⁻³

Tableau 3.6-2 : Détails sur la détermination de la structure cristalline de 11

Formule	C ₅₇ H ₆₀ N ₂
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	773.07 g/mol ; 1664
Couleur et forme du cristal	Jaune plat
Taille du cristal (mm)	0.20 x 0.10 x 0.06
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{cal.} (g/cm ³)	100 (2) ; 1.138
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
Unité de cellule: <i>a</i> (Å)	13.568 (9)
<i>b</i> (Å)	14.907 (10)
<i>c</i> (Å)	24.077 (18)
<i>α</i> (°)	76.898 (3)
<i>β</i> (°)	74.505 (2)
<i>γ</i> (°)	77.736 (2)
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	4510.4 (5); 4
<i>θ</i> rang (°); completeness	1.94 – 66.17 ; 0.873
Réflexions: collectionnées / Indépendants; <i>R</i> _{int}	13 780 / 17 354; 0.038
<i>μ</i> (mm ⁻¹); Corr. Abs.	0.49 ; Semi-empirique
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0533; 0.1427
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (toutes les données)	0.0634; 0.1507
GoF(F ²)	1.049
Densité maximale résiduelle e ⁻	0.70 e ⁻ ·Å ⁻³

4. Spectroscopic Studies of a Fluorescent Fluoresceinophane

Formed via a Practical Synthetic Route

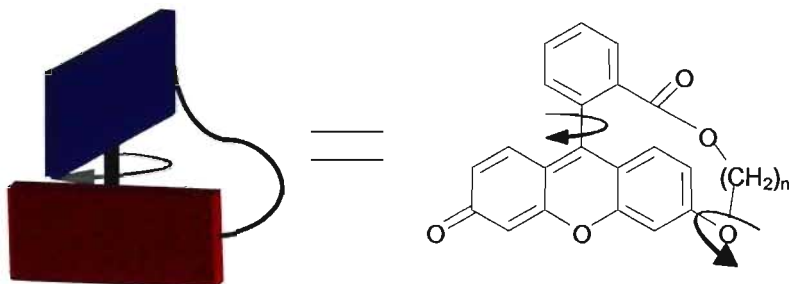
Sergio Andres Perez Guarin, Derek Tsang, and William Skene

Cet article a été publié dans: *New Journal of Chemistry*, 2007 (2), 210-217

Résumé

La synthèse pratique d'un macrocycle ayant comme unité de base un fluorescein hautement fluorescent a été développée. Les études photophysiques, cristallographiques et de RMN-dynamique ont montré que la chaîne alkyle produit une conformation contrainte du fluoresceinophane. Cette restriction améliore les rendements quantiques de fluorescence en réduisant les voies de désactivation des états excités. Dans le macrocycle, il a été trouvé que la dépendance de la fluorescence avec la température est améliorée par rapport à son analogue linéaire, ceci est produit par la contrainte dans le mouvement du macrocycle. La des états triplet et encore produite dans différents solvants polaires.

Abstract



A practical macrocycle synthesis incorporating a highly fluorescent fluorescein was developed. Photophysical, crystallographic, and dynamic-NMR studies showed that the alkyl tether forces a constrained conformation of the fluoresceinophane, which enhances the fluorescence quantum yields by reducing the excited state deactivation pathways. Enhanced temperature dependent fluorescence relative to its linear analogue was also found as a result of the constrained macrocycle conformation, while a manifold shift from the singlet to the triplet state still occurred in different polar solvents.

4.1 Introduction

The investigation of macrocycles has been pursued along many avenues due to their intriguing uses such as ion coordination, spectroscopic sensors, nanoactuators, and molecular machines.¹⁻⁵ As interesting as their properties are, the synthesis of these compounds poses many challenges. Conventional macrocyclization approaches often require extreme dilution,⁶ coordinating templates,⁷⁻⁹ slow reagent addition,^{10, 11} ring closing metathesis requiring expensive catalysts^{12,13} and stringent reaction conditions¹⁴ and/or photocyclization.¹⁵ Such approaches also suffer from extremely low yields and multiple secondary products.¹⁶⁻²⁰ These challenges have prompted many groups to develop more efficient synthetic protocols for new materials with desired functional properties.^{10, 11, 21, 22}

Our group's interest in the spectroscopic properties of fluorescein has led to the development of a practical synthetic route to macrocycles containing fluorescein. Having developed a three-step synthetic route, we went to make a fluorescent macrocycle using this improved method from readily available reagents. Fluorescein was examined as the macrocycle core unit to make a fluoresceinophane because of its well characterized fluorescence properties. The resulting constrained macrocycle was expected to enhance the spectroscopic properties, including fluorescence of the fluorophore because subtle environmental changes are known to influence fluorescein's emission.²³⁻³³ Significant fluorescent changes were anticipated for the fluoresceinophane as to make it suitable for high temperature analyses in organic solvents. This is of particular interest because most temperature dependent organic dyes are appropriate only for aqueous analyses. Moreover, most fluorescein derivatives are ionic in nature, which precludes their use in most organic solvents.^{34, 35}

This contribution reports the spectroscopic studies in addition to the crystallographic data of a fluoresceinophane that exhibits enhanced fluorescent properties relative to its linear analogue. The practical synthesis of the new fluorescent macrocycle is also presented.

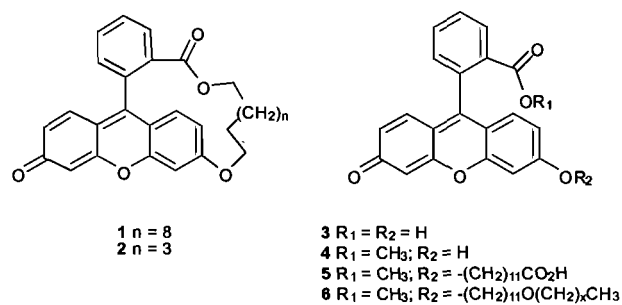
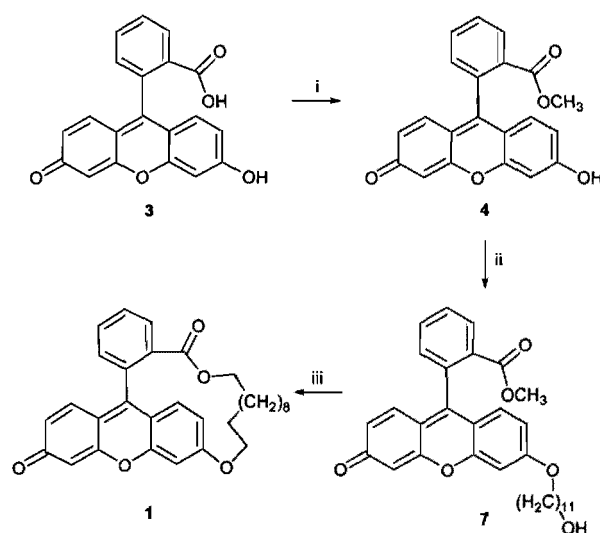


Figure 4.1-1: Fluoresceinophane structures and their linear analogues.

4.2 Results and Discussion

Synthesis of macrocycles **1** was achieved in three steps starting from fluorescein (**3**). The transformation of the neutral carboxylic acid into the methyl ester proceeds in high yield and simple precipitation affords the pure ester. This intermediate serves as the required precursor for subsequent cyclization. Alkylation of the aryl alcohol proceeds smoothly with an α -bromo- ω -alkanol with mild heating in the presence of a base. The bromoalkanol length selected at this step determines the resulting macrocycle size, which provides an attractive handle for macrocycles of different sizes.



Scheme 4.2-1: i) Catalytic H_2SO_4 reflux in MeOH; ii) K_2CO_3 with $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$ in DMF at 75°C , N_2 ; iii) NaH , DMF at 80°C , N_2 .

The subsequent step, involving intramolecular cyclization for the tethered compound, was achieved by base mediated transesterification as described in Scheme 4.2-1. Interestingly, the intramolecular cyclization reaction occurred under standard reaction concentrations of 12 mM without any special dilute reaction requirements. This is in contrast to other conventional macrocyclization approaches

that often require particular reaction conditions such as extreme dilution,^{6,22} coordinating templates,⁷⁻⁹ slow and step-wise reagent addition,^{10, 11} and ring closing metathesis.¹² Of further interest, our synthetic method does not lead to any secondary products and afforded exclusively the fluoresceinophane **1**. This is unlike many other approaches that form multiple secondary products and suffer from low yields.¹⁶⁻²⁰ The macrocycle synthesis described by this approach represents, to the best of our knowledge, one of the few examples of efficient cyclization based on a highly fluorescent core. It thus represents a viable means of forming various sized macrocycles such as **2** that incorporate the highly fluorescent fluorescein moiety.

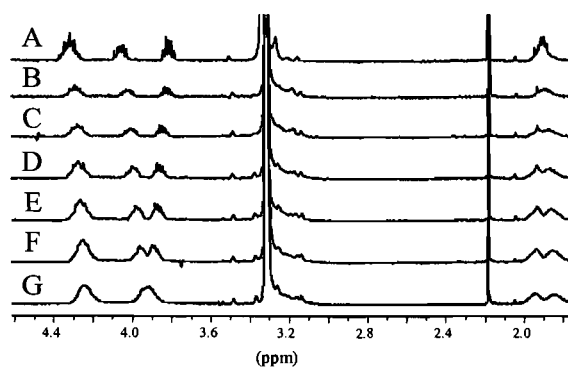


Figure 4.2-1: Variable temperature NMR of **1** in deuterated methanol: (A) 289 K, (B) 252 K, (C) 228 K, (D) 216 K, (E) 206 K, (F) 195 K, and (G) 185 K. Water (3.2 ppm) and MeOD (2.5 ppm) peaks.

The 1D and 2D NMR spectra of the macrocycle and its linear analogues are only subtly different. The ¹H-NMR spectrum however illustrates the chiral nature of **1**. This is evident from the diastereotopic methine protons observed at 3.8 ppm (Figure 4.2-1) that are ascribed to the protons on C₂₁ (Figure 4.2-2). The NMR spectra at 500 MHz also showed the diastereotopic pattern for the protons on C₃₁ at ca. 4.1 ppm. The presence of the chiral centers implies a significant rotational barrier around the xanthene and benzyl axis.^{36, 37} Coalescence of the diastereotopic methine peaks at high temperature would provide information regarding the activation energy for the rotational barrier

around the xanthene-benzyl axis. Unfortunately, such high temperature NMR measurements failed to provide any noticeable coalescence even at 425 K (see ESI). This implies a high rotational barrier whereby the macrocycle cannot undergo complete rotation around the xanthene-benzyl axis. A lower limit of 77 kJ/mol for the free energy activation barrier around the aromatic axis can be estimated from the temperature study. A high activation barrier for rotation is supported by theoretical calculations found to be ca. 125 kJ/mol.³⁸ Similarly, low temperature measurements provided only temperature induced chemical shifts and no coalescence. The observed variable temperature induced shifts suggests the protons experience different environments at low temperatures, but nonetheless the macrocycle remains chiral.³⁹

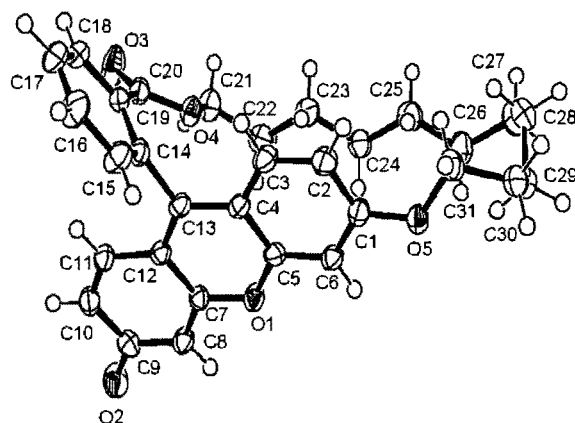


Figure 4.2-2: ORTEP representation of crystal structure **1** with ellipsoid probability drawn at 60%.

Confirmation of macrocycle formation for **1** and its absolute assignment was possible from its x-ray crystal structure (Figure 4.2-2).⁴⁰ The structure illustrates that **1** comprises two aryl units: xanthene and benzoate moieties, which are bridged by an undecanyl alkyl tether. An interesting observation is the low energetic strain induced by the tether. This is evidenced by the xanthene and benzyl moieties that adopt nearly a periplanar low energy conformation. In fact, the tether forces the benzyl moiety to

further rotate such that the mean average angle between the xanthene and benzyl planes is reduced to 73° . The 17° twist from perpendicularity allows the macrocycle to accommodate the long tether, which is clearly seen in Figure 4.2-3.

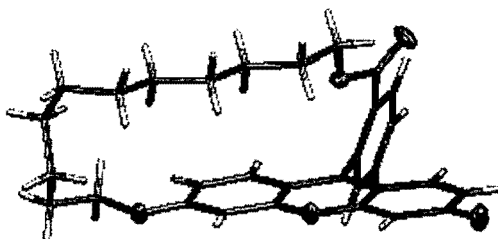


Figure 4.2-3: Crystal structure representation of **1** showing the large volume within the fluoresceinophane. The oxygen atoms are represented as ellipsoids for clarity.

This is in contrast to known linear fluorescein derivatives that have xanthene-benzyl mean average planes that are between 85° and 90° .⁴¹⁻⁴⁵ The crystal structure of **1** also shows the aromatic moieties are planar, unlike other crystallographic fluorescein examples in which the xanthene is puckered.^{46, 47} A weak intramolecular C-H \cdots π interaction is also present in the macrocycle, contributing to the observed conformation. This interaction occurs between C23-H15 and the centroid ring of the xanthene described by C1-C6. These are separated by 3.82 Å and H15 is rotated 151° from the mean plane of the C1-C6 aromatic centroid.

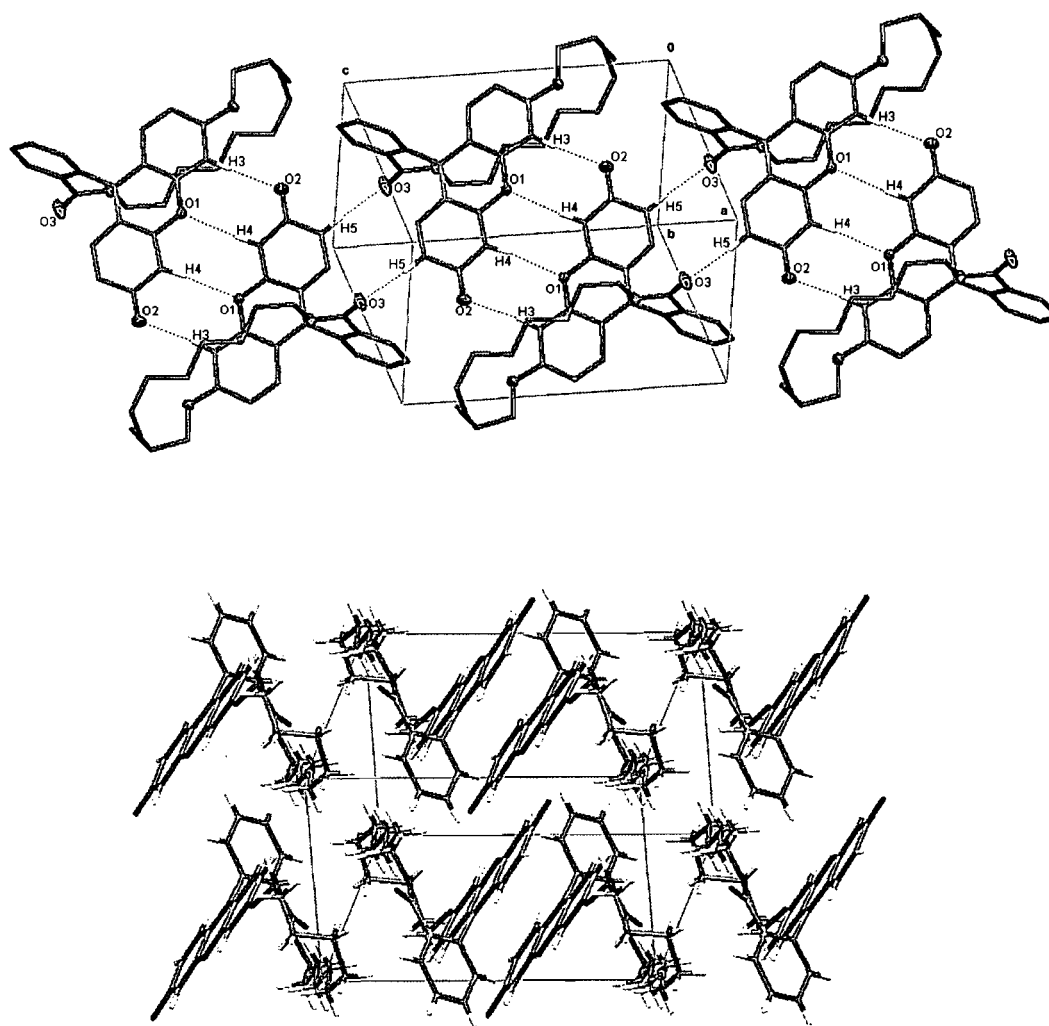


Figure 4.2-4: Top: Schematic representation of intermolecular hydrogen bonding involving two different CH \cdots O donor-acceptor pairs between different molecules of **1** leading to a supramolecular network. The hydrogens are omitted and the heteroatoms are drawn as ellipsoids at 50 % probability for clarity. Bottom: Sheets of molecules resulting from π - π stacking between the xanthene units of different molecules and van der Waals interaction between the alkyl chains.

Interestingly, the flexible alkyl tether adopts a well defined rectangular conformation that is 9.7 Å wide by 3.9 Å in height. This is in contrast to an expected amorphous shape because of the high degree of freedom arising from the 11 carbon flexible aliphatic chain. π - π stacking between the rigid xanthenes and a weak van der Waals interaction between the alkyl chains lead to the higher ordered crystal structure shown in the bottom of Figure 4.2-4. This structure is reinforced by six CH \cdots O weak intermolecular hydrogen bonds leading to the supramolecular network represented in the top of Figure 4.2-4. Two such hydrogen bond interactions occur between C6-H3 \cdots O2 of two separate molecules of **1** and these are complemented by two additional bonds involving the donor-acceptor C8-H4 \cdots O1. The donor-acceptor pairs are separated by 3.344 and 3.455 Å, respectively, and form a dimer-like structure.⁴⁸ Two additional hydrogen bonds are present between two complementary molecules involving C10-H5 \cdots O3 separated by 3.348 Å.

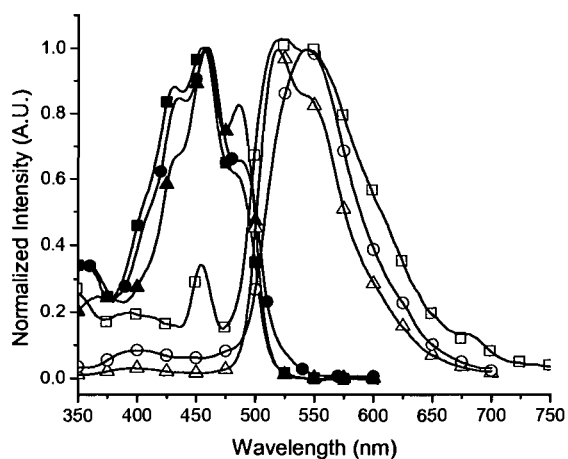


Figure 4.2-5: Absorption spectra of **1** recorded at 25° C in: (closed squares) acetonitrile, (closed triangles) methanol, (closed circles) DMSO; Fluorescence spectra of **1** in: (open squares) acetonitrile, (open triangles) methanol, (open circles) DMSO.

Preliminary investigation of the ground state absorption and fluorescence was undertaken to examine the influence of the constrained cycle. In various solvents, the two spectroscopic properties observed are solvent independent (Figure 4.2-5) with the absorption and emission centered at 456 nm and 560 nm, respectively. This behavior is characteristic of $n-\pi^*$ charge transfer transitions. Even though fluorescein is known to have many tautomers that each possess unique absorption and emissive properties,⁴⁹ the spectroscopically observed values are consistent with the quinoid structure depicted in Table 4.2-1. The mutual overlap of the normalized absorption and emission spectra give the absolute energy gap between the S_1 and the S_0 states. The measured value of 239 kJ/mol is identical to previously reported values for 3^{50} and suggests that the macrocycle exerts a minimal effect on the steady-state stability of both ground and excited states at room temperature. Only a slight change in the vibrational structure was observed for the macrocycle in different polar solvents.

Table 4.2-1: Fluorescent quantum yield^a and lifetime data of fluorescein containing molecules^b recorded at 25° C.

Solvent	1					4				
	Φ_f	τ_f (ns)	Φ_T^c	k_r (10^{-8} s^{-1}) ^d	k_r (10^{-8} s^{-1}) ^e	Φ_f	τ_f (ns)	Φ_T^c	k_r (10^{-8} s^{-1}) ^d	k_r (10^{-8} s^{-1}) ^e
Methanol	0.63	3.2	0.34	1.9	1.2	0.79	3.8	0.18	2.1	5.5
DMSO	0.09	1.9	0.8	0.5	4.8	0.19	1.7	0.78	1.1	4.8
Acetonitrile	0.08	1.9	0.89	0.4	4.9	0.09	0.9	0.88	1.00	1.0
Cyclohexane ^f	0.004	2.0	0.97	0.02	4.9	- ^c	- ^c			

^a Relative to fluorescein disodium salt ($\Phi = 0.92$) in alkaline methanol.⁶⁵ ^b $\lambda_{\text{ex}} = 456 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{observed}} = 560 \text{ nm}$. ^c Calculated according to $\Phi_{\text{IC}} + \Phi_{\text{FI}} + \Phi_{\text{T}} = 1$ and assuming internal conversion (IC) is 0.03.⁶⁴ ^d Calculated according to $k_r = \Phi_f / \tau_f$ ^e Calculated according to $k_{\text{nr}} = k_r(1 - \Phi_f) / \Phi_f$. ^f Not sufficiently soluble for homogeneous measurements.

The tether in **1** was expected to further restrict an already hindered rotation around the xanthene-benzyl axis. It was therefore anticipated that such hindered rotation would decrease the available modes of energy dissipation and subsequently affect the fluorescent yields. As a result, enhanced fluorescence of **1** relative to **4** evidenced by an increase in quantum yield was expected. Surprisingly, the measured quantum yields for the linear and macrocycle fluoresceins reported in Table 4.2-1 are similar. Since deactivation of excited xanthene states, such as rhodamine, normally proceed by bond rotation of the substituent groups located around the xanthene core, alkylation of the phenolic group would provide an efficient means of fluorescence quenching by such a bond rotation. This is the case for **5** that exhibits roughly a 70 % fluorescence reduction relative to **3**.⁵¹ In methanol, **1** should therefore exhibit a $\Phi_f \sim 0.2$. Since the measured value is three times greater than expected and is similar to **4**, the observed enhanced fluorescence implies the alkylated phenol does not undergo significant rotation. Therefore, it is not an efficient mode for fluorescence deactivation. Fluorescein on the other hand has the added pathway of rotation around the xanthene-benzyl axis for dissipating energy. The high activation barrier for rotation precludes this process as an efficient deactivation mode. The observed high fluorescence yield of **1** implies that few efficient fluorescent deactivation modes are available. The alkyl chain therefore cannot undergo efficient energy dissipation by rotation since it is linked to the benzyl moiety. This is compounded by a limited range of rotation around the xanthene-benzyl axis imposed by the tether in addition to H-H steric interaction between the two aryl groups. Such hindered rotation leads to a metronome type movement in which the two aryl groups simply swing back-and-forth in a limited range of motion of 92° compared to 120° for its linear analogue. This is further supported by the NMR results and the temperature dependence fluorescence behavior for **1** and **4** (*vide infra*). The only mode that would significantly lead to fluorescence quenching would be a skipping rope-like motion in which the tether would rotate completely around the xanthene. This however cannot occur because the tether is insufficiently long.

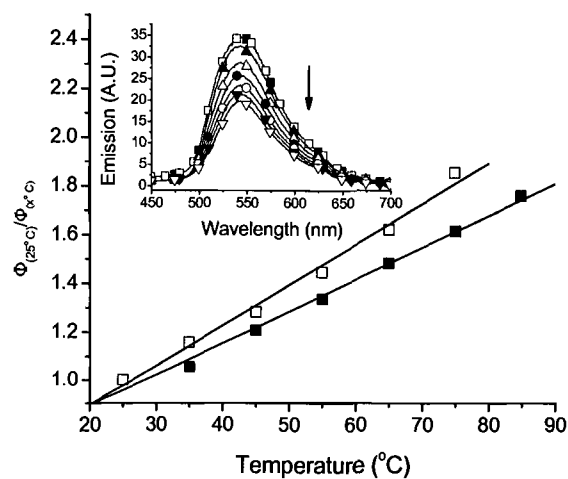


Figure 4.2-6: Relative fluorescence change with temperature **1** (closed squares) and **4** (open squares) in DMSO. Inset: Fluorescence intensity change of **1** with temperature increase in DMSO; (closed squares) 25°C, (closed triangles) 35°C, (open triangles) 45°C, (closed circles) 55°C, (open circles) 65°C, (inverted closed triangles) 75°C, (inverted open triangles) 85°C, (open squares) cooled again to 25°C.

The temperature dependent fluorescence of **1** relative to its linear analogue **4** would further provide the mode of fluorescence deactivation and would demonstrate the suitability of the macrocycle as a high temperature fluorescent probe. The temperature-fluorescence relationship in Figure 4.2-6 shows the diminished temperature response of **1** relative **4**. The temperature induced behavior is thoroughly reproducible without any hysteresis upon temperature cycling. In addition to calculating the fluorescence activation energies of 10 and 8.8 kJ/mol for **1** and **4**, respectively, the temperature measurements also provide information relating to the upper temperature limit for fluorescence. By extrapolating the temperature relationships, **1** is anticipated to exhibit an appreciable amount of fluorescence even at 333 °C, at which temperature the fluorescence from **4** would be completely quenched. Given that most processing of polymers occur between 200 and 350 °C,³⁵ the high

temperature at which **1** still fluoresces makes it suitable for high temperature fluorescence studies in organic solvents and polymer processing. This is of particular interest owing to the limited number of uncharged fluorophores. Moreover, the macrocycle could be used as an alternative highly fluorescent neutral probe for studies in organic solvents, for which there are few. Such a compound can further be used in a range of useful working temperatures without undergoing any temperature dependent quenching, degradation, or spectral shifts,^{33, 34} which is not the case with most fluorescent probes.^{34,}

35, 52

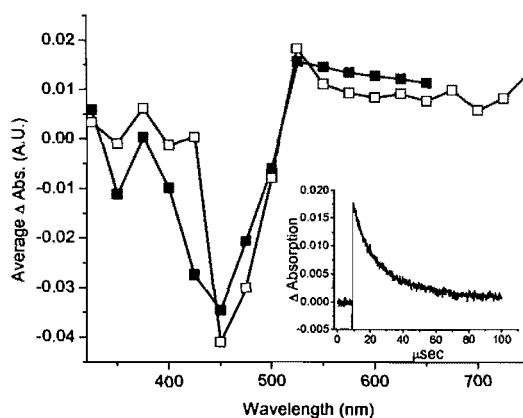


Figure 4.2-7: Transient absorption spectra of **1** (closed squares) and **4** (open squares) recorded at 19.0 and 16.8 μs , respectively, after laser excitation at 355 nm in deaerated and anhydrous acetonitrile. Inset: Triplet decay trace of **1** recorded at 525 nm in acetonitrile.

Laser flash photolysis was used to further investigate the excited state properties of **1** and **4**. The transient absorption spectra obtained by this method, shown in Figure 4.2-7, are similar for the linear and macrocyclic compounds. The spectra show a strong oxygen insensitive ground state bleaching component around 450 nm, which is the mirror image of the ground state absorption. The transient absorptions in acetonitrile, centered at 525 nm for **1** and 535 nm for **4**, are ascribed to the triplet state

on the basis of the observed signals that were quenched with oxygen, 1,4 cyclohexadiene, and 2-methylnaphthalene, concomitant with observed monoexponential decays. Unlike other reports, the fluorescein transients exhibited only triplet formation and not any radical ionic transients.^{53, 54} The measured lifetimes from the monoexponential decays are 20 μs and 10 μs for **1** and **4**, respectively, that are completely quenched when the transient analyses are done in methanol. Moreover, diffusion controlled triplet state quenching with 1,3-cyclohexadiene and 2-methylnaphthalene was observed that provides an upper triplet energy limit of 173 kJ/mol for the two fluoresceins. This is approximately 25 kJ/mol lower than the corresponding fluorescein dianion triplet.⁵⁵ Unfortunately due to the strong overlapping ground state absorptions of these compounds and the typically used visible triplet probe, 2-methylnaphthalene, determination of the absolute triplet quantum yields of **1** and **4** were not possible. This is further complicated by the lack of reliable triplet molar extinction coefficients (ϵ) values for the neutral quinoid fluorescein triplet. A rough estimate however of $\phi_T = 0.4$ for **1** and **4** can be had through laser power dependence relative to the fluorescein dianion,⁵⁶⁻⁵⁸ assuming the same triplet ϵ for the two neutral fluoresceins. The high value is further supported by the fact that no ionic transient species were observed and no nonradiative deactivation modes are known for fluorescein.^{59, 60}

By understanding the normal deactivation processes of fluorescent molecules, the solvent variable quantum yields observed in Table 4.2-1 can be ascribed. Typical deactivation of excited states involves quenching by solvent, increased rate of intersystem crossing leading to triplet state formation, and/or energy dissipation through bond rotation or vibrations.^{61, 62} The options can further be limited to two possibilities namely: nonradiative deactivation by internal conversion (IC) from $S_1 \rightarrow S_0$, and intersystem crossing from $S_1 \rightarrow T_1$.⁶³ Since little difference in the fluorescence monoexponential lifetimes (τ) was observed between **1** and **4** (Table 4.2-1), the same deactivation mode is expected for the two fluorescein compounds. These results combined with the steady-state

fluorescence lead to the following solvent dependent observations. In polar protic solvents, the deactivation pathway is predominately from the singlet state via fluorescence and minor nonradiative deactivation. Conversely, intersystem crossing to the triplet state is highly favored in aprotic solvents. This manifold shift from singlet to triplet is responsible for the reduced fluorescence emission noted in Table 4.2-1, also confirmed by the observed triplet by LFP in acetonitrile. Crude estimates of the triplet formation can be calculated according to $\Phi_n + \Phi_T + \Phi_{IC} \sim 1$, assuming the amount of internal conversion (IC) is minimal for the examples studied.⁶⁴ This is reasonable given the calculated nonradiative decay constants (k_{nr}) are consistent for both compounds in the various solvents. The resulting calculated triplet quantum yield is the same magnitude as those roughly obtained by laser flash photolysis. The slight polarity change appears to perturb the narrow excited singlet-triplet energies levels of the neutral quinoid fluoresceins to open an efficient means for energy dissipation via intersystem crossing to the triplet manifold. This is schematically represented in Figure 4.2-8. The observed solvent behavior is similar to previous reports for fluorescein with spin orbit couplers.⁴⁹

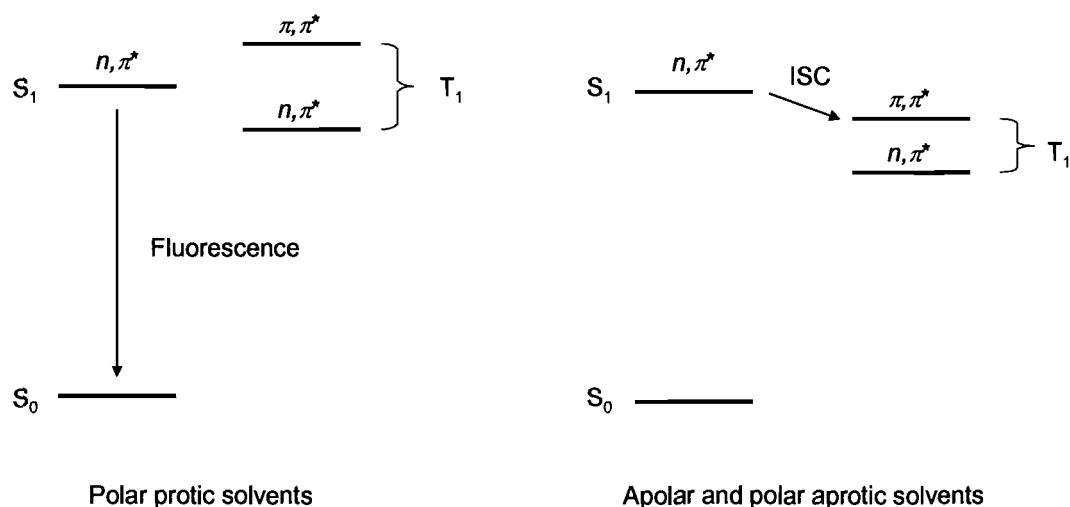


Figure 4.2-8: Schematic representation of solvent dependent Jablonski diagram with the arrow indicating the major deactivation pathway.

4.3 Experimental

General experimental details

All reagents used were commercially obtained from Aldrich and were used without further purification except where otherwise stated. All spectrophotometric measurements were done with 10 x 10 mm cuvettes using spectroscopic grade solvents. Absorption measurements were done with a Cary 500 temperature controlled spectrophotometer and the uncorrected fluorescence measurements were performed with an Edinburgh Instruments FLS-920 combined steady-state and lifetime dual fluorimeter. The samples were deaerated with nitrogen prior to use to remove residual oxygen that would otherwise quench the excited state. The temperature was controlled with a water-circulating bath. Laser flash photolysis for triplet analyses was done with a Luzchem mini-LFP with a Continuum Sure-Lite Nd-YAG as the excitation source at 355 nm. 2D NMR spectra were recorded on a Varian 500 MHz instrument while temperature measurements were performed on a Bruker 300AX instrument.

Crystal Structure Determination. Diffraction data for **1** were collected on a KappaCCD diffractometer using graphite-monochromatized Mo-K α radiation with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (Table 4.6-1). The structure was solved by direct methods. All non-hydrogen atoms were refined based on F_{obs}^2 while hydrogen atoms were refined on calculated positions with fixed isotropic U, using riding model techniques.

2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid methyl ester (**4**)

Fluorescein (**3**) (2.76 g, 8.3 mol) was dissolved in methanol (200 mL) followed by the addition of concentrated sulphuric acid (1 mL). The orange/red solution was refluxed for 12 hours then poured

onto ice water (100 mL). The resulting precipitate was filtered then chromatographed (SiO₂) with 5 % methanol / dichloromethane to yield the product as an orange solid (2.76 g, 92 %). M.p. = 228° C. ¹H-NMR (200 MHz, [D] methanol): δ = 7.80 (d, 1 H), 7.75 (m, 2 H), 7.41 (d, 1 H), 6.99 (d, 2 H), 6.73 (s, 2 H), 6.65 (dd, 2 H), 3.59 (s, 3 H). ¹³C-NMR (50 MHz, [D] methanol): δ = 174.3, 170.0, 161.6, 160.2, 154.3, 136.6, 134.3, 133.3, 132.4, 131.6, 131.2, 13.3, 126.0, 125.6, 121.9, 117.6, 113.8, 111.6, 103.9, 103.6. FAB-MS: m/z 347.1 ([M+1]⁺, 100%). HR-MS(+) calculated for [C₂₁H₁₄O₅+H]⁺: 347.0914, found: 347.0920.

2-[6-(11-Hydroxy-undecyloxy)-3-oxo-3H-xanthen-9-yl]-benzoic acid methyl ester (5)

To DMF (100 mL) was added 2-(6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid methyl ester (4) (1.67 g, 4.8 mmol) followed by potassium carbonate (1.43 g, 10.3 mmol) then 11-bromo-undecan-1-ol (1.28 g, 5.0 mmol). The resulting slurry was heated to 60° C under nitrogen for 2 days then poured onto water (300 mL). The resulting red precipitate was filtered and washed with aqueous sodium hydroxide. The solid was subsequently chromatographed (SiO₂) with 3 % methanol / dichloromethane to afford the title compound as a red solid (1.28 g, 52 %). M.p. = 98° - 104° C. ¹H-NMR (200 MHz, [D] chloroform): δ = 8.19 (d, 1 H), 7.62 (m, 2 H), 7.28 (dd, 1 H), 6.86 (m, 4 H), 6.46 (dd, 2 H) 6.40 (d, 2 H), 4.01 (t, 2 H), 3.61 (t, 2 H), 3.54 (s, 3 H), 1.77 (m, 2 H), 1.26 (m, 20 H). ¹³C-NMR (50 MHz, [D] chloroform): δ = 185.7, 165.7, 163.9, 159.1, 154.4, 150.7, 134.6, 432.8, 131.2, 130.6, 129.7, 128.9, 117.4, 114.7, 114.0, 105.7, 100.8, 68.9, 62.8, 52.5, 32.9, 29.5, 28.9, 25.9, 25.9. FAB-MS: m/z 517.1 ([M+1]⁺, 100%).

2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid undecanoic ester (1)

In anhydrous THF (40 mL) was added 2-[6-(11-hydroxy-undecyloxy)-3-oxo-3H-xanthen-9-yl]-benzoic acid methyl ester (7) (253 mg, 0.49 mmol) and cooled to 0° C under argon. To this solution was added sodium hydride (380 mg, 9.5 mmol) and then the solution was allowed to warm to room

temperature. The mixture was subsequently stirred for 12 hours at room temperature and refluxed for 8 hours under nitrogen until no starting material was detected by TLC. The solvent was eventually removed and the paste was taken up in ethyl acetate, washed with aqueous sodium carbonate and chromatographed (SiO₂) with 5 % methanol / dichloromethane. The product was isolated as an orange solid (100 mg, 85 %). M.p. = 197° – 199° C. ¹H-NMR (200 MHz, [D] chloroform): δ = 8.19 (d, 1 H), 7.69 (m, 2 H), 7.30(dd, 1 H), 6.93 (dd, 2 H), 6.75 (s, 1 H), 6.74 (d, 1 H), 4.17 (t, 2 H), 3.99 (m, 1 H), 3.79 (m, 1 H), 1.81 (t, 2 H), 1.47 (t, 2 H), 0.94 (m, 16 H). ¹³C-NMR (50 MHz, [D] chloroform): δ = 185.75, 166.15, 163.79, 158.89, 154.31, 133.67, 132.50, 131.53, 131.26, 130.42, 130.00, 129.74, 129.32, 117.66, 114.92, 112.81, 105.87, 101.53, 91.89, 67.45, 65.98, 30.96, 29.44, 28.22, 27.83, 27.66, 27.61, 27.18, 26.01, 25.07, 23.59. FAB-MS: m/z 485.4 ([M+1]⁺, 100%). HR-MS(+) calculated for [C₃₁H₃₂O₅+H]⁺: 485.23225, found: 485.2322.

2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid hexanoic ester (2)

In DMF (70 mL) was added 2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid methyl ester (535 mg, 1.54 mmol) followed by potassium carbonate (238 mg, 1.72 mmol). The slurry was stirred for 15 minutes to which was then added 1,6-dibromohexane (100 µl, 0.65 mmol) and then refluxed for 3 days. The solvent was removed and the residue was taken up in ethyl acetate and then washed with aqueous sodium carbonate. The product was isolated as an orange solid (79 mg, 30 %) in addition to unreacted **2** (65 %) after chromatography (SiO₂) 5 % methanol / dichloromethane. ¹H-NMR (200 MHz, [D] chloroform): δ = 8.06 (d, 1 H), 7.73 (m, 2 H), 7.63 (m, 1 H), 7.08 (d, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 6.53 (d, 1 H), 6.44 (s, 1 H), 4.39 (m, 2 H), 3.91 (m, 2 H), 1.87 (m, 1 H), 1.53 (m, 1 H), 1.23 (4 H), 0.72 (m, 2 H). ¹³C-NMR (50 MHz, [D] chloroform): δ = 166.9, 164.7, 132.9, 132.0, 130.0, 129.8, 116.4, 116.2, 106.5, 66.4, 29.4, 25.6, 25.09. FAB-MS: m/z 415.1 ([M+1]⁺, 100%).

4.4 Conclusion

We have demonstrated a practical three-step procedure suitable for the synthesis of macrocycles that contain a fluorescent core. The versatile synthetic method allows different tether lengths along with different fluorophores and potentially other heterocycles to be used leading to variously sized macrocycles with tunable absorption and emission properties. The practical synthetic route also allows for the easy incorporation of other steric elements that limit conformational motion of the macrocycle resulting in many interesting properties such as molecular machines. The photophysical studies showed the fluoresceinophane exhibits enhanced fluorescence owing to limited excited state deactivation processes due to restricted motion. The macrocycle therefore is an ideal neutral fluorescence probe for high temperature investigations in organic solvents.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council Canada, the University of Montreal, and additional equipment funding from the Canada Foundation for Innovation. DT thanks NSERC for an UGA scholarship. We also thank Profs. G. Cosa and D. Zargarian for helpful discussions.

4.5 References

1. V. Balzani, M. Gomez-Lopez and J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 405-414.
2. J. F. Stoddart and H.-R. Tseng, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2002, **99**, 4797-4800.
3. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348-3391.
4. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 898-952.
5. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 445-455.
6. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, 1995.
7. A. L. Hubbard, G. J. E. Davidson, R. H. Patel, J. A. Wisner and S. J. Loeb, *Chem. Commun.*, 2004, 138-139.
8. J. Tiburcio, G. J. E. Davidson and S. J. Loeb, *Chem. Commun.*, 2002, 1282-1283.
9. S. J. Langford and J. F. Stoddart, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**, 1255-1260.
10. M. Fujita, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. J.-P. Sauvage, Elsevier, Oxford, Editon edn., 1996, vol. 9, pp. 253-282.
11. C. Dietrich-Buchecker and J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, 1992, **16**, 277-285.
12. C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne and J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-186**, 168-176.
13. A. D. Averin, O. A. Ulanovskaya, A. A. Borisenko, M. V. Serebryakova and I. P. Beletskayaa, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 2691-2694.
14. A. Deiters and S. F. Martin, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2199-2238.
15. K. Matohara, C. Lima, M. Yasutake, R. Nogita, T. Koga, Y. Sakamoto and T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6803-6807.

16. P. Secondo and F. Fages, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1311-1314.
17. A. G. M. Barrett, D. Hamprecht, R. A. James, M. Ohkubo, P. A. Procopiou, M. A. Toledo, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 2187-2196.
18. N. G. Lukyanenko, T. I. Kirichenko, A. Y. Lyapunov, T. Y. Bogaschenko, V. N. Pastushok, Y. A. Simonov, M. S. Fonari and M. M. Botoshansky, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 7373-7376.
19. E. Pía, R. Toba, M. Chas, C. Peinador and J. M. Quintela, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 1953-1956.
20. K. K. Park, H. Seoa, J.-G. Kimb and I.-H. Suh, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1393-1396.
21. S. Höger, *Chem. Eur. J.*, 1996, **10**, 1320-1329.
22. Y. Miyahara, *J. Org. Chem.*, 2006, DOI: 10.1021/jo060889n.
23. W. H. Chan, A. W. M. Lee, Y. S. Lam and K. M. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **351**, 197-203.
24. X. Guo, D. Zhang, Y. Zhou and D. Zhu, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5681-5687.
25. J. He, Q. Zhou and T. Shen, *Dyes Pigm.*, 1997, **34**, 219-226.
26. Z. Hong, Z. Manhua and S. Tao, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1997, **103**, 63-67.
27. B. Jing, D. Zhang and D. Zhu, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 8559-8563.
28. T. Konstantinova, G. Kirkova and R. Betcheva, *Dyes Pigm.*, 1998, **38**, 11-18.
29. P. Meallier, S. Guittonneau, C. Emmelin and T. Konstantinova, *Dyes Pigm.*, 1999, **40**, 95-98.
30. C. Munkholm, D. R. Parkinson and D. R. Walt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2608-2612.
31. A. Song, J. Zhang, M. Zhang, T. Shen and J. Tang, *Colloids Surf., A*, 2000, **167**, 253-262.
32. Z.-G. Zhao, T. Shen and H.-J. Xu, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1989, **45A**, 1113-1116.
33. R. Sjöback, J. Nygren and M. Kubista, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1995, **51A**, L7-L21.
34. I. D. Figueroa, M. El Baraka, E. Quinones, O. Rosario and M. Deumie, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3974-3977.
35. A. J. Bur, M. G. Vangel and S. Roth, *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**, 174-181.

36. A. Song, T. Wu, S. Chen, M. Zhang and T. Shen, *Dyes Pigm.*, 1998, **39**, 371-382.
37. A. Song, T. Wu, M. Zhang and T. Shen, *Chem. Lett.*, 1998, 907-908.
38. Rotation angles were determined with AM1 semi-empirical calculations.
39. A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, P. V. Patel and C. A. Sams, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 3481-3493.
40. Deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre as crystal structure number CCDC 251400.
41. V. Cody, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1985, **C43**, 705-707.
42. M. Tremayne, B. M. Kariuki and K. D. M. Harris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 770-772.
43. I. Willner, S. Marx-Tibbon, S. Cohen, Y. Eichen and M. Kaftori, *J. Phys. Org. Chem.*, 1997, **10**, 435-444.
44. K. Ajtai and T. P. Burghardt, *Biochemistry*, 1995, **34**, 15943-15952.
45. X. Wang, M. Song and Y. Long, *J. Solid State Chem.*, 2001, **156**, 325-330.
46. K. Yamaguchi, Z. Tamura and M. Maeda, *Acta Crystal. C Cryst. Struct. Commun.*, 1997, **53**, 284-285.
47. I. Willner, Y. Eichen, M. R. R. Hoffman and S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 637 - 644.
48. S. Dare-Doyen, D. Doizi, P. Guilbaud, F. Djedaïeni-Pilard, B. Perly and P. Millie, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13803-13812.
49. N. I. Rtishchev, D. V. Samoilov, V. P. Martynova and A. V. El'tsov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, **71**, 1467-1478.
50. H. Zhang, Y. Zhou, M. Zhang, T. Shen, J. Xiang and J. Feng, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **263**, 669-673.
51. M. Adamczyk, J. Grote and J. A. Moore, *Bioconj. Chem.*, 1999, **10**, 544-547.
52. J. E. Whitaker, R. P. Haugland, D. Ryan, P. C. Hewitt, R. P. Haugland and F. G. Prendergast, *Anal. Biochem.*, 1992, **207**, 267-279.

53. A. I. Ponyaev, V. P. Martynova and A. V. El'tsov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, **71**, 1744-1750.
54. U. Costantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G. G. Aloisi, F. Elisei and L. Latterini, *Langmuir*, 2000, **16**, 10351-10358.
55. S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd edn., Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
56. I. Carmichael and G. L. Hug, in *Handbook of Organic Photochemistry*, ed. J. C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, Florida, Editon edn., 1989, vol. I, pp. 369-403.
57. I. Carmichael and G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, **15**, 1-250.
58. I. Carmichael, W. P. Helman and G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, **16**, 239-260.
59. B. Soep, A. Kellmann, M. Martin and L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13**, 241-244.
60. D. Magde, G. E. Rojas and P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.*, 1999, **70**, 737-744.
61. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, 1991.
62. T. Karstens and K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1871-1872.
63. A. N. Solov'ev and V. I. Yuzhakov, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 3: Fiz., Astron.*, 1989, **30**, 95-97.
64. G. R. Fleming, A. W. E. Knight, J. M. Morris, R. J. S. Morrison and G. W. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4306-4311.
65. D. Magde, R. Wong and P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.*, 2002, **75**, 327-334.

4.6 Supporting Information

Table 4.6-1: Details of crystal structure determination of **1**.

Formula	C ₃₁ H ₃₂ O ₅
CCSD no.	251400
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	484.60 g/mol ; 516
Crystal color and form	Colorless prism
Crystal size (mm)	0.25 x 0.14 x 0.10
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	173; 1.28
Crystal System	Triclinic
Space Group	P ₁
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	7.8781 (2)
<i>b</i> (Å)	12.7652 (3)
<i>c</i> (Å)	12.8795 (3)
<i>α</i> (°)	91.972 (5)
<i>β</i> (°)	102.869 (5)
<i>γ</i> (°)	92.200 (5)
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	1260.54 (5); 2
<i>θ</i> range (°)s	2.5 – 30.99
Reflections: collected / Independent; <i>R</i> _{int}	11722 / 8005; 0.040
<i>μ</i> (mm ⁻¹); Abs. Corr.	0.086; None
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.047; 0.232
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (all data)	0.120; 0.064
GoF(F ²)	1.083
Max. residual e ⁻ density	0.297 e ⁻ ·Å ⁻³

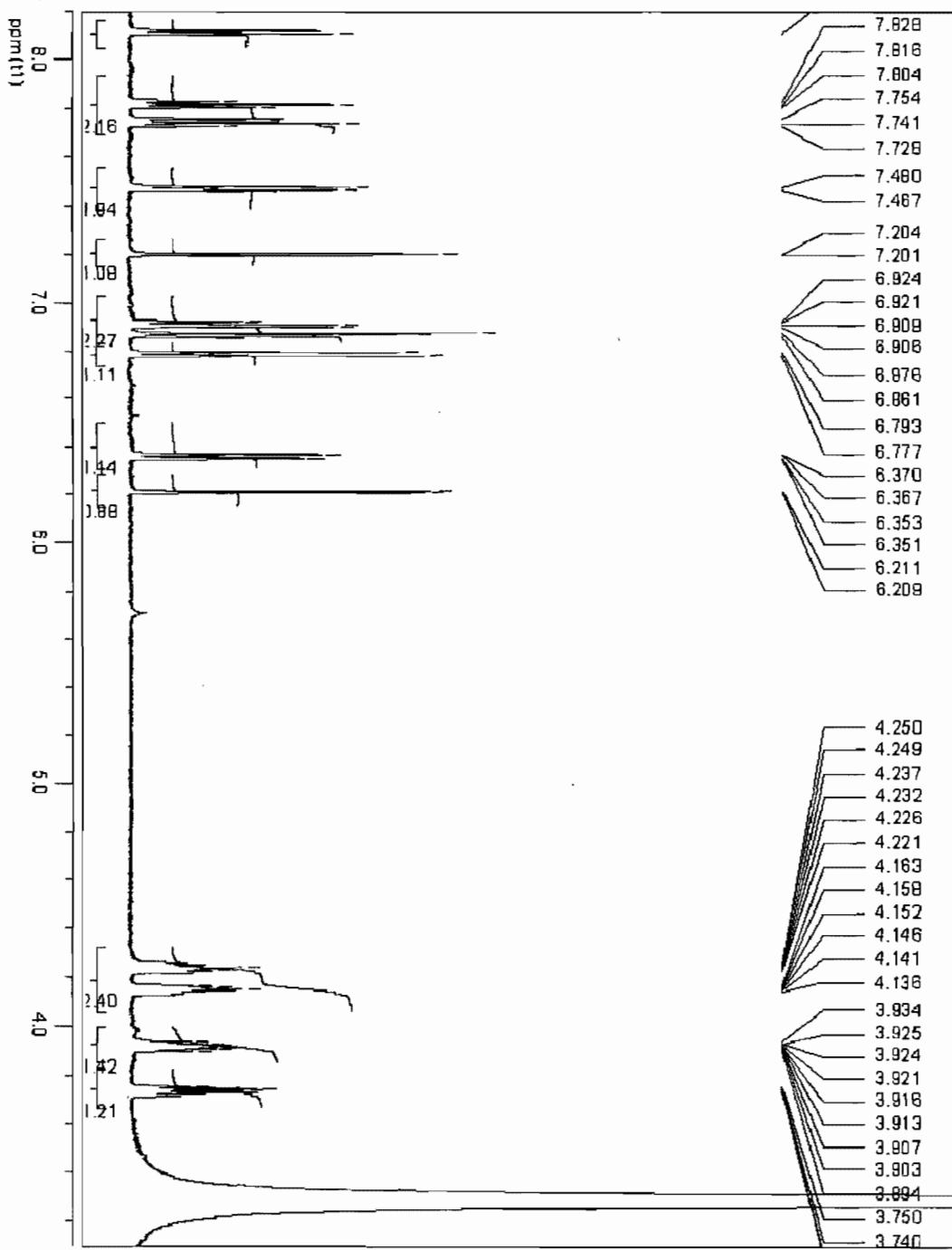


Figure 4.6-1. 500 MHz ¹H-NMR (3.5-8 ppm) of 1.

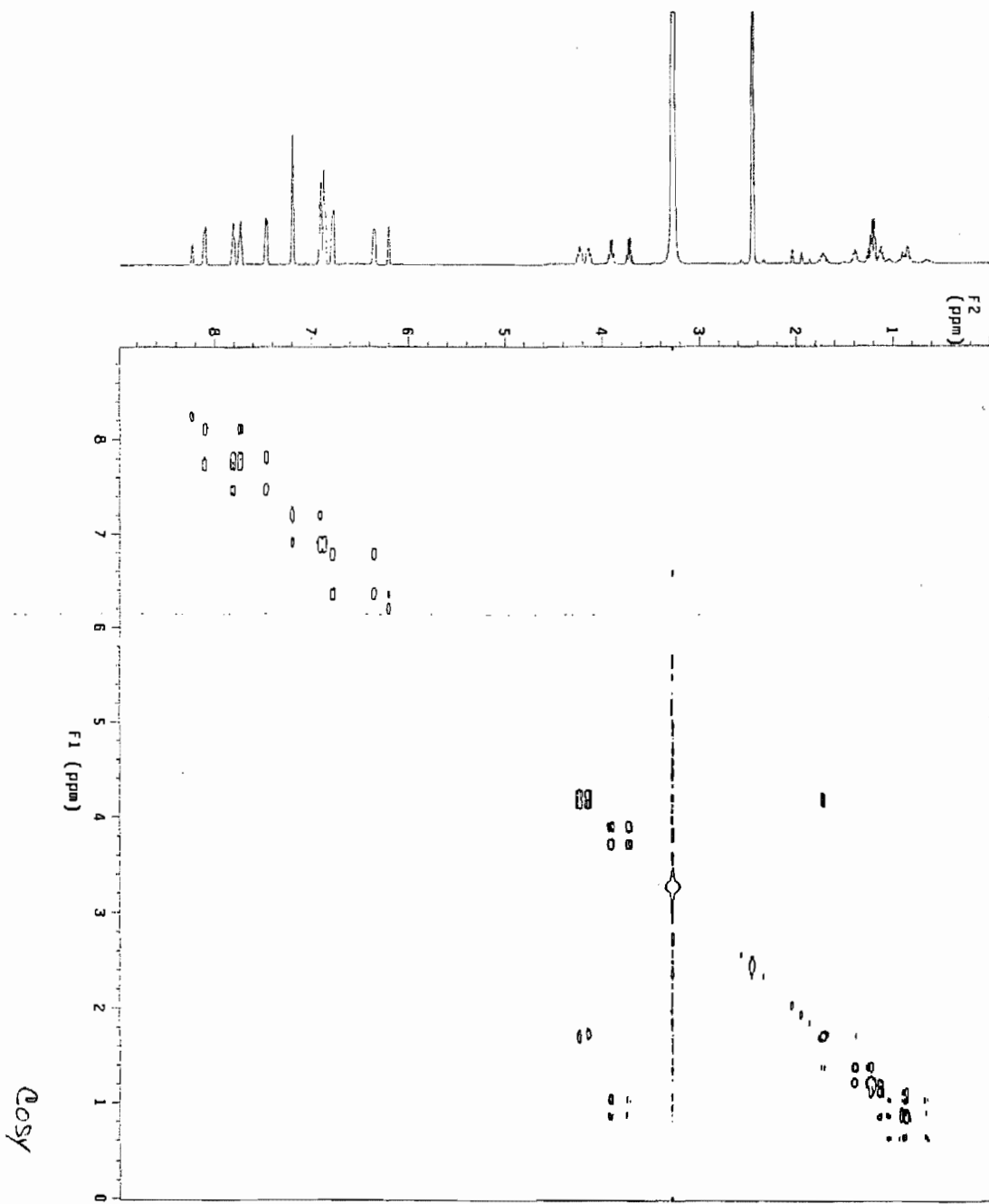


Figure 4.6-2. COSY (0-8 ppm) of 1 0-8 ppm.

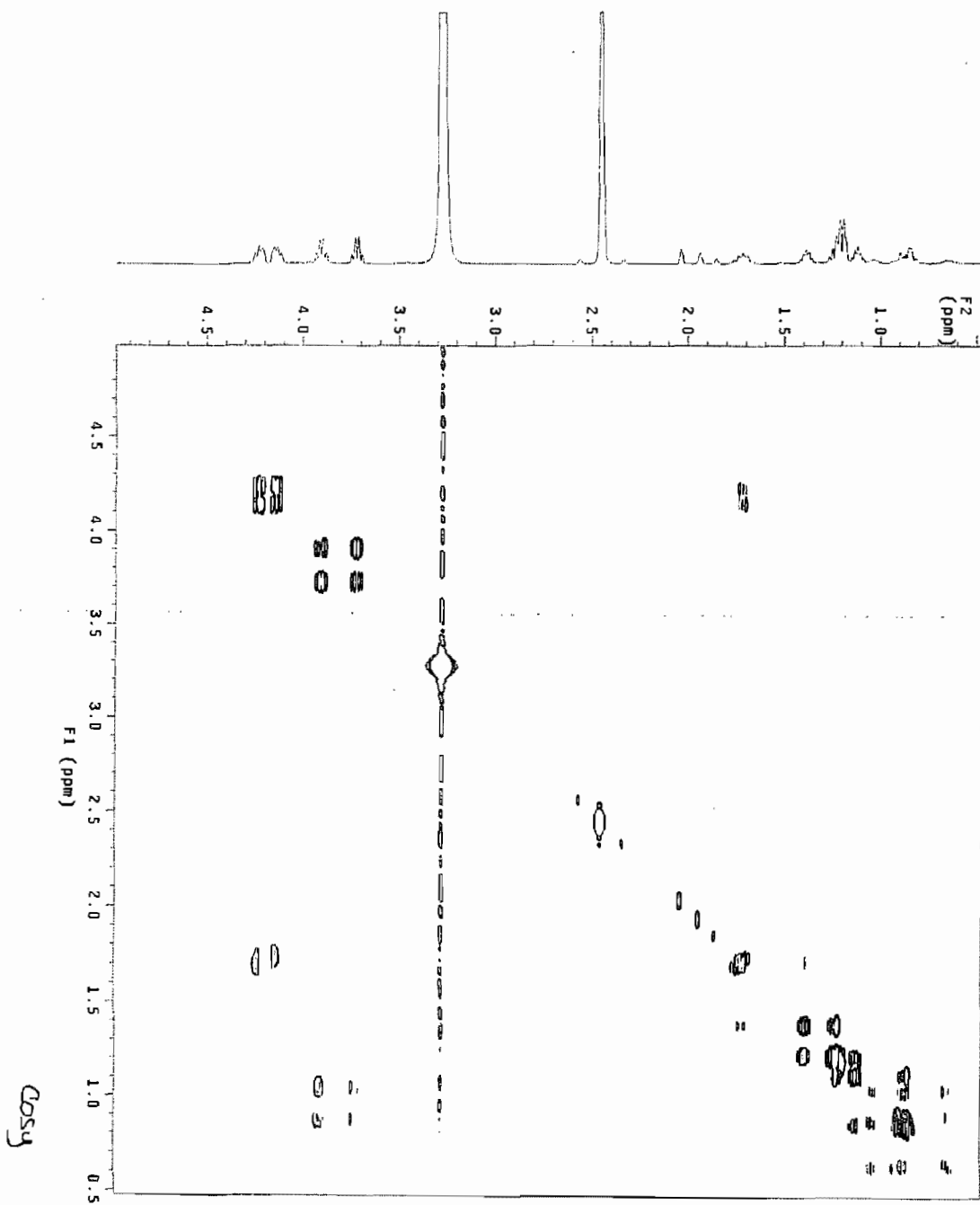


Figure 4.6-3. COSY (0.5-5 ppm) of 1.

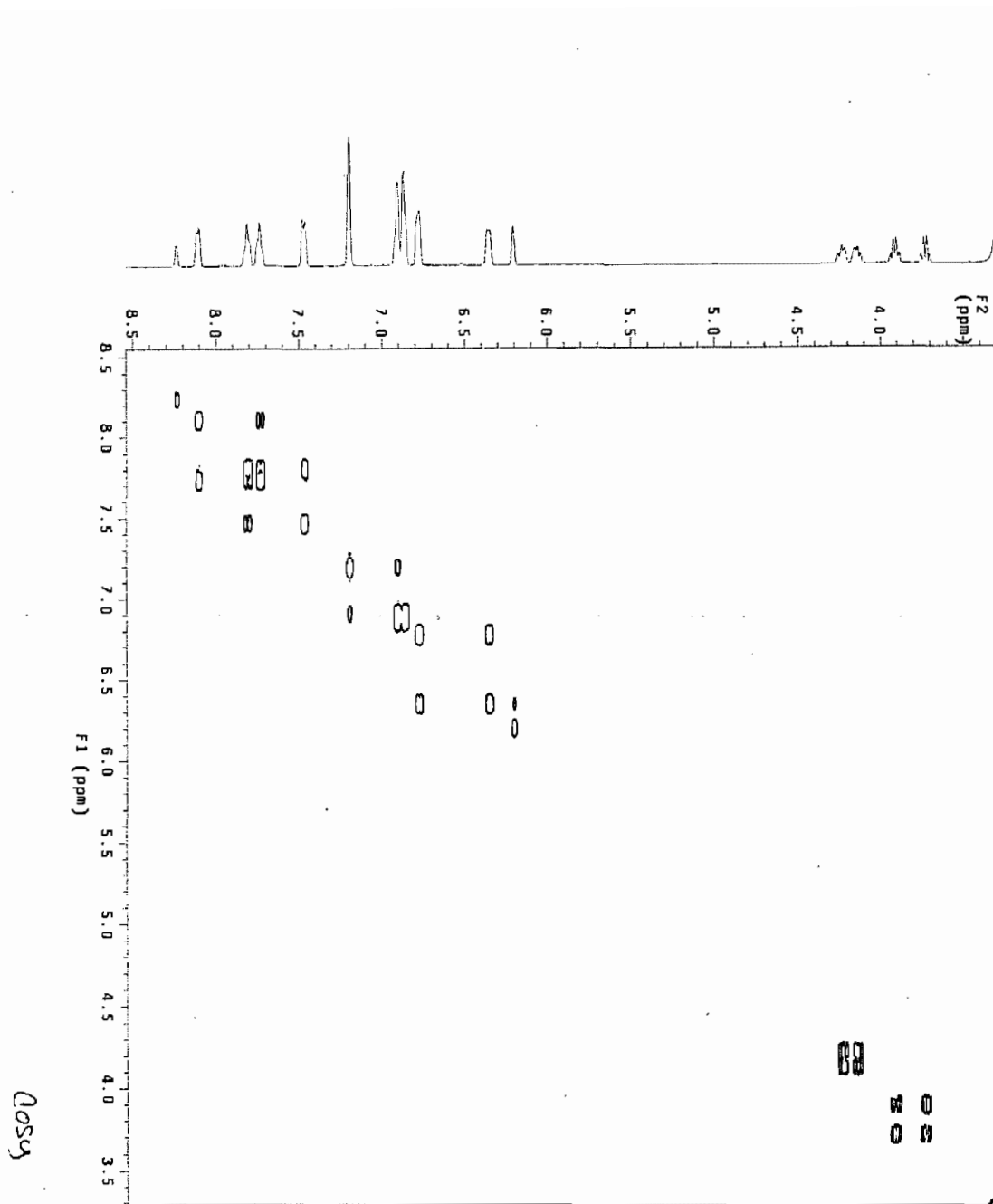


Figure 4.6-4. COSY (3.5-5.5 ppm) of 1.

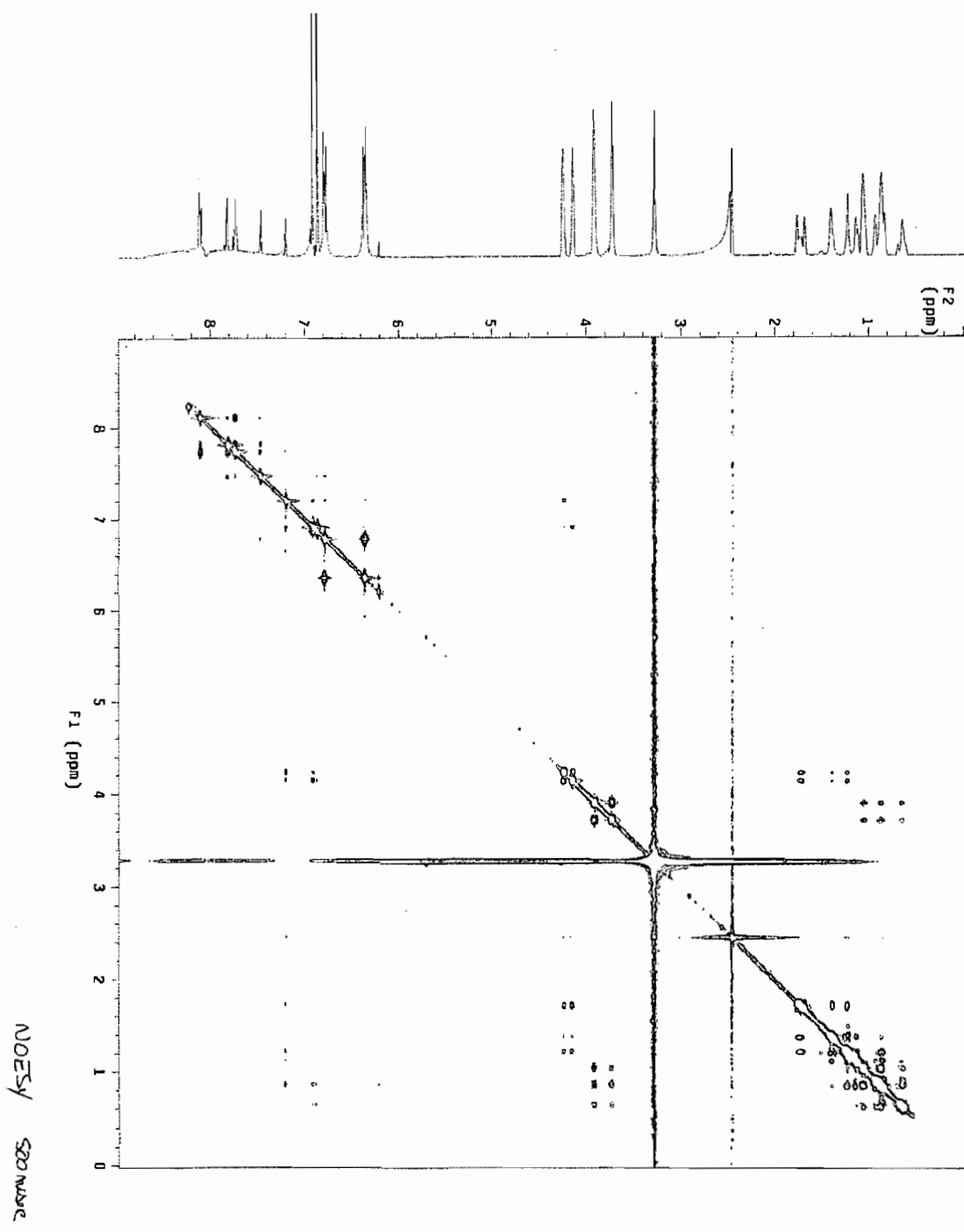
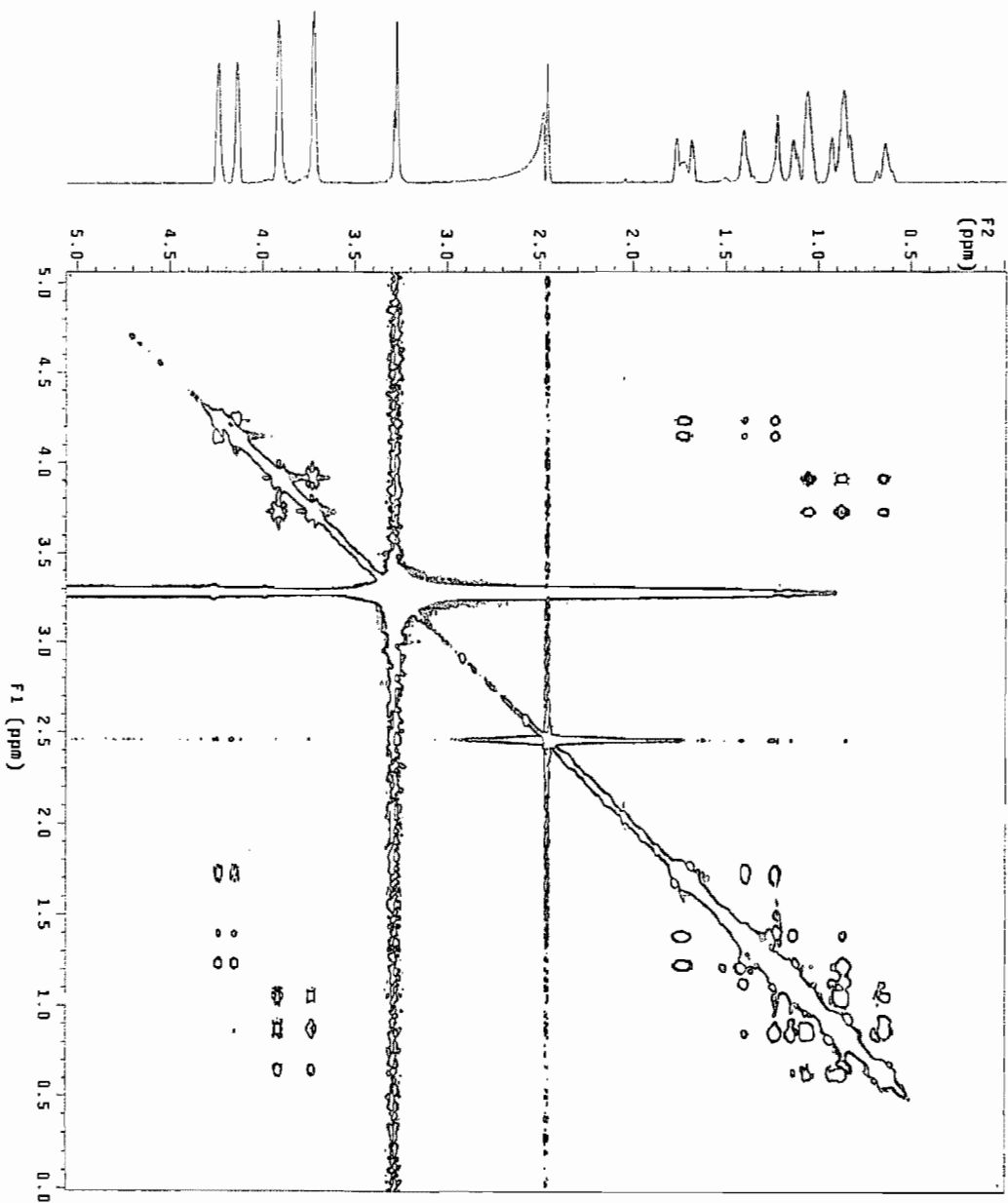
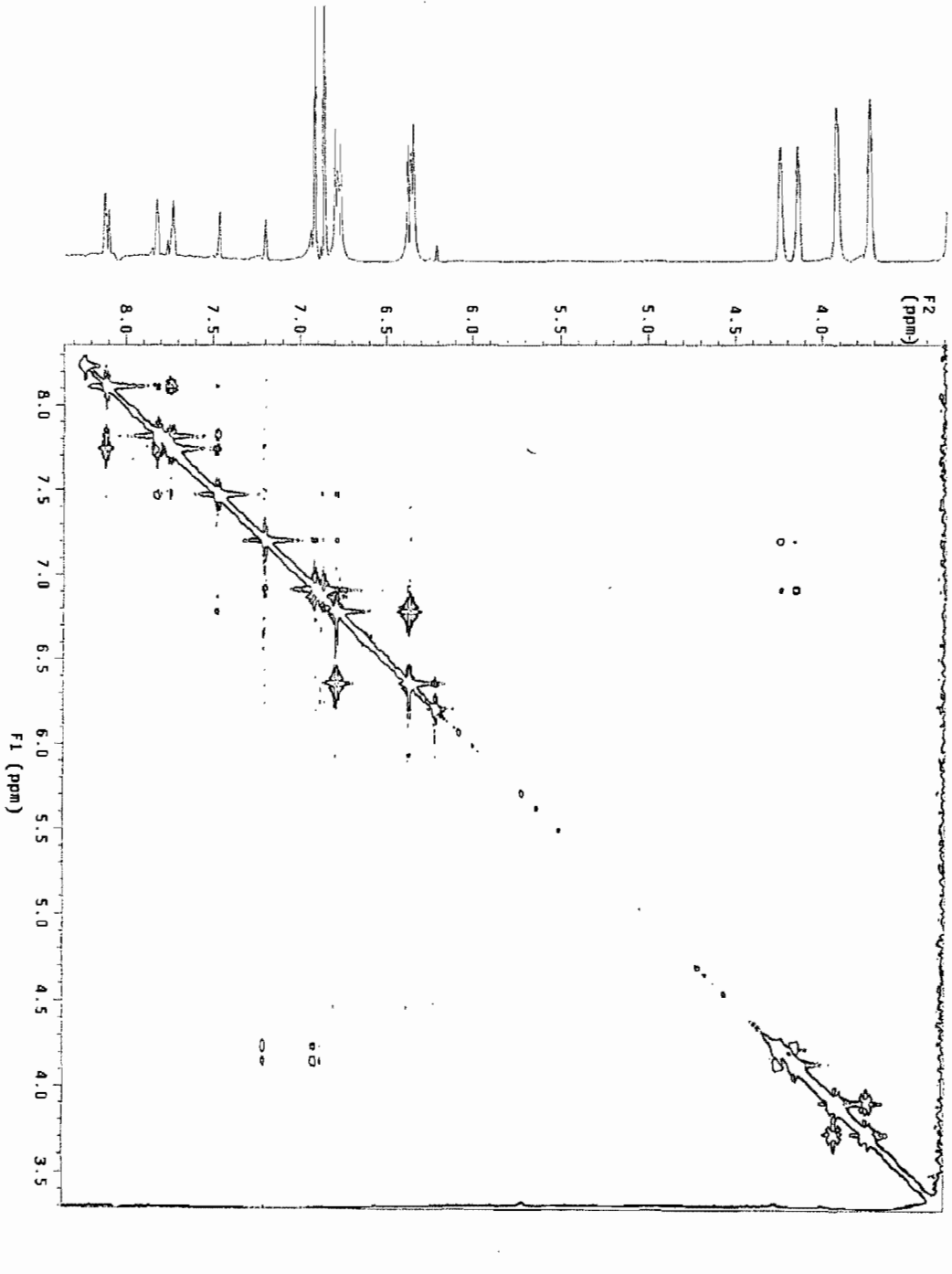


Figure 4.6-5. NOE (0-9 ppm) of 1.



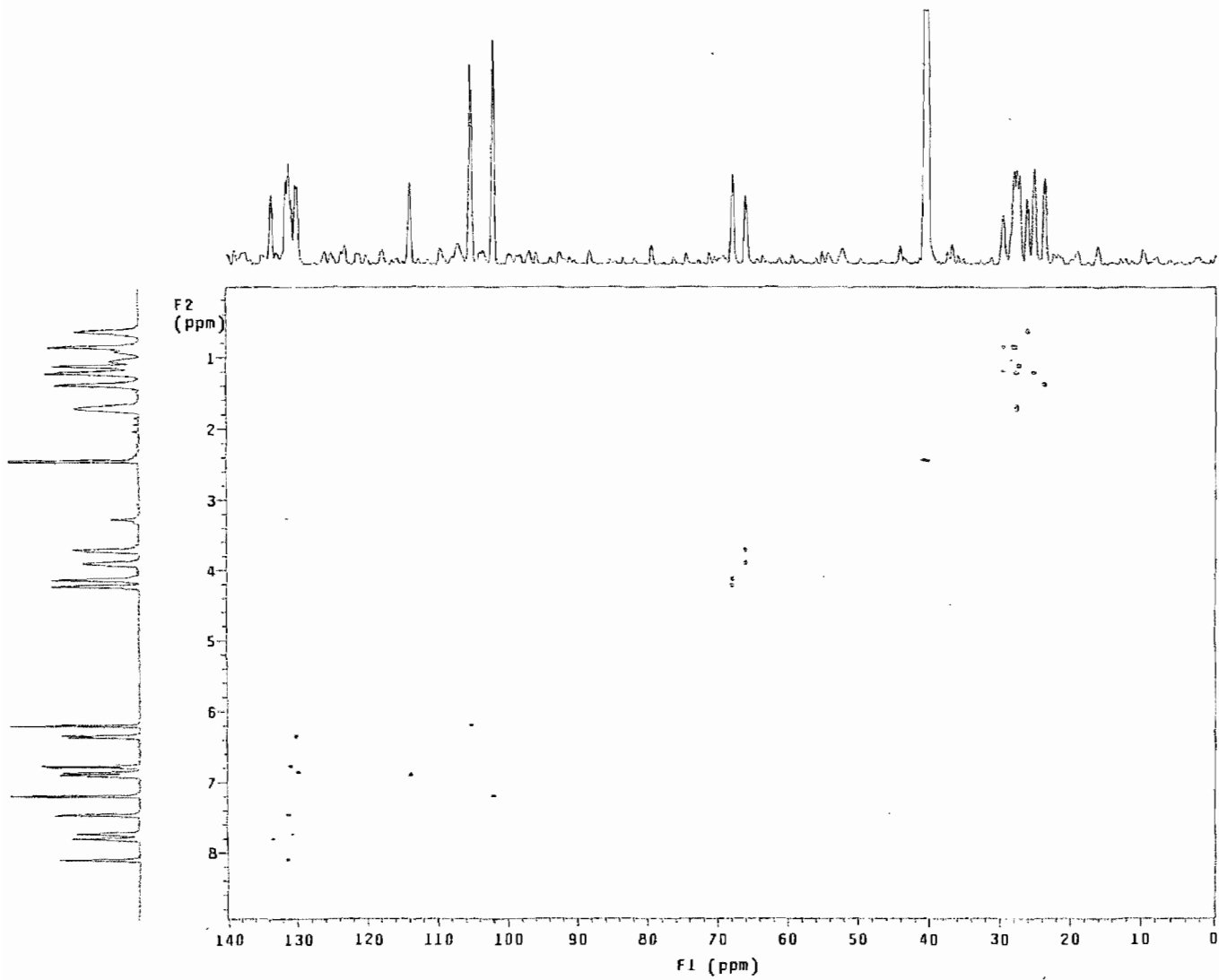
NOISY SDD noise

Figure 4.6-6. NOE (0-5 ppm) of 1.



NOE 500 MHz

Figure 4.6-7. NOE (3-8.5 ppm) of 1.



HMQC

Figure 4.6-8. HMQC of 1.

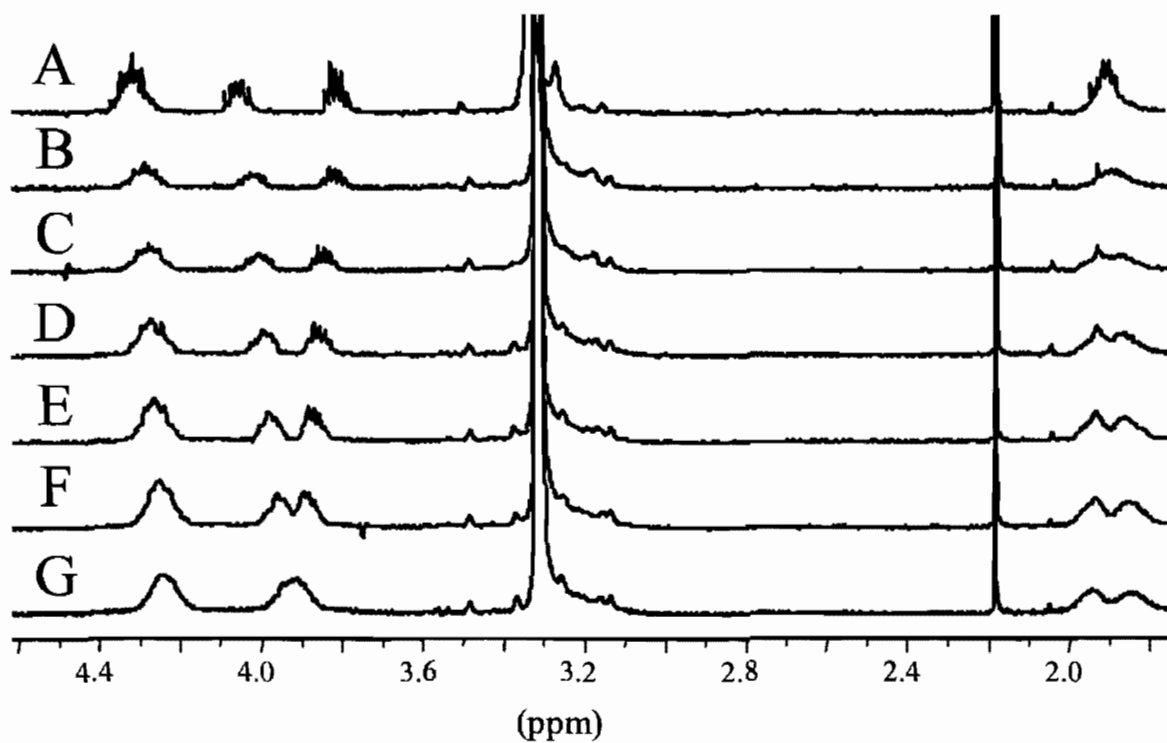


Figure 4.6-9. Variable temperature NMR of **1** (1.5-5 ppm) in deuterated methanol: (A) 289 K, (B) 252 K, (C) 228 K, (D) 216 K, (E) 206 K, (F) 195 K, and (G) 185 K.

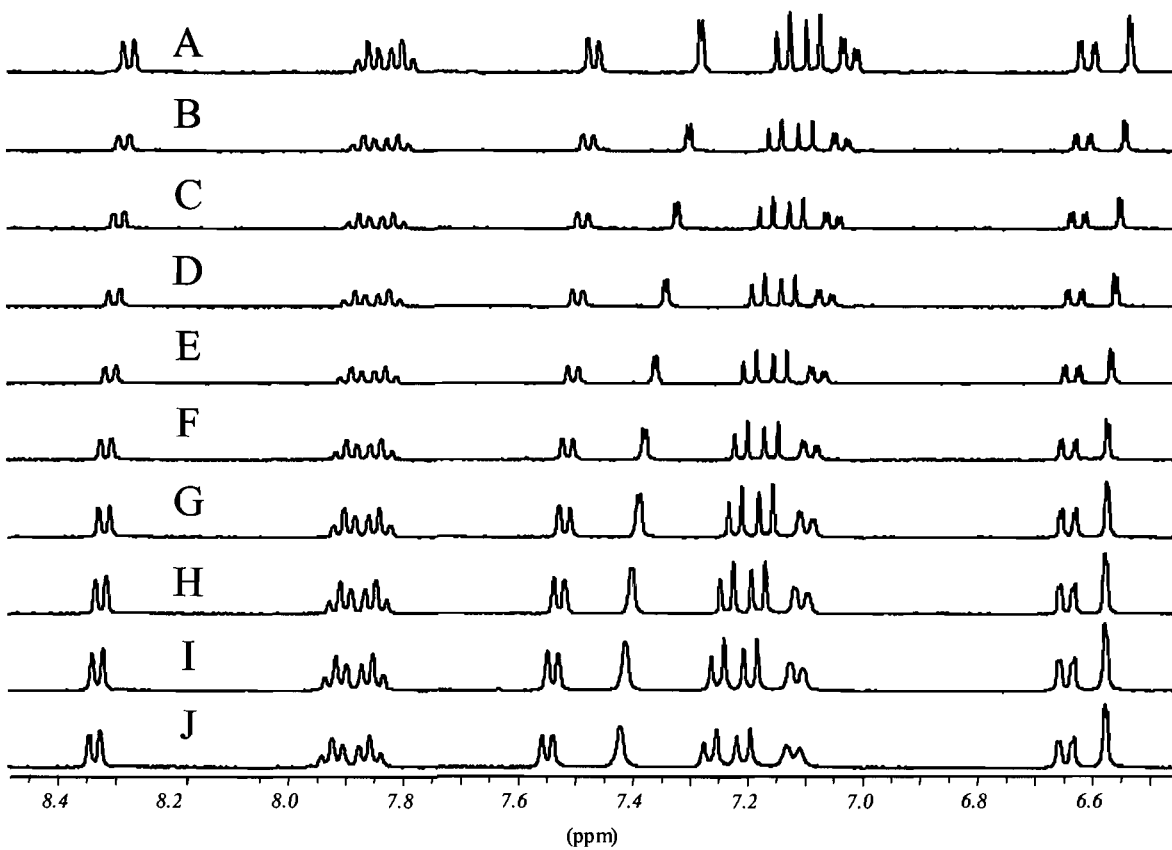


Figure 4.6-10. Variable temperature NMR of **1** (6.4-8.5 ppm) in deuterated methanol: (A) 185 K, (B) 195 K, (C) 207 K, (D) 217 K, (E) 228 K, (F) 239 K, (G) 252 K, (H) 263 K, (I) 277 K, and (J) 289 K.

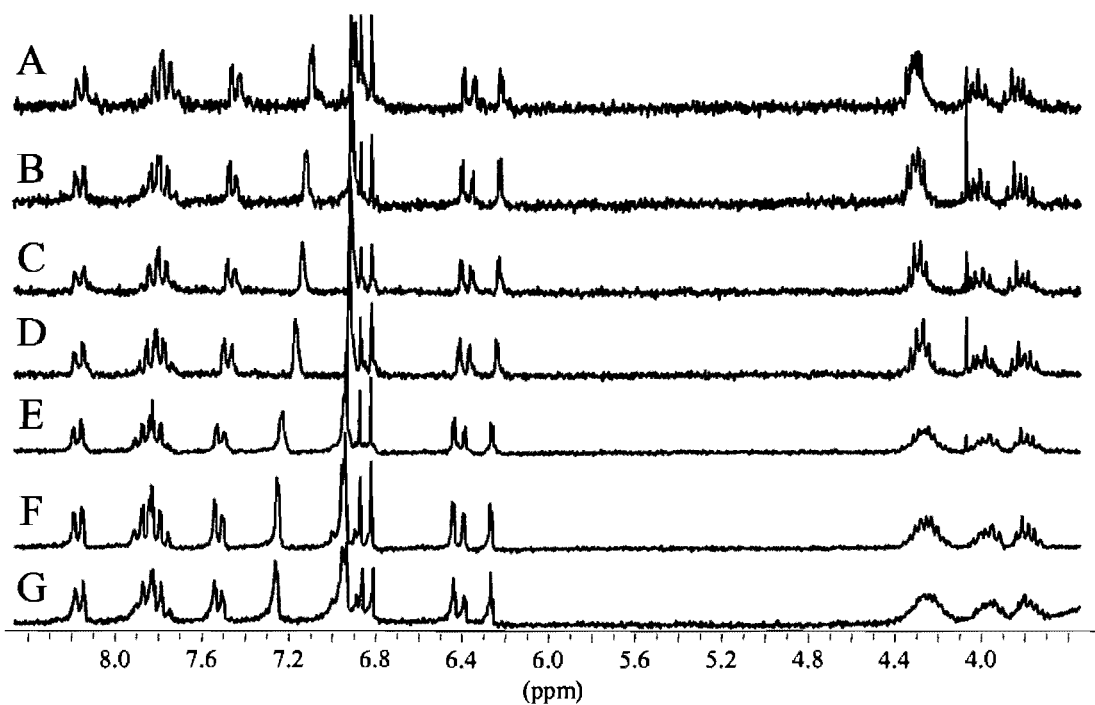


Figure 4.6-11. Variable temperature NMR of **1** (3.5-8.5 ppm) in deuterated DMSO: (A) 425 K, (B) 400 K, (C) 375 K, (D) 350 K, (E) 325 K, (F) 300 K, and (G) 298 K.

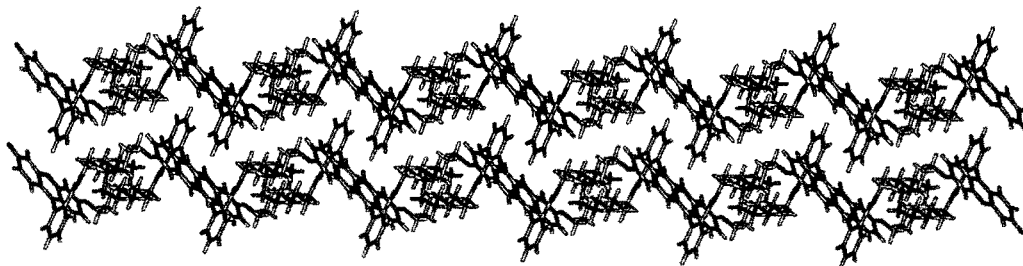


Figure 4.6-12. Herring bone-like 3D network of **1** seen along the *a* axis unit cell.

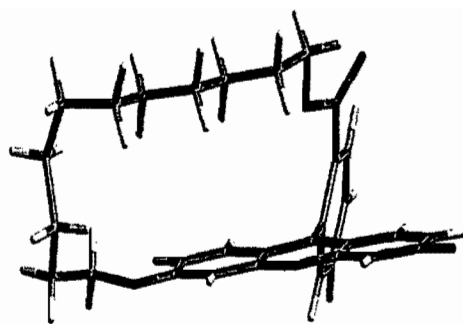


Figure 4.6-13. Crystal structure representation of **1** showing the large volume within the fluoresceinophane.

5. Spectral Characterization of Thiophene Acylhydrazides

W.G. Skene* and Sergio Andres Perez Guarin

Article publié dans: *Journal of Fluorescence Chemistry*, 17, 540-546 (2007)

Résumé

Les propriétés spectroscopiques d'une nouvelle série de thiophènes acylhydrazides ont été étudiées. Des rendements quantiques de fluorescence extrêmement bas ont été observés pour tous les composés incluant le composé hydrazide de départ et ses homologues polymères acylhydrazides. Les hétéroatomes concomitants avec l'atome de soufre du cycle thiophène sont responsables pour la décroissance du niveau d'énergie singulet-triplet. Cette décroissance favorise la conversion intersystème et l'obtention des bas rendements quantiques de fluorescence pour les composés étudiés. Une autodésactivation de l'état triplet par le lien acylhydrazide est aussi observée menant à une désactivation par des voies non-radiatives.

Abstract

The spectroscopic properties of a series of new thiophene acylhydrazides were examined. Extremely low fluorescence quantum yields were observed for all these compounds including the hydrazide parent compound and their acylhydrazide homologous polymers. The heteroatoms concomitant with the thiophene sulfurs were responsible for decreasing the singlet-triplet energy level resulting in increased intersystem crossing and low fluorescence emission for the studied compounds. Intramolecular triplet self-quenching from the acylhydrazide bond ultimately deactivates the triplet state by non-emissive means.

Keywords: thiopheno acylhydrazides, fluorescence, quantum yields, triplet state, intersystem crossing

5.1 Introduction

The complex photophysics[1] and photochemistry of energy transfer of light harvesting materials are decipherable by studying interchromophore distance-dependencies and structure-dependent energy transfer relationships through the use of model compounds.[2] Such studies provide important insight into the intricate mechanisms of efficient light harvesting leading to the eventual design of materials for artificial systems such as solar cells,[3-5] biomimetic photosynthesis,[6] and other energy transducers.[7] Even though such studies are extremely useful, the synthesis of the compounds required for deconvoluting structure-dependent energy transfer efficiency is problematic. The synthesis of suitable models usually involves complicated multi-step synthesis with low chemical yields and difficult purification. The resulting compounds also suffer from low energy transfer efficiencies.[8-10] The challenging synthesis limits thorough examination of important parameters and their influence upon efficient energy transfer such as chromophore rigidity, interchromophore distances, effect of various chromophores and donor-acceptor pairs, to name but a few. We recently used a simple method to synthesize energy transfer cassettes via imine linkages to meet the need for easily synthesized photoactive compounds.[11,12] These modular units, consisting of a donor and an acceptor chromophore separated by a thiophene unit, undergo high energy transfer efficiencies. The simplified synthesis in part addressed the need to easily synthesized compounds to examine the structure-property relationship of efficient energy transfer.

Giving our previous success in the synthesis and photophysical study of imine containing energy transfer cassettes, we investigated whether acylhydrazides ($-C(O)NHN=CH-$) could be used as alternative coupling methods to covalently link chromophores via a thiophene central

unit. This condensation approach would have the advantage of relative ease with which the new compounds are obtained and would facilitate the study of the structure-property relationship of energy transfer. Moreover, the hydrazide group is amenable to other functionalities that would allow for easy incorporation of various chromophores while satisfying the requirement of easily synthesized photoactive compounds. Since little is known about the spectroscopic properties of hydrazides and their corresponding acylhydrazides,[13,14] the fluorescence and excited state characterization of these compounds were examined. The synthesis and spectroscopic characterization of naphthalene and anthracene chromophores linked via acylhydrazide units and their polymeric analogues are presented.

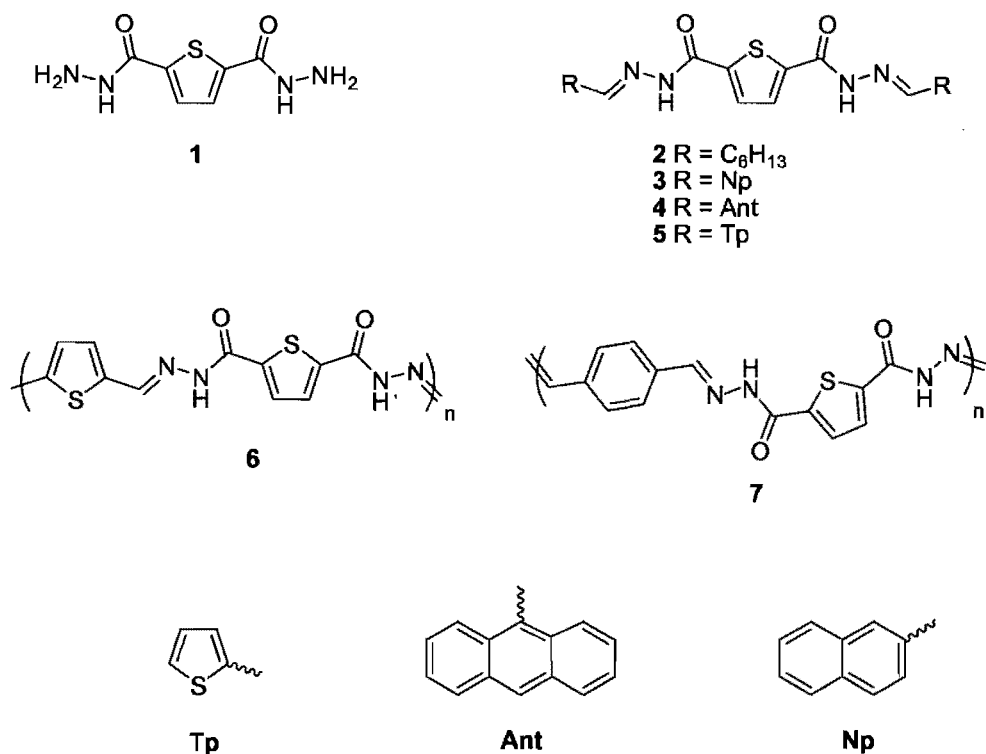


Figure 5.1-1: Structures of compounds examined.

5.2 Experimental

All reagents were commercially available from Aldrich and were used as received. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the polymers were obtained on a Bruker 300 spectrometer in $[\text{D}]\text{DMSO}$. Absorption measurements were done on a Varian Cary-500 UV-Visible spectrometer while emission studies were done with an Edinburgh Instruments FLS920 combined steady-state and time resolved fluorimeter after deaerating the samples thoroughly with nitrogen for 20 minutes in anhydrous solvents. Naphthalene and anthracene were recrystallized twice from absolute ethanol and used as actinometers. Laser flash photolysis was done using a Luzchem mini-LFP unit and using the fourth harmonic of a Continuum Sure-lite Nd:YAG laser as the excitation source at 266 nm. Samples for laser flash photolysis were prepared in DMSO with absorbances ca. 0.3 at 266 nm. These were thoroughly deaerated with nitrogen prior to use. An Anthracene sample was prepared in the same fashion to which was added known amounts of a 10.2 mM stock solution of **1** in DMSO. The change in rate constants with the addition of **1** was monitored at 430 nm. The same procedure was used to quench the anthracene triplet with **2 - 4**.

The general synthetic procedure for compounds **2-7** involved combining **1** with the corresponding aldehyde in 100 mL absolute ethanol followed by refluxing for 18 h. The resulting precipitate was filtered, washed with cold ethanol, and then vacuum. Unless otherwise stated, the yields of the products were quantitative.

Thiophene-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester: Thiophene-2,5-dicarboxylic acid (221 mg, 1.28 mmol) was dissolved in 100 mL methanol followed by 2 drops of concentrated sulfuric acid and refluxed for 12 h. The solvent was removed under reduced pressure and the solid was dissolved in ethylacetate then extracted with aqueous sodium bicarbonate until the

aqueous layer was alkaline. The product was obtained as a white solid to yield (114 mg, 40 %) upon solvent removal. M.p. 49° – 51° C. ¹H-NMR (200 MHz, [D] chloroform): δ = 7.73 (s, 2 H), 3.91 (s, 6 H). ¹³C-NMR (50 MHz, [D] chloroform): δ = 190.62, 138.90, 133.13, 52.65. EI-MS: m/z 200.1 ([M]⁺, 40%), 169.1 ([M-OCH₃]⁺, 100%). Anal. calc. for C₈H₈O₄S (200.2): C 47.99, H 4.03, O 31.96, S 16.02 found: C 47.29, H 3.79, S 16.24.

Thiophene-2,5-dicarboxylic acid dihydrazide (1): Thiophene-2,5-dicarboxylic acid dimethyl ester (114 mg, 0.52 mmol) was dissolved in 100 mL of absolute ethanol to which hydrazine monohydrate (500 mL, 7.8 mmol) was added. The solution was stirred at room temperature for 2 hr then heated for 12 hr under nitrogen. The resulting white precipitate (84 mg, 81 %) was filtered under vacuum, washed with chilled water and absolute ethanol followed by drying under reduced pressure. M.p. > 210° C. ¹H-NMR (200 MHz, [D] DMSO): δ = 9.86 (s, 2 H), 4.50 (br, s, 4). FAB-MS: m/z 201.1 ([M]⁺, 100%).

Thiophene-2,5-dicarboxylic acid hexanlidene-hydrazide (2): 1 (13.9 mg, 0.07 mmol) and hexanal (100 mL, 0.84 mmol). ¹H-NMR (200 MHz, [D] DMSO): δ = 11.46 (s, 2 H), 8.28 (s, 2 H), 7.76 (s, 2 H), 1.25 (m, 16 H), 0.84 (t, 6 H).

Thiophene-2,5-dicarboxylic acid naphthalen-2-ylmethylene-hydrazide (3): 1 (103 mg, 0.52 mmol) and 2-naphthaldehyde (162 mg, 1.03 mmol). ¹H-NMR (200 MHz, [D] DMSO): δ = 12.15 (s, 2 H), 8.64 (s, 1 H), 8.36 (s, 1 H), 8.11 (d, 4 H), 8.01 (m, 8 H), 7.6 (d, 4 H).

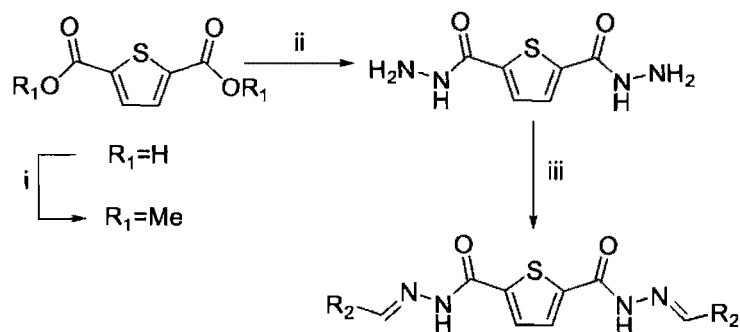
Thiophene-2,5-dicarboxylic acid anthracen-9-ylmethylene-hydrazide (4): 1 (108 mg, 0.54 mmol) and 9-anthraldehyde (223 mg, 1.08 mmol). ¹H-NMR (200 MHz, [D] DMSO): δ = 11.6 (s, 2 H), 9.07 (s, 2 H), 9.03 (s, 4 H), 8.23 (d, 6 H), 7.68 (m, 10 H).

Thiophene-2,4-dicarboxylic acid thiophen-2-ylmethylene-hydrazide (5): 1 (10.3 mg, 0.05mmol) and thiophene carboxaldehyde (190 mL, 0.2 mmol) to give 5.3 mg of product (73 %). ¹H-NMR (400 MHz, [D] DMSO): δ = 12.00 (s, 2 H), 8.67 (d, 1 H), 8.31 (s, 1 H), 8.02 (d, 1 H), 7.88 (s, 1 H), 7.68 (d, 2 H), 7.51 (s, 2 H), 7.13 (d, 2 H).

Polyacylhydrazone thiophene (6): 1 (82.1 mg, 0.41 mmol) and 2,5-thiophene dicarboxaldehyde (38.2 mg, 0.41 mmol) to yield 80 mg of product (76 %). ¹H-NMR (400 MHz, [D] DMSO): δ = 11.54 (s, 1 H), 11.07 (s, 1 H), 7.13 (br, s, 6 H). Degree of polymerization (DP) = 25, \overline{M}_n = 5 913 g/mol.

Polyacylhydrazone phenylthiophene (7): 1 (34.4 mg, 0.17 mmol) and isoterephthalic dicarboxaldehyde (24.6 mg, 0.17 mmol) to give 58.1 mg (79%) of product. ¹H-NMR (400 MHz, [D] DMSO): δ = 12.14 (s, 1H), 9.89 (s, 1H), 7.89 (br, s, 6H). Degree of polymerization (DP) = 12. \overline{M}_n = 6 744 g/mol.

5.3 Results and Discussion



Scheme 5.3-1: i) Catalytic H₂SO₄ methanol, reflux; ii) Hydrazine-hydrate, ethanol, RT; iii) R₂CHO, cat. TFA, ethanol, RT.

Synthesis of the target compounds and their precursors was achieved in three steps using inexpensive commercially available materials as shown in Scheme 5.3-1. Once formed, the products required minimal purification. The ideal precursors required are obtained by methyl esterification of the corresponding dicarboxylic acid, followed by dihydrazide formation. This can be done either in neat hydrazine hydrate or with a tenfold excess and then purified by filtering and washing. The robust acylhydrazone formation occurs quantitatively by condensing the hydrazide with its complementary aldehyde. This is typically done with an excess of aldehyde at room temperature in anhydrous ethanol along with a catalytic amount of trifluoroacetic acid. The desired products precipitate from the reaction medium making their isolation easy and requiring no subsequent chromatographic purification. Further washing with standard organic solvents or cold ethanol provides the desired clean products in quantitative yields.

Since little is known about the spectroscopic properties of acylhydrazides, they were examined using anthracene and naphthalene as terminal units. These chromophores were chosen since their photophysical properties are well characterized[15] and would allow examination of the acylhydrazone bond effect on their spectroscopic properties. Furthermore, the absorption and emission overlap of anthracene and naphthalene, respectively, would eventually make them suitable candidates to examine Förster energy transfer similar to our imine studies. The compounds synthesized for studying the spectral properties are reported in Figure 5.1-1. Given our previous success with thiophene aryl units,[11,12] this unit was used as a core. Not only does it increase solubility, but it also ensures a correct distance and orientation between the two chromophores when combined with the rigid acylhydrazone bond. In conjunction with the acylhydrazone bond, the thiophene core locks the chromophores in a semi-rigid motif in which the chromophores are roughly in the same plane of orientation. This ensures that the two chromophore end units are kept more than 12 Å apart.[16] By doing so, any π -face or edge-to-face contacts are prevented, which are known to promote excimer formation and unwanted energy dissipation.[15] The rigid thiophene aromatic core also acts as a communication block that is responsible for disrupting the conjugation. This effectively limits the conjugation of the two chromophores allowing examination of the acylhydrazone effect on the spectroscopic properties.

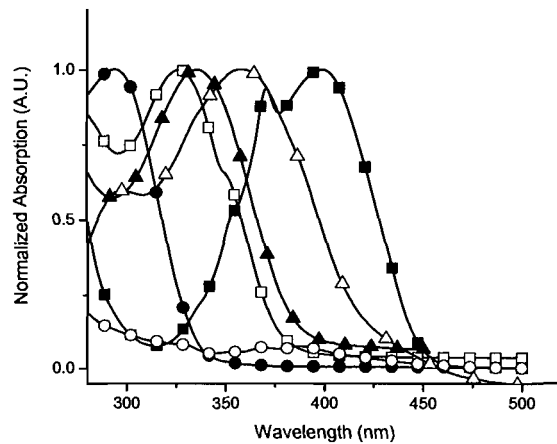


Figure 5.3-1: Normalized ground state absorption spectra of compounds in acetonitrile at 25° C: 1 (open circles), 2 (closed circles), 3 (open squares), 4 (closed squares), and 5 (closed triangles) and 7 (open triangles).

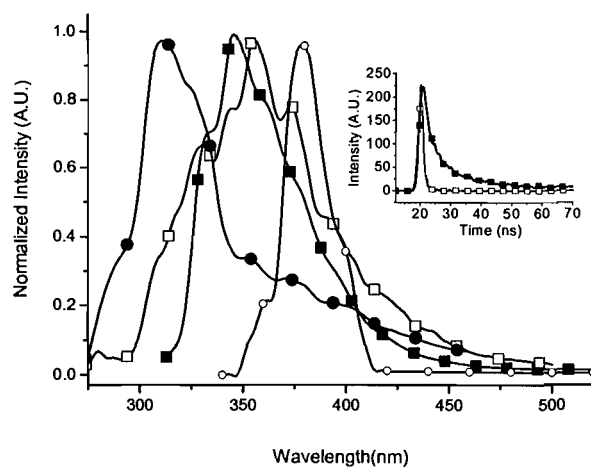


Figure 5.3-2: Normalized fluorescence spectra of compounds in acetonitrile at 25° C: 2 (open squares), 4 (closed circles), 5 (open circles), and 6 (closed squares). Inset: Fluorescence lifetime decay of 6 (closed squares) and instrument response frequency (open squares).

From the absorption and emission spectra shown in Figure 5.3-1 and Figure 5.3-2, respectively, the lack of extended conjugation between the two chromophores and the thiophene unit is apparent. This is illustrated by the absence of any pronounced π, π^* -absorption transitions in the visible spectrum. Only a slight bathochromic shift of 25 nm relative to the pristine naphthalene and anthracene chromophores is observed, along with a lack of structured absorption and emission spectra. These suggest that there is a weak conjugation arising from the imine (-N=CH-) type linkage of the acylhydrazide bond connecting the chromophore to the thiophene core. The slight conjugation increase is a result of extended delocalization through the nitrogen lone electron pairs. However, the conjugation does not span the entire molecule, such as with imines, and therefore the chromophores remain independent. The lack of conjugation is further supported by the absence of pronounced bathochromic shift in the absorption spectrum in addition to the lack of highly colored compounds formed. Conversely, such a colored behavior is apparent with its highly conjugated imine analogues.[11,12]

Table 5.3-1: Photophysical properties measured at 25° C in acetonitrile.

Compound	$\lambda_{\text{max}}(\text{abs})^{\text{a}}$	$\lambda(\text{fl})^{\text{a}}$	τ (ns)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{b}}$ (10^{-2})	k_{r} (10^6 s^{-1}) ^c	k_{nr} (10^8 s^{-1}) ^d
1	255	311	11.3	0.2	0.2	0.9
2	295	356	5.2	0.1	0.2	1.9
3	327	368	3.8	2.4	6.3	2.6
4	400	489	5.0	3.8	7.6	1.9
5	335	382	12.4	0.2	0.2	0.8
6	328	346	34.3	0.6	1.8	0.3
7	358	346	33.4	2.0	5.8	0.3

^anm; ^bbased on $\Phi_{\text{fl}}=0.3$ for anthracene;[17,22,23] ^crate constant for radiative decay ($k_{\text{r}}=\Phi_{\text{fl}}/\tau$); ^drate constant for nonradiative decay $k_{\text{nr}}=k_{\text{r}}(1-\Phi_{\text{fl}})/\Phi_{\text{fl}}$.

Photoexcitation studies revealed the photophysical properties listed in Table 5.3-1. It can be observed that all these compounds fluoresce weakly when excited in the UV region and they exhibit unimolecular fluorescence rate constants. This includes compounds 3 and 4 whose measured fluorescence yields were unexpectedly twelve times smaller than their unsubstituted analogues.[11,17,18] The observed low fluorescence yields do not arise from bimolecular quenching processes, since similar fluorescence yields and lifetimes were observed regardless of the concentration. This is further supported by the mono-exponential deactivation rate constants measured. Furthermore, similar monoexponential decays and fast nonradiative (k_{nr}) decay kinetics were found for all the compounds implying a common deactivation mode.

The measured slow radiative rate (k_{r}) constants concomitant with the fast nonradiative decay rate constants imply the predominant singlet excited state deactivation is by intersystem

crossing (ISC) to the triplet state. This is not surprising since heteroatoms such as nitrogen and sulfur are known to promote ISC via the heavy atom induced spin orbit coupling effect.[15,19] Moreover, the presence of thiophene further promotes ISC to the triplet state, since dissipation of the excited energy of thiophenes occurs uniquely by ISC.[20] The net result is the observed weak fluorescence yields of emission ca. 10^{-2} . This is supported by both the observed lower quantum yield and the nonradiative rate constant for **3** that undergoes a higher degree of ISC owing to its three thiophene units. The increased ISC is also a result of the slight increase in the degree of conjugation observed with the compounds. This decreases the singlet-triplet energy gap which is further supported by the high k_{nr} value.[21] Even though non radiative modes such as internal conversion (IC) are potential deactivation modes for acylhydrazides, this is not possible since no enhanced emission at 77 K was observed. At such extremely low temperatures, the activation barrier for normal nonradiative deactivation such as bond rotations cannot be overcome resulting in increased fluorescence.

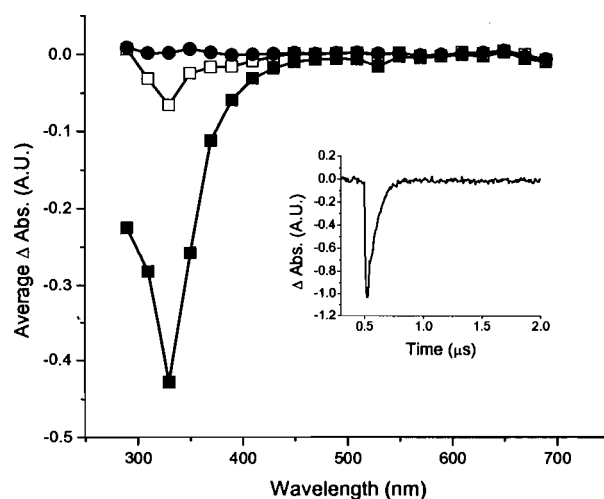


Figure 5.3-3: Transient absorption spectra of **1** in DMSO recorded 0.07 (closed squares), 0.2 (open squares), and 0.6 (closed circles) μs after the laser pulse at 266 nm. Inset: Ground state recovery monitored at 330 nm.

Compound **1** serves as a model compound since it contains only the hydrazide group and one thiophene. It was therefore expected to undergo ISC to produce the triplet state in high yields owing to the enhanced ISC associated with the thiophenes. Enhanced triplet state formation was also expected for polymers **5** and **6** since they possess a high number of thiophene repeating units. The observed low fluorescence quantum for these compounds was not surprising owing to the high degree of ISC. Laser flash photolysis was used to visualize and quantify the thiophene triplet according to its characteristic triplet-triplet absorption maximum ca. 340 nm.[17,22] Interestingly, no transient was detected for these compounds as seen in Figure 5.3-3. Only a strong ground state bleaching that recovers within 54 ns was observed at 330 nm for all the compounds reported in Figure 5.1-1, implying the triplet states of all the compounds are rapidly quenched within the time scale of the laser pulse. This suggests the hydrazide bond acts as a triplet quencher that deactivates the triplet state by nonradiative energy

transfer. To confirm the triplet quenching effect of the acylhydrazide bond, quenching of triplet anthracene was examined with **1**. Anthracene was examined as an analogue to 9-anthraldehyde since it produces a highly visible triplet by laser flash photolysis at 430 nm[17,22] as seen in Figure 5.3-4. Even though 9-anthraldehyde is a better candidate to probe the quenching effects, it unfortunately reacts spontaneously at room temperature with **1** to afford **4**, which would complicate the transient analyses. This notwithstanding, the addition of **1** to the anthracene sample quenches the triplet signal as seen in the inset of Figure 5.3-4. The same anthracene triplet quenching effect was also observed with **2-4**. The observed signal decrease results from triplet quenching by energy transfer to the acylhydrazide. The effective acylhydrazide quenching concentration is approximately 1 M when it is directly tethered to the chromophore as with **2-7**. [15] This is some six orders of magnitude greater than the μM transient concentration produced within the laser pulse by laser flash photolysis.[17] The six-fold concentration difference leads to rapid and efficient intramolecular energy transfer quenching of the triplet by the acylhydrazide. Photoexcitation of the acylhydrazide compounds therefore undergoes intersystem crossing concomitant with efficient triplet state deactivation by nonradiative energy transfer, which are responsible for the weak fluorescence observed.

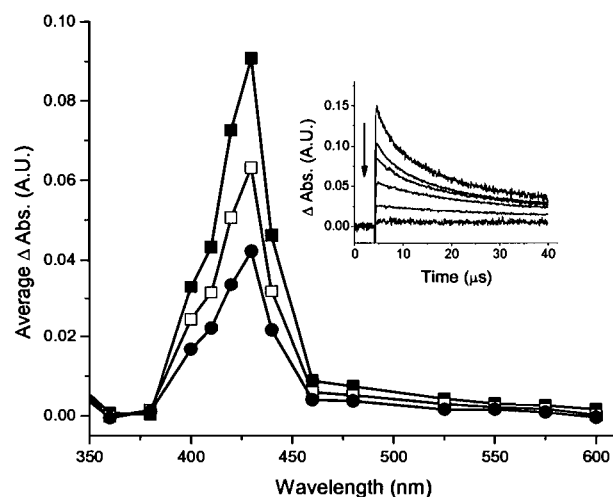


Figure 5.3-4: Transient absorption spectra of anthracene in DMSO recorded 2.5 (closed squares), 8.4 (open squares), and 19.5 (closed circles) μs after the laser pulse at 266 nm. Inset: Quenching of anthracene triplet with 1 (0 to 1.6×10^{-5} M) monitored at 430 nm.

5.4 Conclusion

The simple condensation of aldehydes with a thiopheno dihydrazide leads to robust covalent acylhydrazides bonds. The resulting thiophene compounds have rigid configurations in which the chromophores are locked in a semi-planar arrangement, yet are soluble in acetonitrile. The slight increase in conjugation arising from the acylhydrazide bond concomitant with the heteroatoms and thiophene units increase the amount of excited state energy dissipation by intersystem crossing. The resulting triplet is rapidly quenched via intramolecular energy transfer by the acylhydrazide. The shift results in a drastically reduced fluorescence quantum yield, which limits the use of these linkages in energy transfer cassettes.

Acknowledgment

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council Canada, le Fond Québécois de la Recherche sur La Nature et les Technologies, and additional equipment funding from the Canada Foundation for Innovation are greatly acknowledged.

Corrections

The sentence in page 293, line 16 (The desired products precipitate from the reaction medium making their isolation easy and requiring no subsequent purification.) has been changed to (The desired products precipitate from the reaction medium making their isolation easy and requiring no subsequent chromatographic purification.)

5.5 References and notes

1. Webber, S. E. In *New Trends in the Photochemistry of Polymers*; Allen, N. S., Rabek, J. F., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers: New York, 1985, p 19-40.
2. Guillet, J. E. In *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules*; Guillet, J. E., Ed.; Cambridge University Press: New York, 1985, p 220-260.
3. Ichiki, M.; Morikawa, Y.; Mabune, Y.; Nakada, T. (2004), Electrical properties of photovoltaic lead lanthanum zirconate titanate in an electrostatic-optical motor application, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (6), 1709-1714.
4. Nagovitsyn, I. A.; Chudinova, G. K.; Komissarov, G. G. (2002), Effect of carotene on the photovoltaic and optical properties of Langmuir films of chlorophyll, *Dokl. Biochem. Biophys.* **382** 1-3.
5. Spanggaard, H.; Krebs, F. C. (2004), Brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** (2-3), 125-146.
6. Hammarstrom, L.; Sun, L.; Akermark, B.; Styring, S. (2001), A biomimetic approach to artificial photosynthesis: Ru(II)-polypyridine photo-sensitizers linked to tyrosine and manganese electron donors, *Spectrochim. Acta, Part A* **57A** (11), 2145-2160.
7. Tsuge, K.; Kurihara, M.; Tanaka, K. (2000), Energy conversion from proton gradient to electricity based on characteristic redox behavior of an aqua ruthenium complex with a quinone ligand, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73** (3), 607-614.
8. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. (1998), Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (4), 402-428.
9. Leclerc, M. (2001), Polyfluorenes: Twenty years of progress, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **17** (1), 2867-2873.

10. Lavastre, O.; Ilitchev, I. I.; Jegou, G.; Dixneuf, P. H. (2002), Discovery of new fluorescent materials from fast synthesis and screening of conjugated polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (19), 5278-5279.
11. Skene, W. G.; Dufresne, S. (2004), Easy one-pot synthesis of energy transfer cassettes, *Org. Lett.* **6** (17), 2949-2952.
12. Skene, W. G.; Dufresne, S. (2004), Easy synthesis and characterization of conjugated energy transfer cassettes, *Polym. Prepr.* **45** (2), 728-729.
13. Timtcheva, I.; Pentchev, A. M., St.; Sn., B.; Koleva, V.; Nikolov, P. (1995), Unsymmetrical azines of 4-acetyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone. Spectral characteristics and structure, *Dyes Pigm.* **28** (2), 131-138.
14. Danilevicius, A.; Ostrauskaite, J.; Grazulevicius, J. V.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V.; Tokarski, Z.; Jubran, N.; Sidaravicius, J.; Grevys, S.; Dzena, A. (2004), Photoconductive glass-forming phenothiazine-based hydrazones, *J. Photochem. Photobiol. A* **163** (3), 523-528.
15. Turro, N. J. (1991), *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito.
16. The ground state geometry was optimized by conformational analyses using semi-empirical calculations.
17. Scaiano, J. C. (1989), *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton.
18. Cowan, D. O.; Drisko, R. L. (1976) *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York.
19. Gilbert, A.; Baggott, J. (1991), *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton.
20. Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. (1996), Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical

Properties of r-Oligothiophenes with One to Seven Rings, *J. Phys. Chem.* **100** (48), 18683-18695.

21. Beljonne, D.; Cornil, J.; Friend, R. H.; Janssen, R. A. J.; Bredas, J. L. (1996), Influence of Chain Length and Derivatization on the Lowest Singlet and Triplet States and Intersystem Crossing in Oligothiophenes, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (27), 6453-6461.

22. Carmichael, I.; Hug, G. L. In *Handbook of Organic Photochemistry*; Scaiano, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1989; Vol. I, p 369-403.

23. Kasha, M. (1950), Characterization of electronic transitions in complex molecules, *J. Chem. Soc., Faraday* (19), 14-19.

6. Conclusion

Toute une série de nouveaux matériaux organiques conjugués possédant des propriétés photophysiques et électrochimiques intéressantes a été présentée. Ainsi, des composés à base de liens azométhine ayant des unités thiophène, fluorène et une copolymérisation fluorène-thiophène ont été préparés. Par la suite, une synthèse pratique qui mène à la réalisation d'un nouveau macrocycle a aussi été effectuée. Ce macrocycle a des propriétés émettrices intéressantes.

Il s'agit du premier exemple d'azométhines conjuguées formées uniquement par des unités de thiophène et fluorène en utilisant un nouveau diamino thiophène stable. La plupart de ces composés conjugués ont été réalisés via une simple condensation entre des groupements amino et aldéhyde faisant partie des unités fluorène ou thiophène. Ces unités peuvent être comprises comme des modules complémentaires qui vont s'auto-assembler pour donner lieu à des nouveaux matériaux conjugués à base de liens azométhine. Par cette approche modulaire, il a aussi été possible de contrôler sélectivement la formation de dimères par rapport aux trimères, en plus de pouvoir obtenir sélectivement des composés non-symétriques et symétriques, par l'addition sélective d'unités thiophène.

La grande conjugaison des thiophènes et fluorènes azométhinés montre des propriétés photophysiques et électrochimiques améliorées, présentant aussi une formation de cation quasi-réversible sans précédent dans la littérature dans le cas des composés à base de thiophène, comparés à d'autres type d'azométhines. Le couplage d'unités thiophène par des processus électrochimiques oxydatifs permet l'obtention des produits qui ont un degré de conjugaison augmenté en plus de soutenir des oxydations réversibles. La dissipation de l'énergie propre aux états excités a lieu uniquement par conversion interne non-radiative dans ces composés

hautement cristallins. L'avantage des thiophènes et fluorène azométhinés est leur simple synthèse où il est possible d'utiliser toute une variété de groupements fonctionnels. Ceci ouvre la porte vers un nouveau domaine de matériaux contenant des fluorènes et thiophènes stables qui montrent des propriétés intéressantes qui peuvent être contrôlées comme les valeurs de *band-gaps* et les émissions, le contrôle de ces propriétés est relativement facile comparativement aux analogues carbonés. L'oxydation réversible à des potentiels relativement bas en énergie fait de ces azométhines des composés appropriés pour des applications où est requis un dopage de type *p*. Leurs conformations linéaires et planes augmentent le degré de conjugaison. Un exemple de ce type d'applications serait de remplacer la molécule de PEDOT actuellement utilisée comme un injecteur de trous dans les OLED.

Les composés azométhinés à base de fluorène ont montré une très grande résistance dans des conditions oxydatives et réductrices. À partir de la synthèse sélective du lien imine, il est possible d'ajouter plusieurs groupements électroniques ou de changer le degré de conjugaison afin de modifier les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces molécules. Les mesures spectroscopiques ont démontré les grandes capacités d'émission de la part de ces composés. La principale voie de désactivation de l'état singulet est le ISC avec une petite contribution de IC. L'autodésactivation de l'état triplet par le lien imine dans ces composés, dans des conditions ambiantes, se fait de façon non-radiative. La phosphorescence a été observée seulement en contrôlant tous les processus de désactivation non-radiative en réalisant des mesures à 77 K. Les potentiels d'oxydation et de réduction de fluorènes azométhinés ainsi que les valeurs de *band-gap* peuvent être contrôlés de telle sorte qu'ils sont équivalents aux analogues carbonés. La désactivation non-radiative de l'état triplet rend les composés fluorène zométhinés idéaux pour l'utilisation dans des dispositifs d'affichage à cause de leur grande émission de lumière sur une gamme étroite de longueurs d'onde

Une suite à ces travaux a été la réalisation pratique de la synthèse en trois étapes d'un macrocycle qui contient un noyau fluorescent. Cette méthode de synthèse polyvalente permet l'utilisation de différentes longueurs de chaînes avec des différents fluorophores et même potentiellement d'autres hétérocycles qui peuvent être utilisés pour obtenir toute une variété de tailles de macrocycles ayant des propriétés contrôlables dans l'absorption et l'émission de lumière. La voie de synthèse pratique permet aussi l'incorporation d'autres éléments stériques qui limitent le mouvement de la molécule. Cette limitation donne lieu à plusieurs propriétés intéressantes propres à des machines moléculaires. Les études photophysiques ont montré que le fluoresceinophane présente une augmentation de la fluorescence due à la limitation des processus de désactivation de l'énergie des états excités. Cette limitation de processus est une conséquence de la restriction du mouvement à l'intérieur de la molécule. Le macrocycle est donc une sonde fluorescente neutre idéale pour des mesures à haute température dans des solvants organiques.

Finalement, une simple condensation d'un aldéhyde avec thiophéno dihydrazides mène à la formation d'un lien covalent robuste de type acylhydrazide. Par cette voie de synthèse, il a été possible d'obtenir des composés à base de thiophène qui ont des conformations rigides dans lesquelles les chromophores se trouvent dans une conformation semi-plane. De plus, ces composés sont solubles dans l'acétonitrile. La petite augmentation dans le degré de conjugaison associée au lien acylhydrazide qui est à côté des hétéroatomes et des unités thiophène augmente la désactivation de l'énergie des états excités par conversion intersystème. Le triplet qui résulte de ce processus est rapidement désactivé par transfert d'énergie intramoléculaire par le lien acylhydrazide. Ainsi, les rendements quantiques de

fluorescence sont réduits limitant de cette façon l'utilisation de ce type de lien dans ces composés dans des cassettes de transfert d'énergie.