



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ordre :D .../2023

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Par

M^{me} BERDAA Hanane

" Synthèse et caractérisation photo physique et électrochimique d'un ensemble de molécules de type (push-pull) en tant que dopant potentiel pour un semi-conducteur à oxyde mixte "

Soutenue le 27 /09 /2023 devant le jury composé de :

Président :	Pr. CHOUIAH Abdelkader	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Examineurs :	Pr. DEBAB Abdelkader	Université Med Boudiaf d'Oran USTO
	Pr. BENACHOUR Djafer	Université Ferhat Abbas de Sétif
Directeur de thèse :	Pr. DJENNAD M'hamed	Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

RÉSUMÉ

Nous avons axé notre étude sur la synthèse organique de plusieurs séries de molécules push-pull avec un type D- π -A. En faisant varier les groupes donneurs et accepteurs, qui sont reliés par un bras espaceur π et ensuite nous avons cristallisées ces molécules. Elles sont des aldéhydes (diméthylamino, phényl) comme donneurs d'électrons et différents substituants méthylène comme accepteurs

Nous avons conçu et synthétisé une nouvelle molécule avec le composé donneur espaceur accepteur **2f** comme composant multifonctionnel d'émetteurs de fluorescence en solution et avec un rendement de 93 %. L'étude proposée vise à comparer et quantifier un ensemble de molécules de type push-pull de nouveaux systèmes conjugués linéaires avec une variation de la force de l'accepteur et une distance π entre le donneur et l'accepteur pour des applications biologiques (biomédicales) et des matériaux dans le domaine des semi-conducteurs et de la photocatalyse. Les spectres d'absorption de cette molécule, ainsi que sa fluorescence ont été étudiés. La structure **2f** a été confirmée par diffraction des rayons X sur un monocristal, Ainsi que par ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR et spectroscopie de masse. Une série de nouveaux composés, similaires push-pull, ont également été synthétisés, qui présentent une forte propension à l'agrégation et à la cristallisation (**2e**, **2g** et **2h**) et augmentent la mobilité des charges dans les films minces. Ces molécules organiques fluorescentes sont formées à partir de groupes fonctionnels attracteurs d'électrons (diester, dicétone, bis-cyano et hexafluorodicétone), qui sont basés sur des propriétés utiles pour améliorer l'interface donneur/accepteur, l'absorption optique à l'état de solution et le rendement quantique. Les propriétés photochimiques de ces composés ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible et par fluorescence. Les meilleurs colorants avec un rendement de 26% (2g), 67% (2e), et 93% pour (2f) ont montré une émission NIR en solution avec un différents rendement quantique d'émission.

Mots-clés : synthèse organique, structure donneur-espaceur-accepteur, transfert d'électrons, assemblages supramoléculaires, émission induite par l'agrégation (AIE)

ABSTRACT

By varying the donor and acceptor groups, which are connected by a π spacer arm, we designed and synthesised a novel molecule with the donor spacer-acceptor compound **2f** as a multifunctional component of fluorescence emitters in solution and 93% of yield. The proposed study aims to compare and quantify a set of push-pull type molecules of new linear conjugated systems with a variation of the acceptor force and a distance π between the donor and the acceptor for biological (biomedical) applications and materials in the field of semiconductors and photocatalysis. The absorption spectrums of this molecule, as well as its fluorescence have been studied. Structure **2f** was confirmed by means of single-crystal X-ray diffraction, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, and mass spectroscopy. A series of new compounds, similar to a D- π -A, were also designed and synthesised, which show a high propensity for aggregation and crystallization (**2e**, **2g**, and **2h**) and increased the charge mobility in thin films. These push-pull organic molecules are formed from the electron-withdrawing functional groups (diester, diketone, bis-cyano, and hexafluoro-diketone), which are based on useful properties to improve the donor/acceptor interface, the optical absorption in the solution state, and the quantum yield. The photochemical properties of these compounds were studied using UV-Visible spectroscopy and fluorescence. The best dyes with having a yield of 26% (**2g**), 67% (**2e**), and 93% for (**2f**) showed NIR emission in solution state with an emission quantum yield of 14.5% at 627 nm, 1% at 570 nm, and 1% at 621 nm, respectively.

Keywords: organic synthesis, donor-spacer-acceptor structure, electron transfer, supramolecular assemblies, Aggregation-induced emission (AIE).

من خلال تغيير مجموعات المتبرعين والمقبولين، المرتبطين بذراع فاصل، قمنا بتصميم وتوليف جزيء جديد باستخدام مركب فاصل متقبل المانح 2f كمكون متعدد الوظائف لبواعث التآلق في المحلول وبحصيلة 93%. تهدف الدراسة المقترحة إلى مقارنة وقياس مجموعة من الجزيئات من نوع الدفع والسحب للأنظمة المترافقة الخطية الجديدة مع تباين في قوة المستقبل والمسافة π بين المتبرع والمستقبل للتطبيقات البيولوجية (الطبية الحيوية) والمواد في مجال أشباه الموصلات والحفز الضوئي. تمت دراسة أطياف الامتصاص لهذا الجزيء وكذلك تألقه. تم تأكيد الهيكل 2f عن طريق حيود الأشعة السينية البلورية الأحادية، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، $^{19}\text{F-NMR}$ والتحليل الطيفي الشامل. سلسلة من المركبات الجديدة، شبيهة ب-D- π -A، تم تصميمها وتصنيعها أيضًا، والتي تُظهر ميلاً قويًا للتجميع والتبلور (2e)، g و h و 2 وتزيد من حركة الشحن في الخلايا، الأغشية الرقيقة. تتشكل هذه الجزيئات العضوية التي تعمل بالدفع والسحب من مجموعات وظيفية تسحب الإلكترون (diester و bis-cyano و diketone و $\text{hexafluorodiketone}$)، والتي تستند إلى خصائص مفيدة لتعزيز واجهة المتبرع / المستقبل، والامتصاص البصري في حالة المحلول والعائد الكمي. تمت دراسة الخواص الكيميائية الضوئية لهذه المركبات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية والفلور. أظهرت أفضل الأصباغ ذات العائد 26% (2 جم) و 67% (2 هـ) و 93% لـ (2f) انبعاث NIR في المحلول مع عائد كمي انبعاث 14.5% عند 627 نانومتر و 1% عند 570 نانومتر و 1% عند 621 نانومتر، على التوالي.

الكلمات المفتاحية:

والتحليل الطيفي الفلوري، التحليل (UV-vis)، الامتصاص π -Spacer-التخليق العضوي، جزيئات من النوع المانح في المحلول والصلب، انبعاث الضوء من المواد الهجينة، الأفلام (F، 19 C، 13 H) الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي، المسحوق، صلب،

Remerciements

Pour commencer, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donnée la force et le courage pour mener à terme ce travail.

Je remercie vivement le Ministère algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique dans le cadre d'un programme national étranger " PNE ", aussi j'exprime ma joie et mon honneur pour l'aide qu'il m'a apportée en particulier pendant la période COVID-19

*Je tiens à remercier le directeur du laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), Caen- France. Monsieur **Thierry Lequeux**, pour son accueil à CAEN(France)*

*Je remercie Monsieur **Bernhard Witulski** directeur du CNRS de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir permis d'effectuer mon stage dans son laboratoire en mettant à ma disposition tous les outils nécessaires au bon déroulement de mes recherches.*

*Je souhaite souligner l'accueil qui m'a été réservé tout au long de séjour de stage de 16 mois, ainsi que la qualité de l'accompagnement dont j'ai bénéficié, sans oublier la bienveillance et la disponibilité dont vous, et en particulier Madame **Carole Alayrac Witulski**, avez fait preuve à mon égard*

Je sais que ce n'était pas facile pour vous de m'accompagner durant ce stage car beaucoup de choses étaient nouvelles pour moi et des moments de contrariété étaient inévitables. Mais ma motivation d'apprendre était toujours plus forte et je tenais à aller au bout de mon stage.

Associé à votre travail j'ai pu acquérir de nouvelles connaissances et compétences qui seront sans doute essentiels pour mon futur professionnel

Cette expérience m'a permis de mettre en application de nouvelles connaissances grâce à votre précieuse aide et ainsi compléter celles déjà acquises dans le passé, me permettant ainsi de découvrir les différents aspects et techniques de la chimie organique. Elle a donc été probante, me confortant ainsi dans ma voie professionnelle.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **M'hamed DJENNAD**, Professeur à*

L'université de Mostaganem qui m'a accordée sa confiance et m'a permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions. Au cours de ces années, il s'est montré toujours disponible et à l'écoute. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance et je vous en remercie du fond du cœur.

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **CHOUIAH Abdelkader**, Professeur à L'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer de*

son temps pour évaluer ce travail.

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **BENACHOUR Djafer**, Professeurs à L'Université Ferhat ABBAS de Sétif d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Je voudrais également remercier Monsieur **DEBAB Abdelkader**, Professeur à l'Université D'Oran d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit.*

*Je remercie approfondie Monsieur **BESTANI Benaouda**, Professeur à L'université de Mostaganem pour sa lecture de mon manuscrit et pour ses remarques précieuses.*

*Un grand merci à Monsieur **CHEMERAK Mohammed amin** mon collègue, maitre de conférences et enseignant à L'université de Tissemsilt qui m'a apporté un intérêt à mon travail et m'a encouragée.*

*Je voudrais remercier Monsieur **HERMOUCHE Oualid**, mon étudiant et docteur à l'Université de Tisemssilt et je le souhaite bonne chance à notre équipe qui a la responsabilité d'assurer la "relève".*

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

-Mes très chers parents

-Mon très cher fils

-Mon cher frère et mes chères sœurs

Liste des figures Partie

Bibliographique

Figure I.1. Molécule organique de type push-pull linéaire 2D.....	07
Figure I.2. Variation systématique de la force d'accepteur dans les molécules de type « push- pull ».	07
Figure I.3 : Structure d'un donneur de cinnamaldehyde et d'un donneur de dimethylamino.	12
Figure I.4 : Variation systématique de la longueur du □ espaceur entre le donneur et l'accepteur	13
Figure I.5 : Différents exemples de groupes électrodonneurs D, électroattracteurs A et de liensπ-conjugués.....	16
Figure II.1. Diagramme de Jablonski sur le transfert d'énergie entre molécules fluorescentes.	19
Figure II.2 : Le principe de Franck-Condon : mécanisme de la fluorescence.....	23
Figure II.3 : Décalage de Stokes. La lumière de fluorescence émise a une énergie inférieure à la lumière absorbée en raison de la relaxation vibratoire.....	25
Figure II.4 : Schéma réactionnel de l'extinction dynamique de la fluorescence (à gauche) et schématique représentation cal d'un diagramme de Stern-Volmer correspondant. La ligne pointillée indique que comportement à des températures plus élevées	30
Figure II.5 : Déroulement d'un tracé de Stern-Volmer avec solution combinée dynamique et statique	31
Figure II.6 : Représentation schématique du mécanisme de suppression statique (à gauche) et étoile	33
Figure II.7 : Aperçu des possibilités d'oxydation et de réduction d'une molécule dans le à l'état fondamental S0 et à l'état excité S1.	34
Figure II.8 : Schéma énergétique simplifié pour le transfert d'électrons photoinduit entre un fluorophore excité F* et un donneur D ou accepteur A.	35
Figure. III.1 Schéma des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires sur le graphique au bas de la transition donneur-accepteur.....	38
Figure. III.2 Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque	43
Figure III.3 : Représentation schématique du modèle de liaison des solides métalliques	45

Partie expérimentale

Figure IV.1. Variation de l'accepteur dans les molécules de type « push-pull ».....	49
Figure IV.2. Changement des groupes électrodonneurs D, électroattracteurs A et de liens π -conjugués.....	54
Figure IV.3 a. Structure moléculaire de 2f dans le monocristal.....	56
Figure IV.3 b. Assemblage moléculaire de 2f dans le monocristal.....	58
Figure IV 4. Variation de la force de donneur et d'accepteur dans les molécules de type « push-pull ».....	59
Figure IV.5. Synthèses de dérivés de carbazole.....	62
Figure IV.6: 1) Model « push-pull » de type D- π -A. 2) Représentation des vecteurs moments dipolaires. 3) Diagramme d'énergie.....	63
Figure IV.7. Dispositif de la distillation d'aldéhyde.....	69
Figure IV.7-a. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	72
Figure IV.7-b. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	72
Figure IV.7-c. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	73
Figure IV.7-d. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	74
Figure IV.8-a. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	74
Figure IV.8-b. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	75
Figure IV.8-c. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	75
Figure IV.8-d. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH ₂ Cl ₂	76
Figure IV.9-a. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3f, 3c, et KTM-18 (2c) a l'état solide	76
Figure IV.9-b. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3f, 3c, et KTM-18 (2c) a l'état solide	77
Figure IV.9-e. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3c a l'état solide	77

Figure IV.9-f. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3c a l'état solide.....	79
Figure IV.10. Image photoluminescence des composés 1f, 2f, 2c, 3c a l'état solide.....	78
Figure IV.10.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2e.....	79
Figure IV.10.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2e.....	80
Figure IV.11.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2g.....	81
Figure IV.11.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2g.....	81
Figure IV. 12.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2h.....	83
Figure IV.12.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2h.....	83
Figure IV.13.a ¹ H NMR (600 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2f.....	85
Figure IV.13.b ¹³ C NMR (150 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2f.....	85
Figure IV.13.c ¹⁹ F NMR (470 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 2f.....	86
Figure IV.14.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 3f.....	87
Figure IV.14.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 3f.....	87
Figure IV.14.c ¹⁹ F NMR (470 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 3f.....	88
Figure IV.15.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 3 ^e	89
Figure IV. 15.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 3e.....	90
Figure IV.16.a ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 1f.....	91
Figure IV.16.b ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 1f.....	91
Figure IV.16.c ¹⁹ F NMR (470 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull 1f.....	92
Figure IV.17.a ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-1).....	93
Figure IV.17.b ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-1).....	93
Figure IV.18.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-5).....	95
Figure IV.18.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-5).....	95
Figure IV.19.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i).....	97
Figure IV.19.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i).....	97
Figure IV.20.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-4).....	98
Figure IV.20.b ¹⁹ F NMR (470 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-4).....	99
Figure IV.20.c ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (i-4).....	99
Figure IV.21.a ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (j).....	100
Figure IV.21.b ¹³ C NMR (125 MHz, CDCl ₃) de la molécule push-pull (j).....	101

Liste Des Tableaux Partie

bibliographique

Tableau I.1. Principales caractéristiques des liaisons covalentes (valeurs moyennes) 08

Partie expérimentale

Tableau IV.1 Condensation de Knoevenagel par le catalyseur pipéridine du (4-diméthylamino) benzaldéhyde 6 avec les méthylènes activés 7. 50

Tableau IV.2. Condensation de Knoevenagel des molécules organique de type push-pull..... 52

Tableau IV.3 synthèses des molécules organiques de type push-pull..... 55

Tableau IV.4. Synthèses de dérivés de carbazole 60

Tableau IV.5. Propriétés photo physiques des composés 2f, 2e, 2g, 2c..... 73

Tableau IV.6. Propriétés photo physiques des composés 1f, 2f, 3f, 2c, 3c a l'état solide 78

Liste des Schémas

Schéma IV.1. Synthèse des molécules 1a-f par réaction entre le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (6) et différents composés de type méthylène activé	50
Schéma IV.2 Déroulement de la réaction de Vilsmeier Haack.....	59
Schéma IV.3. Mécanisme réactionnel de Knoevenagel.....	64
Schéma IV.4 Molécules linéaires push-pull D-p-A.	64
Schéma IV.5 Molécules push-pull A-D-A.	65
Schéma IV.6. Mécanisme réactionnel de Vilsmeier-Haack.....	65
Schéma IV.7 a. Réaction de Knoevenagel et les dérivés de méthylène.....	66
Schéma IV.7.b. Réaction de Knoevenagel et Vilsmeier-Haack avec la molécule (i) et (j).....	66
Schéma IV.8 Réaction de Knoevenagel et les dérivés de méthylène.....	68

Liste des abréviations

A : Groupe électro-attracteur (Accepteur)

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

D : Groupe électro-donneur (Donneur)

DCM : Dichlorométhane

DMF : N, N-Diméthylformamide

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals (Orbitale moléculaire la plus haute occupée)

HRMS : High Resolution Mass Spectrometry (spectrométrie de masse à haute résolution)

ICT : Intramolecular Charge Transfer (transfert de charge intramoléculaire)

IR : Infrarouge

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)

OLED: Organic Light-Emitting Diode (Diode électroluminescence organique)

OPV: Organic Photovoltaics

XRD: X-Ray Diffraction (Diffraction des rayons X)

λ: Wavelength

AC₂O : Anhydride acétique

EtOAc: Acétate d'éthyle (ethyl acetate)

UV-vis : Ultraviolet-visible

Table des matières

RÉSUMÉ

Remerciements

Dédicaces

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

Liste des abréviations

Table des matières

Introduction générale..... 02

Partie bibliographique

Chapitre I Molécules Organiques Fluorescentes push-pull

I.1 Introduction.....	06
I.2 Concept.....	06
I.3 But de recherche.....	07
I.4. Liaisons donneur-accepteur.....	08
I.4.1. Caractéristiques d'une liaison covalente.....	08
I.4.2. Liaison hydrogène et autres interactions intermoléculaires faibles.....	11
I.4.3. Donneur d'électrons.....	12
I.4.4. Accepteur d'électrons.....	14

Chapitre II Etudes UV-visible et Fluorescence des molécules push-pull

II-1. Introduction.....	18
II.2 Principe de la fluorescence.....	19
II. 2.2 Concepts de base en fluorescence.....	20
II.2.2.1 Résorption.....	20
II.2.3 Rendement quantique de fluorescence.....	26
II.2.4. Durée de vie de la fluorescence.....	27
II.2.5. Interactions moléculaires et leur influence sur la fluorescence.....	29
II.2.5.1. La fluorescence statique et dynamique.....	30
II.2.5.2. Transfert d'électrons photoinduit.....	33
Conclusion.....	37

Chapitre III Les Semi-conducteurs et leurs applications

Introduction	39
III.1 Cellules photovoltaïques organiques.....	39
III.1.1. Schéma de transfert de charge photoinduit	41
III.1.2. Schéma d'une cellule photovoltaïque	42
III.1.3. Efficacité des cellules photovoltaïques	43
III.1.3.1 Modèle de liaison des solides métalliques	44

Partie Expérimentale

IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Synthèses des molécules ciblées	50
IV.2.1 Variation de la force d'accepteur (molécules 1a-1f).....	50
IV.2.2 Variation du groupement donneur et d'accepteur liées par espaceur π de 2 doubles liaisons (molécules 2a-2h, 3a-3f)	52
IV.2.3 Structure cristalline de 2f	56
IV.3 Les molécules choisies pour la série (3)	58
IV.3.1 Synthèses des molécules à base de carbazole	59
IV.4. Synthèse et propriétés des molécules push-pull ciblées.....	63
IV.6. Résultats et discussions	69
IV.8.1 Equipements de laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique	69
Procédure expérimentale	71
Conclusion générale	103
Références bibliographiques	105

Introduction générale

De nombreuses recherches s'orientent désormais vers le développement d'une nouvelle famille de molécules organiques comme milieu actif des cellules solaires. Une famille de molécules, dites "push-pull" par fluorescence, se révèle particulièrement intéressante car ces molécules associent un groupement donneur et un groupement accepteur d'électron (donneur- π -espaceur-accepteur). Le transfert de charge (ICT) prononcé dans l'état photoexcité est un critère favorable à l'injection de charge dans la cellule photovoltaïque. En solution, deux phénomènes opposés peuvent fortement influencer ce processus moléculaire alors qu'un milieu polaire favorise la séparation de charge, la solvatation réduit l'énergie en excès de l'état excité et facilite son retour à l'état fondamental [1]. La présente étude de la dynamique de l'état excité d'une molécule de type "push-pull" sous l'absorption de la lumière émise de l'énergie par fluorescence et permet de mieux maîtriser ces comportements, et ouvre la voie à plusieurs pistes de ces molécules en chimie des matériaux (matériaux hybrides, cellules photovoltaïques), ainsi dans le domaine biologique/biomédical.[2]

Nous avons étudié un ensemble de molécules fluorescentes pour améliorer l'interface donneur/accepteur, l'absorption optique dans l'état solide et en solution, et le rendement quantique. Certaines de ces molécules sont beaucoup plus émissives en solution par rapport à la forme solide. Lorsque les chromophores organiques contiennent des groupes dont les liaisons peuvent tourner librement, cela favorise la dissipation d'énergie sous forme de vibrations au lieu de l'émission de lumière, ce qui rend la molécule non fluorescente. Cependant, lorsque ces molécules s'assemblent ou cristallisent, limitant ainsi ces rotations, elles ont tendance à devenir fortement fluorescentes.[3]

Ainsi, on peut observer une photoluminescence très efficace ainsi qu'un rendement quantique élevé. Il convient de souligner l'importance significative de l'amplification de la fluorescence due à l'agrégation dans diverses applications telles que les spectres d'absorption et d'émission, le rendement quantique, les durées de vie, le transfert d'énergie, les réponses aux solvants, la diffusion, la formation de complexes, et de nombreuses variables environnementales. Ces avancées sont particulièrement pertinentes pour le développement de nouveaux matériaux destinés aux dispositifs d'éclairage tels que les OLEDs, ainsi que pour les cellules photovoltaïques (OPVs). [4]

Introduction générale

Tous ces facteurs peuvent être facilement évalués par des interprétations en régime permanent, ou résolues en temps, des propriétés spectrales des molécules fluorescentes.

Le sujet de la présente thèse est l'étude de nouveaux systèmes moléculaires avec transfert de charge photoinduite. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la compréhension et la comparaison de nouveaux systèmes moléculaires fonctionnels. Ce travail porte sur la synthèse des molécules fluorescentes et l'évaluation de systèmes π -conjugués. En effet, les molécules colorantes à base de molécules push-pull représentent une des classes prometteuses de molécules pour des applications en électronique organique telles que les cellules solaires. L'ensemble de ces molécules organiques choisies pour ce projet sont des molécules en dimension 2D. Elles se présentent sous la forme d'une structure globalement linéaire et sont composées de trois parties un groupe électro-donneur D, un groupe électro-attracteur A et un lien π -conjugué entre ces deux groupes. Il s'agit d'un type noté D- π -A.

Ce travail est subdivisé comme suit. Dans la première partie, nous détaillerons les différentes séries de molécules organiques de type Donneur- π -Espaceur-Accepteur utilisées au cours du premier chapitre. Après, dans le deuxième chapitre, un rapide rappel sur le principe de base en fluorescence et fluorescence moléculaire (push-pull). Dans le troisième chapitre, nous étudierons les semi-conducteurs, les zéolithes et leurs applications dans le domaine des molécules fluorescentes.

Dans la deuxième partie, nous effectuerons une synthèse, purification et cristallisation d'un ensemble de molécules organiques, aromatiques fluorescentes. Les molécules étudiées seront caractérisées par spectroscopie d'absorbance (UV-vis) et fluorescence, spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F) et infrarouge (IR), spectrométrie de masse (SM), et analyse structurale de monocristaux par diffraction des rayons X (DRX).

Partie bibliographique

Chapitre I

Molécules Organiques

Fluorescentes push-pull

I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les chromophores organiques “push-pull” ont vu leur intérêt grandir en raison de leurs applications potentielles dans les domaines des transistors à effet de champ, de l'optique non linéaire, des OLEDs, et du photovoltaïque. Dans le cadre de la conception de cellules photovoltaïques, ces structures moléculaires sont organisées sur une surface devraient permettre d'améliorer l'interface donneur/accepteur, l'absorption optique, et d'augmenter le volume de la couche active. Nous avons développé une synthèse en plusieurs étapes de nouvelles molécules “push-pull”. En variant les groupements donneur, accepteur, et l'espaceur il a été possible de moduler les propriétés optiques et électroniques. Les produits obtenus possèdent une forte absorption de lumière et peuvent donc être efficaces pour le photovoltaïque. [[5]

Après photo-excitation, ces molécules subissent des processus de transfert de charge intramoléculaire (ICT), de solvatation et d'injection de charges qui se déroulent dans le domaine temporel de la picoseconde. Or toute relaxation énergétique de l'état excité diminue la cinétique de l'injection de charges. Des mesures de spectroscopie stationnaire et de fluorescence résolue en temps (de la femto- à la nanoseconde) ont permis de résoudre la dynamique de relaxation de ces colorants en solution, sur films mésoporeux et en cellules complètes. Les dynamiques de relaxation spectrale et d'inhibition de l'intensité de fluorescence de l'état excité ont pu être caractérisées indépendamment et mettent en évidence un changement d'état électronique à l'état excité. [6]

I.2. Concept

Ce travail porte sur la synthèse des molécules fluorescentes et l'évaluation de systèmes π -conjugués en tant que matériaux actifs. Une première partie décrit la synthèse de cette série de molécules. La deuxième partie du travail porte sur l'analyse des relations structure-propriétés de ces molécules comportant un groupe donneur et un groupe accepteur reliés par un espaceur. En effet, les colorants moléculaires à base de molécules push-pull représentent l'une des classes prometteuses de molécules pour des applications en électronique organique telle que les cellules solaires. L'ensemble de ces molécules organiques choisies pour ce projet sont des molécules en dimension 2D. Elles se présentent sous la forme d'une structure globalement linéaire et sont composées de trois parties : un groupe électro-donneur **D**, un groupe électro-attracteur **A** et un lien π -conjugué entre ces deux groupes. Il s'agit d'un type noté **D- π -A**.

(Figure I.1). Les résultats de diffraction X, spectroscopie d'absorption et de fluorescence sont présentés dans la dernière partie.

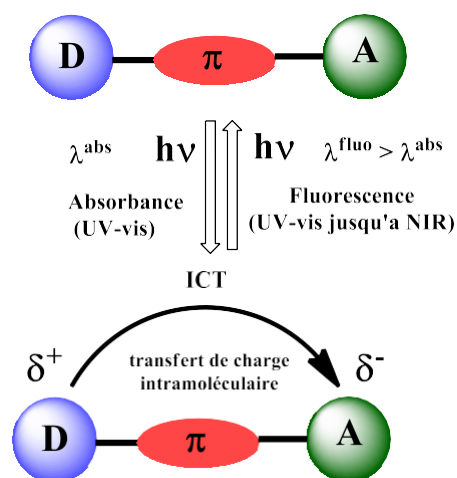


Figure I.1 Molécule organique de type push-pull linéaire 2D.

I.3. But de recherche

Cette étude consacrée à la synthèse des différentes molécules organiques de type push-pull, qui permet de présenter les différentes voies de synthèse explorées au cours de ces travaux. Parmi les molécules push-pull d'intérêt pour la suite de cette recherche, nous avons présentés une synthèse des molécules fluorescentes qui repose sur l'utilisation de diméthylamino, ou phenyl comme un groupement donneur. En variant les groupements donneurs et accepteurs qui sont liés par un bras π -espaceur, on obtiendra des produits possédant une forte absorption de lumière. Ces différents composés ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques et spectrométriques classiques telles que la RMN, l'IR et la HRMS. Dans la deuxième partie, nous allons aborder les propriétés physico-chimiques de ces séries de molécules. Push-pull qui seront décrites afin de les évaluer et de les comparer

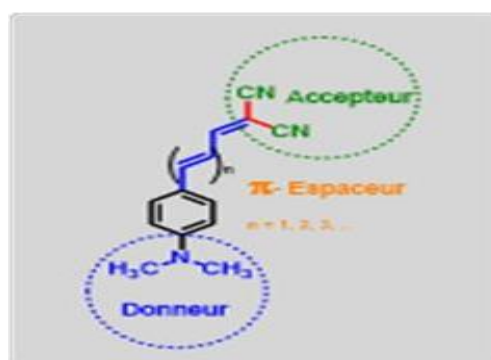
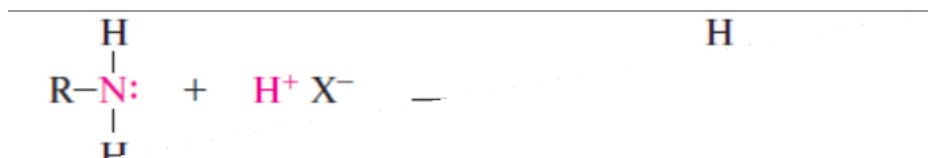


Figure I.2. Variation systématique de la force d'accepteur dans les molécules de type « push-pull ».

I.4. Liaisons donneur-accepteur

Donneur-accepteur, ou coordination, la liaison est une liaison covalente une liaison formée par une paire d'électrons d'un atome. Par exemple, une liaison donneur-accepteur se forme à la suite d'une interaction action des amines avec les protons des acides. Dans une liaison donneur- accepteur, deux électrons sur l'atome donneur appartiennent également à deux atomes liés.

L'atome donneur acquiert une charge positive. La résultante une liaison covalente ne diffère des autres liaisons que par la manière dont elle se forme, ses propriétés sont identiques aux autres liaisons N – H. [7]



I.4.1. Caractéristiques d'une liaison covalente

Les propriétés d'une liaison covalente s'expriment à travers des caractéristiques quantitatives telles que longueur, énergie, polarité et polarisabilité.

Les principales méthodes de détermination des longueurs de liaison et des angles entre elles sont Analyse par diffraction des rayons X (pour les solides) et diffraction électronique (pour les gaz). La longueur de la liaison est la distance entre les centres des atomes liés (tableau I.1).

Tableau I.1. Principales caractéristiques des liaisons covalentes (valeurs moyennes) [8]

La liaison	L'état d'hybridation de l'atome de carbone	Longueur (nm)	Energie (kJ/mol)	Dipôle moment (D)
$C - C$	sp^3	0,154	348	0
$C = C$	sp^2	0,134	620	0
$C \equiv C$	sp	0,120	814	0
$C - H$	sp^3	0,110	414	0,30
$C - H$	sp^2	0,107	435	0,40
$C - O$	sp^3	0,143	344	0,86
$C = O$	sp^2	0,121	708	2,40
$C - N$	sp^3	0,147	293	0,45
$C = N$	sp^2	0,128	598	1,40
$C \equiv N$	sp	0,116	854	3,60
$C - F$	sp^3	0,140	451	1,39
$C - Cl$	sp^3	0,176	331	1,47
$C - Br$	sp^3	0,194	277	1,42
$C - I$	sp^3	0,213	239	1,25
$C - S$	sp^3	0,181	260	0,80
$O - H$		0,096	460	1,51
$N - H$		0,101	390	1,31
$S - H$		0,130	348	0,70

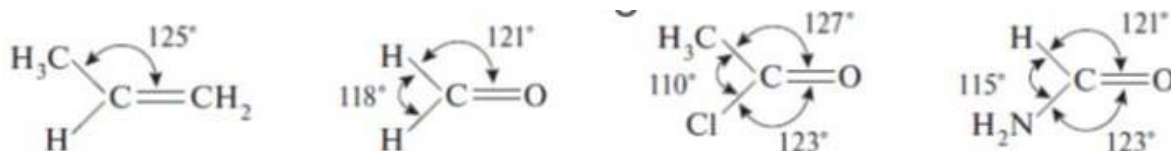
Les longueurs de liaison impliquant l'atome de carbone dépendent de son état hybride. Les liaisons simples C-C ont tendance à se raccourcir avec l'augmentation par la fraction du caractère s de l'orbitale hybridée. Ainsi, les longueurs de liaison Csp^3-Csp^3 , Csp^3-Csp^2 , Csp^3-Csp , respectivement, sont 0,154 ; 0,150 et 0,146 nm. Cette même tendance peut également être notée pour les liaisons C-H : $Csp^3-H > Csp^2-H > Csp-H$.

Toujours avec une augmentation de la multiplicité des liaisons entre atomes, leur longueur diminue. Les doubles liaisons C=C, C=O, C=N sont plus courtes que les liaisons simples correspondantes, et les triples liaisons C≡C, C≡N sont plus courtes que les doubles liaisons correspondantes.

Le rayon covalent est la moitié de la distance entre les noyaux d'atomes identiques liés dans une molécule. Lorsque des atomes de types différents se lient, il est possible de déterminer le rayon covalent d'un atome en connaissant la longueur de la liaison, car la longueur d'une liaison covalente dans des liaisons fortement polaires est généralement plus courte que la somme des rayons covalents des atomes individuels.

Le rayon de van der Waals est une mesure de la distance entre les atomes, prenant en compte les interactions avec d'autres atomes non liés par une liaison covalente. Généralement, le rayon de van der Waals est plus grand que le rayon covalent. Cela signifie qu'il représente la distance minimale à laquelle les atomes peuvent se rapprocher sans subir de répulsion significative due aux interactions électrostatiques.

Les angles entre deux liaisons qui ont un atome commun X-C-Y, doivent correspondre à l'état d'hybridation de l'atome de carbone et être proche de 109,5, 120 et 180 ° pour l'état hybride sp^3 , sp^2 et sp respectivement. Lorsque l'atome de carbone est hybride sp^3 liés à quatre atomes ou groupes identiques, comme dans le méthane ou tétrachlorure de carbone, les angles de liaison correspondent à 109,5°. Mais dans la plupart cas, les valeurs des angles de liaison diffèrent des valeurs idéales : dans le propane, l'angle C-C-C est de 112,5°. Pour les atomes de carbone dans l'état sp^2 - et les hybridations sp liées à des substituants inégaux, également des déviations de 120 et 180°, respectivement, sont observées. Ci-dessous sont les mesures des angles de liaison d'un certain nombre de composés contenant un atome de carbone à l'état hybridation sp^2 . [9]



L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour rompre liaisons entre deux atomes, et, par conséquent, la même énergie est libérée lors de la formation de connexion. L'énergie de liaison peut être déterminée à l'aide du spectre et des méthodes thermochimiques. L'énergie sert à mesurer la force de liaison : plus l'énergie est élevée, plus la liaison est forte.

Comme on peut le voir à partir des données du tableau I.1, il existe une corrélation entre la longueur de liaison et son énergie : plus la liaison est longue, plus son énergie est faible, et inversement. Cela signifie que la liaison σ est plus forte que la liaison π .

L'énergie de liaison peut varier considérablement en fonction d'un certain nombre de facteurs, associés à des caractéristiques structurales. Ainsi, l'énergie de la liaison C - H pour l'atome de carbone primaire, secondaire et tertiaire n'est pas le même.

La polarité de la liaison est due à la distribution inégale de la densité électronique. Si les

atomes formant une liaison covalente sont égaux, alors une paire d'électrons de liaison appartient également aux deux atomes, comme pour les liaisons carbone-carbone dans l'éthane, l'éthène et l'acétylène. [10, 11]

La plupart des liaisons covalentes sont formées par des liaisons inégales atomes. Dans ce cas, la distribution d'une paire d'électrons covalents liaison ionique peut être déplacée vers l'un des deux atomes. Inclination atomes pour attirer les électrons de liaison est caractérisé par un critère empirique réception - électronégativité.

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer la valence électrons impliqués dans une liaison chimique.

Diverses tentatives ont été faites pour quantifier le tableau d'électronégativité. L'échelle la plus connue est L. Pauling (1939) basé sur les énergies de liaison des molécules diatomiques.

Electronégativité de certains éléments selon l'échelle [13] de polarisation Certaines autres approchent calculent l'électronégativité pour différents états d'hybridation de l'atome.

Na	Li	Mg	Si	P	H	S	C	I	Br	Cl
0,9	1,0	1,2	1,8	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5	2,5	3,0

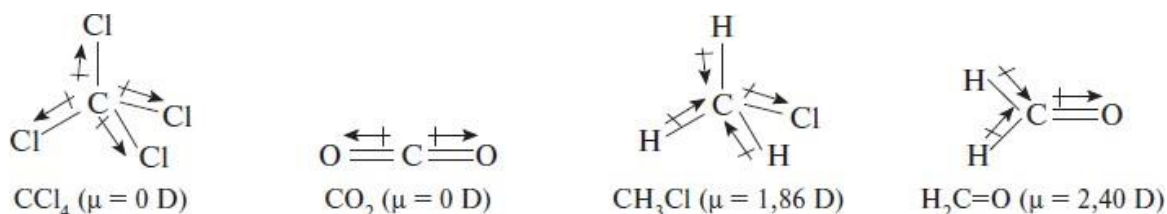
Les atomes liés par une liaison polaire portent des charges partielles, désigné par la lettre grecque "delta" (δ). Avec une différence électrique les valeurs des atomes de liaison de 0,5 à 2,0 indiquent une liaison fortement polaire ; si la différence est supérieure à 2,0, alors le degré d'ionicité de la liaison est élevé. La densité électronique de la liaison σ polaire est indiquée par. [14–15] une flèche droite, coïncidant avec la ligne de valence, le déplacement de l'iso- liaison multiple polaire braser avec une flèche courbe.



Distribution inégale de la densité électronique d'une liaison covalente crée un dipôle de liaison caractérisé par un moment dipolaire μ (voir tableau I.1).

Dans la littérature chimique, les moments dipolaires sont souvent exprimés en debyes (D) (1 D= $3,34 \cdot 10^{-30}$ C · m). Dans les molécules construites symétriquement, telles que CCl₄ ou CO₂, le dipôle moment est égal à zéro, bien que les liaisons C–Cl et C=O soient caractérisées par un moment dipolaire. Cependant, en raison de la symétrie du tétraèdre moments dipolaires

de liaison de disposition linéaire (CCl_4) ou linéaire (CO_2) se compensent mutuellement. Dans le chlorométhane et le formaldéhyde, la polarité des liaisons carbone-chlore et carbone-oxygène n'est pas compensée, et ces molécules ont un moment dipolaire important.



La polarisabilité de la liaison s'exprime par le déplacement du nuage d'électrons par rapport aux noyaux sous l'influence d'un champ électromagnétique externe.

Surgissant sous l'influence d'une influence externe induite, le dipôle s'ajoute au dipôle permanent (s'il existe dans la molécule).

La polarité d'une liaison dépend de la facilité avec laquelle les électrons de liaison peuvent se déplacer. Plus il est aisé de polariser ces liaisons, plus la densité électronique maximale s'éloigne des noyaux liés. En ce qui concerne la polarisabilité, la liaison π présente une polarisation significativement plus marquée que la liaison σ .

I.4.2. Liaison hydrogène et autres interactions intermoléculaires faibles

Un atome d'hydrogène lié à un atome hautement électro-négatif (fluor, oxygène, azote, chlore), est capable d'interagir avec une paire d'électrons partagée d'un autre atome hautement électro-négatif la même molécule ou une autre pour former une liaison faible supplémentaire, appelée liaison hydrogène. Cela peut définir les éléments suivants d'équilibre :

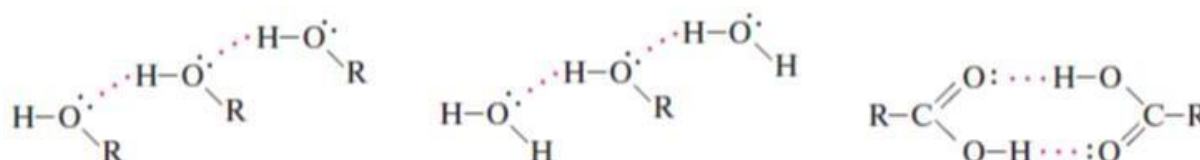


La formation d'une liaison hydrogène est due à l'atome d'eau type. L'atome d'hydrogène est plus petit que les autres atomes. Lorsqu'il est connecté à l'électricité à trois négatifs, le nuage d'électrons de la liaison est fortement déplacé vers cet atome, laissant le noyau d'hydrogène faiblement blindé.^{16]}

La liaison hydrogène joue un rôle important dans la manifestation de nombreux facteurs physiques. Propriétés physiques et chimiques des molécules. Liaisons hydrogène intermoléculaires provoquent l'association de nombreux composés, tels que les alcools, acides, qui se traduit par leurs points d'ébullition anormalement élevés.

L'acide acétique, même en phase gazeuse, existe sous forme de dimère. Solvatisation substances par la formation de liaisons hydrogène avec le solvant fortement augmente leur solubilité. Les liaisons hydrogène contribuent à la stabilisation particules ionisées en solution. [17]

Liaison hydrogène intermoléculaire



Des liaisons hydrogène intramoléculaires se forment lorsque la fermeture d'un cycle à six membres et moins souvent à cinq membres est possible.

- aucune interaction ne sont attirés l'un vers l'autre plus fortement, que les non polaires.

I.4.3. Donneur d'électrons

En principe, tous viennent comme donneurs d'électrons potentiels pour les molécules organiques push-pull groupes fonctionnels donneurs d'électrons. Cependant, les alkyl et aryl amines se sont révélées être les principaux fragments possibles

Établi les donneurs utilisés La figure I.1.2 montre des exemples de base possibles structures des donneurs de phenyl



Figure I.3 : Structure d'un donneur de cinnamaldehyde et d'un donneur de diméthylamino

Les donneurs les plus performants à ce jour suivant la structure de base simple des molécules 1 et 2. Ils détiennent divers aspects positifs, modification de dérivés d'aniline tels que 1 en combinaison avec une hyperpolarisation généralement bonne opportunités. Ceci est principalement dû à la stabilisation aromatique dans les triarylamines telles que 2 inférieurs, mais ceux-ci montrent une stabilité de température plus élevée. De plus,[18] Il existe également des travaux qui optimisent le donneur comme force cible des dérivés d'arylamine. Un tel concept est donné ci-dessous Figure 1. 3 illustrée.

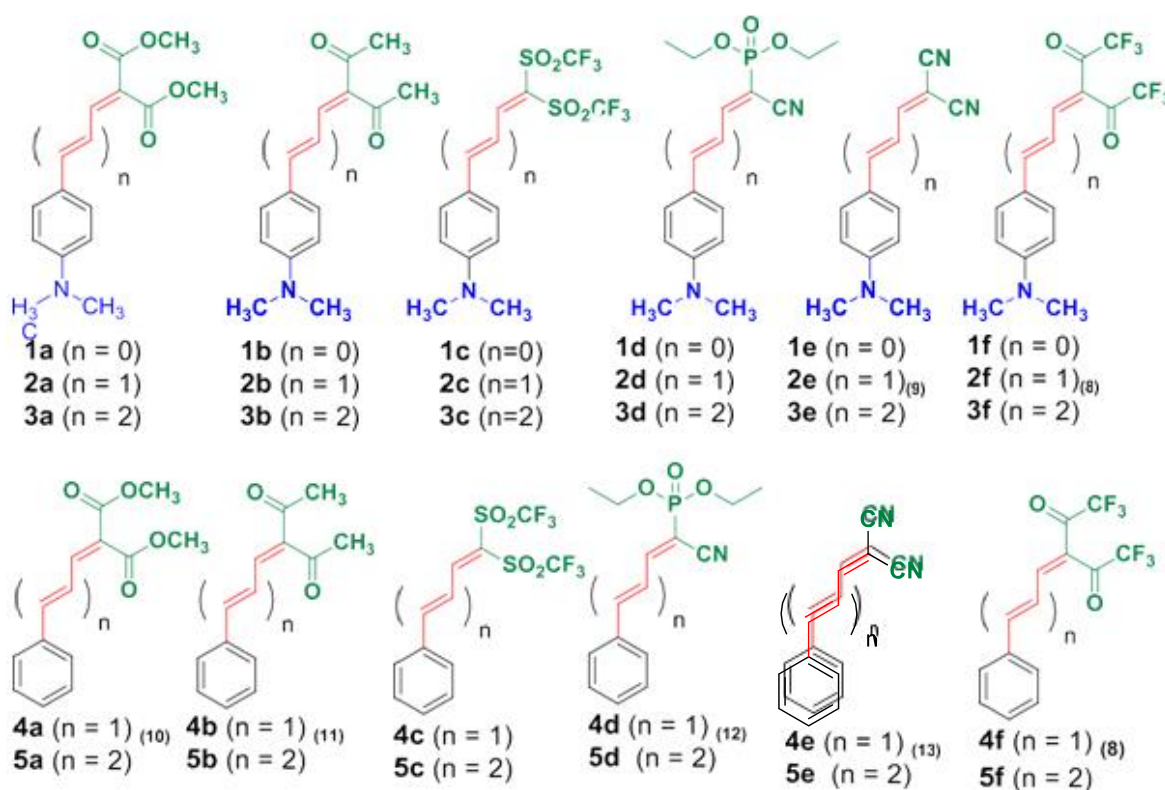


Figure I.4 : Variation systématique de la longueur du π espaceur entre le donneur et l'accepteur

Par exemple, Jen et al [19-20] ont montré que l'intégration de l'atome d'azote dans un système cyclique tel que comme c'est le cas dans les structures quinoléine, la force du donneur augmente encore et, par conséquent, la polarisation de l'état fondamental est plus structurellement liée donc les chromophores peuvent être réglés. Pour augmenter la force des donateurs en même temps, on introduit des groupes latéraux exigeants pour réduire l'interactions électrostatiques entre chromophores. Existe aussi l'approche de Synthèse de chromophores avec deux fonctions donneuses. [21] Systèmes de ponts π conjugués Lors du choix du système conjugué approprié pour un chromophore peser également un certain nombre

de facteurs les uns contre les autres avec la possibilité pouvoir atteindre de bonnes

hyperpolarisabilités, la stabilité chimique et thermique ainsi que la modifiabilité et l'effort synthétique de base pour réaliser les molécules qui jouent le rôle majeur push-pull.

Historiquement, les premiers systèmes conjugués de molécules chromophores étaient de simples aromatiques tels qu'une unité de phényle.[22] Ceux-ci présentent une grande stabilité vis-à-vis de la température et les réactions chimiques. Cependant un effet réduit en raison de la stabilisation aromatique hyper-polarisabilité.

Afin d'augmenter la stabilité de tels ponts, il existe des approches dans lesquelles les doubles liaisons, par exemple dans les éléments structuraux de type iso-phorone, sont fixées sur le cycle (6 et 7) ou dans lequel, en outre, une stabilisation structurelle au moyen de liaisons hydrogène est atteinte. Un compromis entre des valeurs π élevées pouvant être atteintes et également plus élevées la stabilité est assurée par les hétéro-aromatiques.

I.4.4. Accepteur d'électrons

Il y a également eu un fort développement des accepteurs au fil des décennies. Donc les accepteurs se sont développés de manière significative à partir de structures initialement plus simples. La figure 1.4 montre quelques exemples d'accepteurs dans ce travail de thèse.

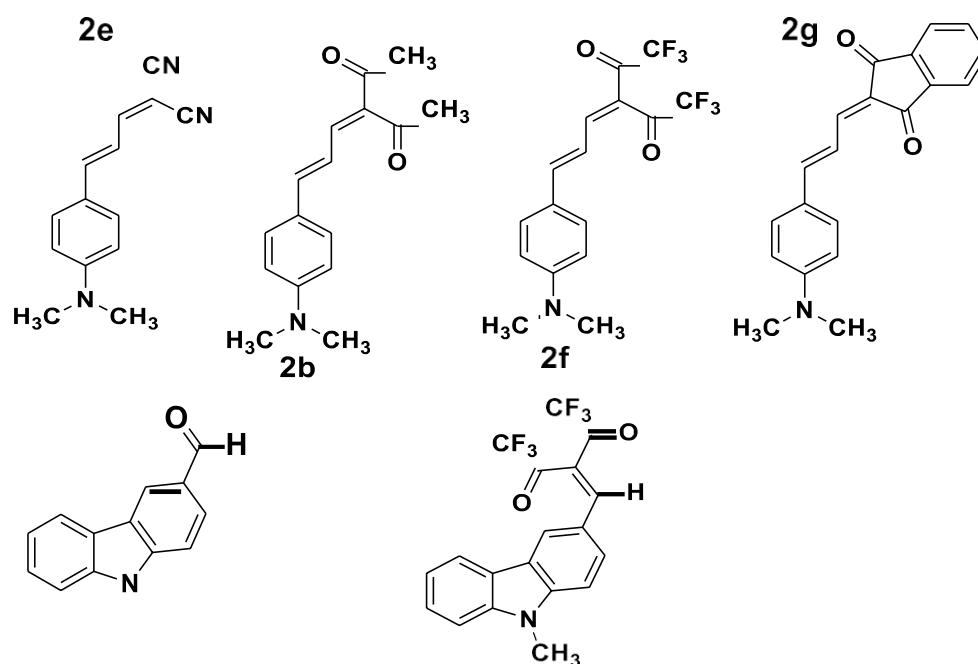


Figure I.5 : Différents exemples de groupes électrodonneurs D, électroattracteurs A et de liens π -conjugués.

L'unité de bis-cyano de la molécule diméthylaminocinnamylidène (2 e) est un accepteur déjà plus fort, deux groupes cyano attracteurs d'électrons. Pour obtenir des molécules hautement fluorescentes. Cependant, il existe dans la littérature néanmoins de nombreux exemples de son utilisation.

La fixation de l'atome d'azote se traduit par un meilleur recouvrement des orbitales d'azote comme systèmes de pont π dans ce type des molécules fluorescentes trouvent un bon compromis entre des hyperpolarisabilités élevées réalisables, bonne stabilité chimique et thermique, et plus léger offre une fonctionnalisation.[23].

En raison de notre propre travail préparatoire dans ce domaine connaît déjà la bonne accessibilité synthétique à côté de la variation structurelle du système π des molécules organiques devrait également influencer la force de l'accepteur sur les propriétés des molécules fluorescentes qui sont examinées dans la partie expérimentales. Pour la synthèse les accepteurs ont été choisis diester, dicétone, bis-cyano et hexafluorodicétone doivent également les comparer.

De plus, dans le cadre de cette thèse, les caractérisations complètes des molécules push-pull montrées prévues. Cela inclut les méthodes de caractérisation suivantes.

En examinant le comportement d'absorption des molécules organiques fluorescentes en solution et en solide par spectroscopie UV-Visible et par fluorescence des colorants, l'activité optique linéaire souhaitée des meilleures colorants, la stabilité thermique des composés est examinée, car cela est également d'une grande importance. Pertinence pour l'application des molécules et Les investigations électrochimiques doivent Fournir des informations sur la position énergétique des orbitales moléculaires et des bandes interdites. Sur doublement de fréquence induit par le champ devrait essentiellement vérifier et quantifier l'activité des molécules devenir.

En plus de tester leurs compétences en application en optique également prévu d'utiliser certains des colorants synthétisés dans de simples cellules solaires ont montré pour D- π -A structurellement très simple des efficacités chromophores peuvent être obtenues, ce qui, entre autres, en bonne relation avec effort synthétique nécessaire. [24]

Chapitre II

Etude UV-visible et

Fluorescence des molécules

push-pull

II.1. Introduction

La fluorescence est un membre de la famille de processus de luminescence dans laquelle les molécules sensibles émettent de la lumière à partir d'états excités électroniquement créés par un mécanisme physique (par exemple, l'absorption de la lumière), mécanique (friction) ou chimique. La génération de luminescence par excitation d'une molécule par des photons ultraviolets ou de lumière visible est un phénomène appelé photoluminescence qui est officiellement divisé en deux catégories, la fluorescence et la phosphorescence, selon la configuration électronique de l'état excité et de la voie d'émission. La fluorescence est la propriété de certains atomes et molécules d'absorber la lumière à une longueur d'onde particulière et d'émettre par la suite une lumière de longueur d'onde plus longue après un bref intervalle, appelée durée de vie de fluorescence. Le processus de phosphorescence se produit d'une manière similaire à la fluorescence, mais avec une durée de vie excitée beaucoup plus longue.

L'absorption d'énergie par les fluorochromes se produit entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation étroitement espacés des états excités dans différentes orbitales moléculaires. Les différents niveaux d'énergie impliqués dans l'absorption et l'émission de lumière par un fluorophore sont classiquement présentés par un diagramme d'énergie de Jablonski (voir figure 2.1), nommé en l'honneur du physicien polonais, le professeur Alexander Jablonski. Un diagramme de Jablonski typique illustre l'état de base singulet ($S(0)$), ainsi que les premier ($S(1)$) et deuxième ($S(2)$) états singulet excités sous la forme d'une pile de lignes horizontales.

Les lignes plus épaisses représentent les niveaux d'énergie électronique, tandis que les lignes plus fines indiquent les différents états d'énergie vibratoire (les états d'énergie rotationnelle sont ignorés). Les transitions entre les États sont illustrées sous forme de flèches droites ou ondulées, selon que la transition est associée à l'absorption ou à l'émission d'un photon (flèche droite) ou résulte d'une conversion moléculaire interne ou d'un processus de relaxation non radiatif (flèches ondulées). Les flèches verticales vers le haut sont utilisées pour indiquer la nature instantanée des processus d'excitation, tandis que les flèches ondulées sont réservées aux événements qui se produisent sur une échelle de temps beaucoup plus longue. [25]

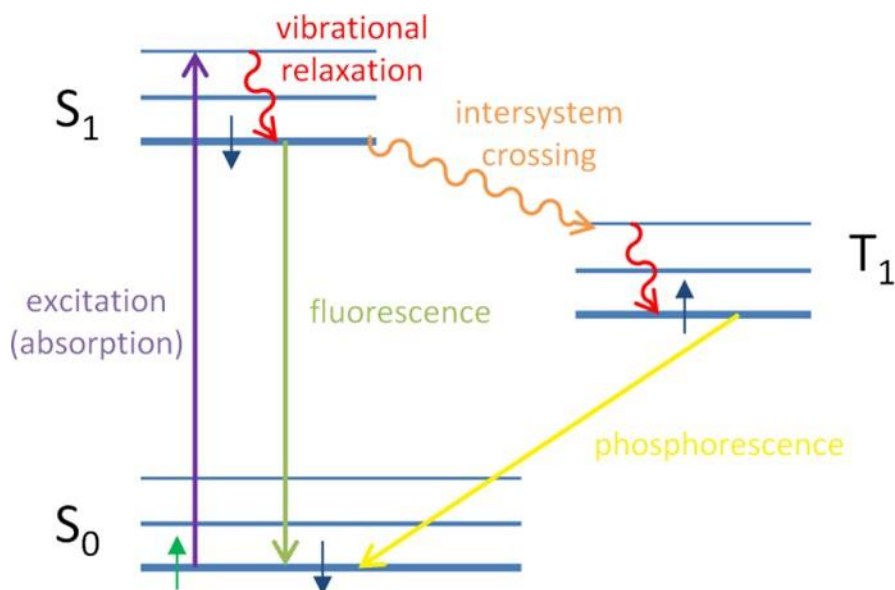


Figure II.1. Diagramme de Jablonski sur le transfert d'énergie entre molécules fluorescentes.

II.2.1 Principe de la fluorescence

Le processus de fluorescence est régi par trois événements importants, qui se produisent tous sur des échelles de temps séparées par plusieurs ordres de grandeur. L'excitation d'une molécule sensible par un photon entrant se produit en femtosecondes ($10E-15$ secondes), tandis que la relaxation vibrationnelle des électrons à l'état excité au niveau d'énergie le plus bas est beaucoup plus lente et peut être mesurée en picosecondes ($10E-12$ secondes). Le processus final, l'émission d'un photon de longueur d'onde plus longue et le retour de la molécule à l'état fondamental, se produit dans la période relativement longue des nanosecondes ($10E-9$ secondes). Bien que la durée de vie totale de la fluorescence moléculaire, de l'excitation à l'émission, est seulement mesurée en milliardièmes de seconde. [26]

La fluorescence est généralement étudiée avec des molécules aromatiques polycycliques hautement conjuguées qui existent à l'un quelconque de plusieurs niveaux d'énergie à l'état fondamental, chacune étant associée à un arrangement spécifique d'orbitales moléculaires électroniques. L'état électronique d'une molécule détermine la distribution de la charge négative et la géométrie moléculaire globale. Pour une molécule particulière, il existe plusieurs états électroniques différents en fonction de l'énergie électronique totale et de la symétrie des différents états de spin des électrons. Chaque état électronique est en outre subdivisé en un certain nombre de niveaux d'énergie de vibration et de rotation associés aux noyaux atomiques

et aux orbitales de liaison. L'état fondamental de la plupart des molécules organiques est un singulet électronique dans lequel tous les électrons sont couplés en spin (ont des spins opposés). À température ambiante, très peu de molécules ont suffisamment d'énergie interne pour exister dans un état autre que le niveau vibratoire le plus bas de l'état fondamental, et donc, les processus d'excitation proviennent généralement de ce niveau d'énergie

La catégorie de molécules capables de subir des transitions électroniques qui entraînent finalement une fluorescence sont appelées sondes fluorescentes, fluorochromes ou simplement colorants. Les fluorochromes qui sont conjugués à une macromolécule plus grande (comme un acide nucléique, un lipide, une enzyme ou une protéine) par adsorption ou liaisons covalentes sont appelés fluorophores. En général, les fluorophores sont divisés en deux grandes classes, appelées intrinsèques et extrinsèques. Les fluorophores intrinsèques, tels que les acides aminés aromatiques, les neurotransmetteurs, les porphyrines et les protéines fluorescentes vertes, sont ceux qui se produisent naturellement. Les fluorophores extrinsèques sont des colorants synthétiques ou des substances biochimiques modifiées qui sont ajoutés à un échantillon pour produire une fluorescence ayant des propriétés spectrales particulières. [27]

II.2. 2 Concepts de base en fluorescence

L'observation de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les atomes et les molécules permet d'obtenir des informations importantes sur leur structure. Prenant en considération de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec un atome, des informations des informations sur les conditions énergétiques de la couche électronique, tandis que dans étude des interactions avec les molécules d'autres paramètres tels que la distance entre les atomes de la molécule et les forces qui règnent entre eux. [28]

II.2.2.1 Résorption

Lorsqu'un photon de longueur d'onde λ est absorbé par un atome ou une molécule, un Électron de son état singlet S_0 prenant l'énergie ΔE dans l'énergie état singlet supérieur S_1 excité. Trouvé dans sa condition de fréquence pour l'absorption Nils Bohr une relation entre la fréquence ν du photon irradié et la différence d'énergie

$$\Delta E = h\nu = S_1 - S_0 \dots\dots\dots (II.1)$$

Où h correspond à la constante de Planck. Seulement quand cette relation est rencontrée c'est-à-dire que l'absorption du photon par l'atome ou la molécule peut avoir lieu. Rencontre des élus rayonnement magnétique de fréquence ν sur une molécule à l'état fondamental 0, qui traverse

la fonction d'onde Ψ_0 est décrite, elle interagit avec la molécule. Après l'absorption d'un photon, la molécule n'est plus dans son état fondamental 0, mais dans un état excité énergétiquement plus élevé 1, qui a la fonction d'onde Ψ_1 est décrit. Par conséquent, l'énergie de transition est ΔE

$$\Delta E = E_1(T_1) - E_0(T_0) = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \dots \dots \dots \text{(II.2)}$$

Étant donné que l'excitation électronique d'une molécule nécessite des énergies significativement plus élevées qu'une Excitation à des niveaux plus élevés de vibration (ΔE_{vib}) ou de rotation (ΔE_{rot}), ceux-ci deviennent également stimulés par l'absorption du rayonnement électromagnétique. Ceci explique la Transition des spectres de raies d'atomes individuels vers des bandes d'absorption comme celles-ci se produisent principalement avec des molécules plus grosses, car il existe un grand nombre des transitions sont énergétiquement très proches les unes aux autres. [29]

La différence d'énergie entre deux états électroniques est généralement si grande que l'énergie d'excitation nécessaire, contrairement à celle de vibration ou de rotation agitation, thermiquement ne peut pas être appliquée. L'écart énergétique entre l'États S_0 et S_1 , par exemple, environ 2,2 eV pour la classe de la colorante rhodamine (212,3 kJ/mole). Selon le théorème de distribution de Boltzmann, le rapport des molécules 10^{-37} à l'état excité à ceux à l'état fondamental à température ambiante.

D'autre part, le rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm à une énergie de 1,5 à 3 eV et est donc capable de produire des excitations électroniques à appeler.

Une façon d'estimer la probabilité de transition d'un électron à partir de son fondamental pour quantifier l'état dans le premier état excité, l'oscillateur sans dimension force de grille f . D'un point de vue classique, il représente la proportion de tous les électrons qui compléter la transition. L'approche mécanique quantique de la force de l'oscillateur f_{01} pour une transition de l'état fondamental au premier état excité [30]

$$f_{01} = const \times \Delta E \times |\vec{\mu}_{01}|^2 \dots \dots \dots \text{(II.3)}$$

Où ΔE est la différence d'énergie entre les états énergétiques et μ_{01} est l'excès décrit le moment dipolaire de l'engrenage. Le moment dipolaire de transition est défini comme

$$\vec{\mu}_{01} = \int \varphi_0 \mu \varphi_1 dx dy dz \dots \dots \dots \text{(II.4)}$$

La force de l'oscillateur, et donc aussi la probabilité d'une transition, est donc directement proportionnel au moment dipolaire de transition. Si le moment dipolaire de transition est 0, alors la transition concernée est interdite et aucune absorption n'a lieu. Expérimentale à la force de l'oscillateur est accessible via le coefficient d'absorption intégral, ce qui suit la formule décrit[31]

$$A = \int \epsilon_{\nu} d\nu \dots\dots\dots (II.5)$$

Ici ϵ_{ν} est le coefficient d'absorption molaire à la fréquence ν . Si l'absorption le coefficient d'une bande isolée qui ne chevauche pas d'autres est à déterminer, peut-elle, en tant qu'aire sous la bande d'absorption, être approchée comme le produit du coefficient d'extinction ϵ_{ν} et la demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ peuvent être estimés.

La force de l'oscillateur diminue à l'aide du coefficient d'absorption déterminer est calculée d'après l'équation suivante

$$f = \frac{4m_e c \epsilon_0}{N_A e^2} A \dots\dots\dots (II.6)$$

Avec : m_e = masse de l'électron, c = vitesse de la lumière, N_A = nombre de Loschmidt, ϵ_0 = constante de champ électrique cal et e = charge élémentaire.

Pour les transitions autorisées dans les molécules de colorant, la force de l'oscillateur est généralement de l'ordre de magnitude de 1. [32]

L'intensité d'un faisceau lumineux augmente selon la loi de Lambert-Beer sur son chemin à travers l'échantillon de façon exponentielle

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \dots\dots\dots (II.7)$$

Où A est l'absorbance, I_0 et I l'intensité avant et après passage dans l'échantillon, ϵ le coefficient d'extinction molaire, c la concentration de l'échantillon et d la transmission épaisseur de la couche. Le coefficient d'extinction est une mesure de l'absorption d'une substance à une longueur d'onde d'excitation spécifique. A l'aide de la loi Lambert-Beer, il peut être facilement calculé si trois restrictions sont respectées : Il ne s'applique qu'aux lumière chromatique, elle ne s'applique qu'aux solutions diluées ($c < 10^{-2}$ M) et suppose qu'il n'y a qu'une seule espèce absorbante dans la solution. [33]

Les valeurs théoriquement calculées entraînent un temps de transition d'environ 10^{-15} s pour l'absorption un rayonnement électromagnétique. Comme cette période est très courte, le Born L'approximation d'Oppenheimer peut être supposée. Il indique qu'un appareil électronique se produit si rapidement que les noyaux atomiques ne peuvent pas changer leur position peuvent réagir au sein de la molécule, car leur masse est plusieurs fois supérieure à celle des électrons. Puisque lors d'une excitation électronique la densité électronique à l'intérieur la moitié d'une molécule est décalée, la molécule est dans une après l'excitation position hors équilibre, de sorte que la charpente moléculaire commence à vibrer. Là si la structure du noyau ne change pas pendant l'absorption, on parle d'une transition verticale, car celle-ci se déroule verticalement dans le diagramme de potentiel (Figure 2.2 Condon [34]).

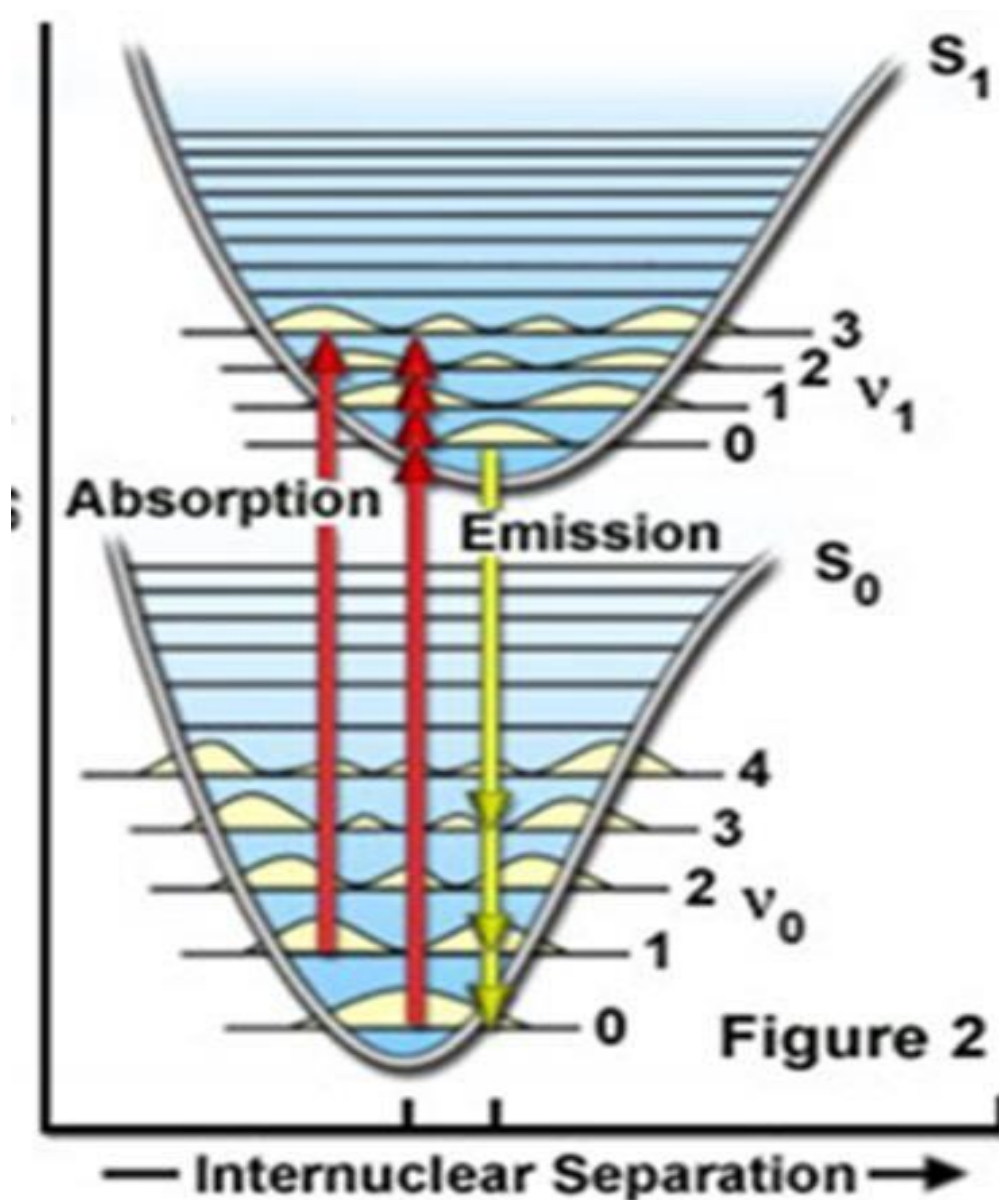


Figure II.2 : Le principe de Franck-Condon : mécanisme de la fluorescence.

Le principe de Franck-Condon stipule que l'électron de la zone de son plus haut La probabilité de rester dans la position d'équilibre de la structure centrale est excitée.

La transition vers une zone à forte probabilité d'être présente doit également se faire prend place. Cependant, étant donné que le diagramme de potentiel de l'état excité par rapport à celui de l'état fondamental est légèrement décalé, la transition ne peut se produire que dans des états vibratoires excités. Après cette transition, l'électron se détend en 10^{-12} s environ dans l'état vibratoire le plus bas du premier état excité électroniquement. De cela puis il y a une transition spontanée vers l'électronique excitée par les vibrations état fondamental avec émission d'un photon. En raison des relaxations vibratoires L'énergie est convertie en chaleur, [35] ce photon de fluorescence en a toujours une plus longue longueur d'onde que le photon initialement absorbé.

Les électrons qui sont dans des niveaux excités plus élevés (S_2 , S_3 , S_n) entrent dans retour rapide et sans rayonnement à l'état S_1 (règle de Kasha). Les électrons, qui sont dans des niveaux vibratoires plus élevés de l'état S_1 se détendent dans le sous-pico- deuxième gamme dans la distribution de Boltzmann des états vibrationnels de l'électronique état fondamental [35]. Ici, l'excès d'énergie des collisions avec atomes voisins dégradés.

A partir de l'état vibratoire de base, il existe maintenant diverses possibilités dans lesquelles retour à l'état S_0 : Soit en émettant un photon (fluorescence) soit par désactivation sans rayonnement (conversion interne). Une autre possibilité réside dans un passage à l'état triplet T_1 . A partir de cet état triplet peut maintenant aussi une désactivation radiative (phosphorescence) et non radiative a lieu. Tandis que le durée de vie de la fluorescence est de l'ordre de la nanoseconde, celle de la phosphorescence est importante a tendance à être plus long (10^{-3} - 100 s), puisque la transition de l'état triplet à l'état singulet est spin- est interdit et est donc beaucoup plus lent. Contrairement à la fluorescence, la phosphorescence ne s'observe que dans les solides, en solution la radiative désactivation sans poumons. La fluorescence ne se produit que lorsqu'un électron s'échappe de l'État vibratoire fondamental d'un état excité électroniquement S_1 vers un état supérieur Etat oscillatoire des transitions électroniques à l'état fondamental S_0 . Après le Kasha Re-gel cela se produit généralement à partir de l'état vibratoire fondamental du niveau S_1 dans le Niveau de base S_0 , car les processus de désactivation non radiatifs des états excités supérieurs courir nettement plus vite.

Comme déjà mentionné, l'excitation dans des niveaux de vibration plus élevés a lieu après la Principe Franck-Condon, sans aucune modification de la structure centrale. Si vous-même les

géométries de l'état fondamental et celles de l'état excité ne sont pas trop différents, les spectres d'absorption et d'émission d'une substance se comportent l'un comme image et image miroir. Cependant, le spectre d'émission est bathochrome, c'est à dire, il est décalé vers des longueurs d'onde plus longues (voir Figure II.4 Stokes Shift) [35].

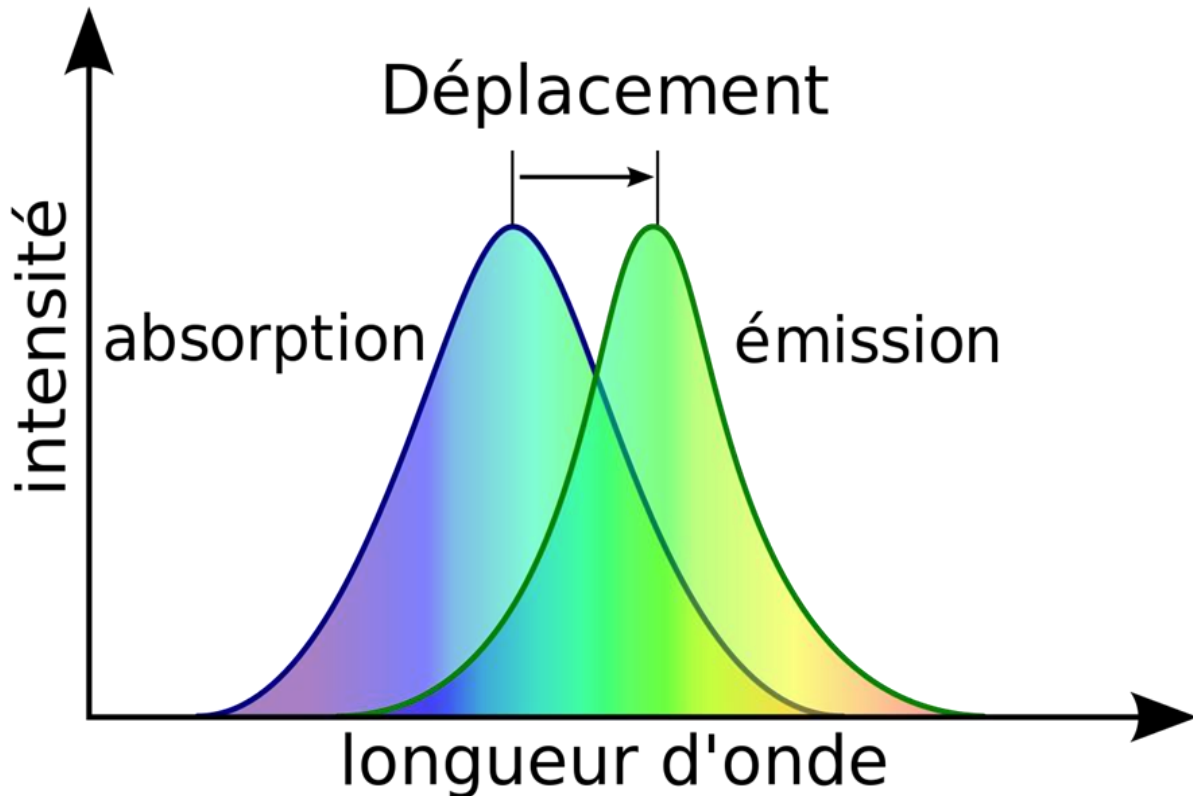


Figure II.3 : Décalage de Stokes. La lumière de fluorescence émise a une énergie inférieure à la lumière absorbée en raison de la relaxation vibratoire.

Ce décalage peut s'expliquer par la perte d'énergie due à la vibration Relaxation dans l'état S1 excité électroniquement.

L'apparition de la fluorescence est favorisée par les facteurs suivants :

1. Structure rigide de la molécule, de sorte qu'aucune désactivation sans rayonnement ne se reproduise peut.
2. Le faible couplage spin-orbite empêche le croisement inter système, donc dix colorants n'ont généralement pas d'atomes lourds.

3. Groupes fonctionnels avec de fortes propriétés de donneur ou d'accepteur d'électrons, puisque l'excitation de la molécule se fait principalement par transfert de charge.

II.2.3 Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence d'un colorant dépend de son taux d'émission et de la Nombre de transitions non radiatives du niveau de vibration le plus bas S1 au fondamental état S0 éteint. Étant donné que les relaxations vibratoires dans le niveau excité se situent généralement autour du Plus rapide d'un facteur 1000 que l'émission de fluorescence, c'est le cas de la plupart des Fluorophores de l'état vibratoire fondamental.

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer indique qu'une molécule n'émet qu'un photonde fluorescence de l'état excité à l'état fondamental électronique peut revenir, cependant, diverses voies de relaxation non radiatives se produisent également de sorte qu'un fluorophore absorbe généralement plus de photons qu'il n'en émet. Le plus haut la complexité structurelle des molécules de colorant devient, plus ces rayonnements sont fréquents.

Désactivations sans poumons. L'explication théorique de ces processus va trop loin systèmes complexes d'équations qui montrent la dépendance des fonctions d'onde électroniques sur doivent tenir compte des opérateurs différentiels du mouvement nucléaire. Cependant c'était Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de trouver une solution en raison de sa complexité.

Le rendement quantique de fluorescence Φ_{fl} donne le rapport de ceux émis par une molécule photons à ceux qu'il absorbe [36]

$$\Phi_{fl} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \dots \dots \dots (II.8)$$

Il peut également être calculé à l'aide des constantes de vitesse de tous les processus dedésactivation décrire :

$$\Phi_{fl} = \frac{k_f}{\sum k_i} \dots \dots \dots (II.9)$$

Avec k_f = vitesse constante de fluorescence et k_i = somme des vitesses constantes de vitesse desdésactivations non radiatives. Parce qu'une molécule n'a plus de photons peut dégager qu'il n'aabsorbé, le rendement quantique de fluorescence n'est jamais supérieur à un [36].

II.2.4 Durée de vie de la fluorescence

La durée de vie de fluorescence τ est définie comme le temps moyen que prend une molécule dans le l'état s'attarde avant de retomber à l'état fondamental. Alors que la fluorescence La durée de vie des fluorophores organiques est généralement inférieure à 10 ns fluorophores inorganiques tels que les points quantiques durées de vie jusqu'à la microseconde s'enrichir.

Étant donné que la durée de vie de la fluorescence n'est pas une mécanique quantique exacte problème, cela ne peut pas être mesuré directement, seulement d'un point de vue statistique L'évaluation des mesures d'ensemble est dérivée.

Le calcul d'une durée de vie théorique est basé sur l'équation suivante de la Constantes de vitesse de tous les processus de désactivation radiatifs et non radiatifs possible : [37]

$$r = \frac{1}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} \dots \dots \dots (II. 10)$$

En pratique, la durée de vie de la fluorescence peut être déterminée à partir de la courbe de décroissance de la fluorescence calculer. Puisque la définition précise stipule qu'au temps τ 1/e des molécules excitées sont de retour dans leur état électronique de base. Cela signifie que l'intensité de la fluorescence chute également dans le temps τ après une impulsion d'excitation à 1/e.

La durée de vie naturelle τ_n est définie comme la durée de vie qui ne peut être déterminée que par fluorescence dans L'absence de désactivation sans rayonnement se produit.

$$r_n = \frac{1}{k_f} \dots \dots \dots (II.11)$$

Le taux de relaxation radiative peut être approximé à partir du Strickler Calculez la relation de Berg [38] :

$$k_f = 2,88 \cdot 10^{-9} \nu_0^{-2} n^2 \frac{g_g}{g_e} \int \epsilon d\nu \dots \dots \dots (II.12)$$

Ici n est l'indice de réfraction du milieu, ν_0 le nombre d'onde du maximum d'absorption, ϵ le coefficient d'extinction et g_g et g_e sont la dégénérescence de l'état fondamental et l'état excité.

La durée de vie naturelle peut également être calculée à partir du rendement quantique de fluorescence appel :

$$r_n = \frac{r}{\Phi} \dots \dots \dots (II. 13)$$

Cependant, la durée de vie de fluorescence observée dans les expériences est toujours significativement plus courte, car, selon le fluorophore utilisé, la proportion de désactivations non radiatives est relative peut prendre de la hauteur.

Une autre façon de déterminer la durée de vie de fluorescence est par calcul via la diminution de la concentration des molécules de colorant excitées $[F_0^*]$ avec le temps :

$$\frac{d[F(t)^*]}{dt} = -(k_f k_{ic} k_{isc}) [F(t)^*] \dots \dots \dots (II. 14)$$

Ici, k_{ic} et k_{isc} sont les constantes de vitesse de la désactivation non radiative mécanismes, k_f la constante de vitesse de fluorescence.

Cette équation est calculée en tenant compte de la vitesse de tous les processus de désactivation intégré entre 0 et t, on obtient

$$[F(t)^*] = [F^*]^{-t/c} \dots \dots \dots (II.15)$$

Compte tenu du fait que l'intensité de fluorescence observée pour le temps t $F(t)$ est proportionnel à la concentration de molécules de colorant excitées $I(t)$, recevoir une connexion de genre :

$$I(t) = I_0 e^{-t/c} \dots \dots \dots (II.16)$$

Il s'ensuit que la durée de vie de fluorescence correspond au laps de temps pendant lequel l'intensité de fluorescence observable a diminué à 1/e de sa valeur initiale. Cependant, cette hypothèse n'est valable que s'il s'agit d'une désactivation unimoléculaire actes. En pratique, en revanche, cela ne se produit que comme un cas particulier, qui ne se produit presque qu'avec des molécules de colorant peuvent être observées. Normalement, les interactions entre les Molécule de colorant et les biomolécules auxquelles elles ont été couplées, ou modifications dans le champ proche local du colorant, par exemple une polarité ou une viscosité modifiée une courbe multi-exponentielle. Pour ajuster ces courbes de décroissance, la somme de plusieurs fonctions exponentielles peut être choisie : [38]

$$I(t) = \sum a_i e^{-t/\tau_i}; \sum a_i = 1 \dots \dots \dots (II.17)$$

Où a_i est l'amplitude de la composante i et τ_i est la durée de vie de fluorescence correspondante représente. Cependant, les durées de vie multi exponentielles déterminées selon cette équation n'ont pas à ont toujours nécessairement une vraie déclaration physique, ils sont plutôt le résultat meilleur ajustement mathématique possible à la fluorescence obtenue expérimentalement

déchets. En supposant que toutes les durées de vie ont été capturées, est $\sum A_i \cdot r_i$ proportionnel à l'intensité de fluorescence.

II.2.5 Interactions moléculaires et leur influence sur la fluorescence

Pendant le temps de séjour τ , pendant lequel la molécule de colorant est en moyenne dans l'état excité S_1 peut interagir avec proximité spatiale molécules d'extinction localisées (appelées quencher) à une réduction significative de la fluorescence se traduit par une intensité de fluorescence. En plus de la proximité immédiate de la teinture et de la trempe les quenchers peuvent également être utilisés pour éteindre l'intensité de fluorescence à l'aide d'un système conducteur d'énergie prend place. Les processus de suppression sont déclenchés par des protons, des électrons ou de l'énergie transmission, impliquant le plus souvent une combinaison de ces différents mécanismes. Coups de pied. [39]

Le transfert d'énergie s'effectue via un mécanisme dipôle-dipôle dans lequel l'excitation l'énergie est transférée de la molécule de colorant à un extincteur approprié sans rayonnement.

Pour que le transfert d'énergie fonctionne, le spectre de fluorescence de la molécule de colorant doit chevaucher le spectre d'absorption de la molécule d'extinction [40].

Le transfert d'électrons photoinduit est basé sur des réactions redox qui se produisent à l'état excité peut être rendu possible en modifiant les potentiels de tension. Ce n'est ni un choc le contact entre le fluorophore et la molécule d'extinction est nécessaire, ni l'énergie réaction mixte échangée. La vitesse de réaction est uniquement déterminée par les potentiels redox, la distance et la position des réactifs les uns par rapport aux autres sont déterminés.

La formation d'exciplexe ("complexe excité") est un cas particulier de transfert d'électrons. Dans l'état excité est obtenu en transférant un électron du fluorophore et de la molécule d'extinction. Composé moléculaire formé qui n'est stable que dans l'état excité et après la libération de l'énergie diminue à nouveau. Si des protons acides ou des groupes basiques sont présents dans le fluorophore, il est possible probabilité d'un transfert de proton. La force motrice de cette réaction acido-basique est changements drastiques des valeurs de pK_a et pK_b du fluorophore lors de l'excitation à l'état singulet S_1 .

II.2.5.1 La fluorescence statique et dynamique

La durée de vie et l'intensité de la fluorescence peuvent être réduites en présence d'une molécule d'extinction d'un colorant peut être considérablement influencé. Sur la base du statut électronique du Fluorophore, une distinction est faite entre trempe dynamique et statique.

La condition de base pour l'apparition d'une suppression dynamique est la formation d'un court-complexe vivant entre le fluorophore à l'état excité et un extincteur. L'étape de transfert d'énergie proprement dite s'effectue ensuite via l'un des éléments mentionnés ci-dessus.

Après le transfert d'énergie, les deux molécules retournent à leur état fondamental, avec le résultat que, en plus d'une réduction de l'intensité de fluorescence, il y a aussi un (clair) changement de durée de vie de fluorescence se produit.

Une adaptation théorique à un tel comportement est fournie par l'équation de Stern-Volmer pour suppressions dynamiques [41]

$$\frac{I_0}{I} = \frac{c_0}{c} = 1 + k_Q \cdot \tau_0 \cdot Q = 1 + K_D [Q] \dots \dots \dots (II.18)$$

Avec I_0/I : intensité de fluorescence en absence/présence de molécules quencher [Q] : concentration des molécules d'extinction k_Q : coefficient de vitesse bimoléculaire d'extinction τ_0 (τ): Durée de vie du fluorophore en l'absence (présence) de molécules d'extinction.

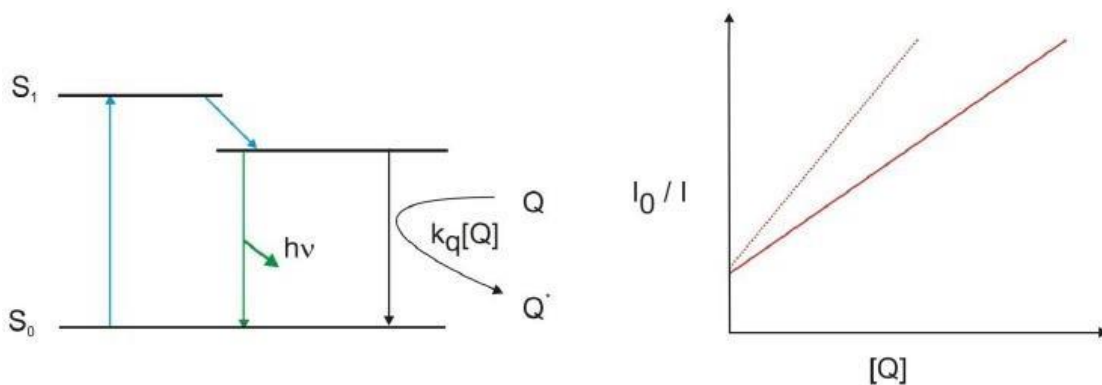


Figure II.4 : Schéma réactionnel de l'extinction dynamique de la fluorescence (à gauche) et schématique représentation d'un diagramme de Stern-Volmer correspondant la ligne pointillée indique que comportement à des températures plus élevées.

D'après le diagramme de Stern-Volmer obtenu à partir de données expérimentales (côté droit Figure II.4) peut être calculé directement en adaptant linéairement les cinq à dix premières valeurs mesurées la constante de Stern-Volmer $k_q(Q)$ peut être obtenue, qui est une mesure

directe de la force du représente l'extinction de la fluorescence. En cas de suppression purement dynamique, l'allure de la courbe pour le rapport des durées de vie τ_0/τ correspond exactement à l'allure pour les intensités de fluorescence I_0/I . L'expérience sera-t-elle répétée à d'autres températures. Holt, il s'avère que l'extinction dynamique de la fluorescence dépend de la température. À des températures plus élevées, toutes les particules en solution ont un poids moléculaire brownien plus élevé mouvement claire et probabilité de collisions entre les molécules d'extinction et les colorants à l'état excité augmentent, conduisant à un taux d'extinction plus élevé et conduit ainsi à une constante de Stern-Volmer dynamique plus grande.

Contrairement à la suppression dynamique, la suppression statique nécessite que le colorant et la molécule d'extinction déjà à l'état fondamental ne le font pas ou seulement complexe très faiblement fluorescent. Cela ne provoque qu'une diminution l'intensité de la fluorescence, mais pas un raccourcissement de la durée de vie de la fluorescence, de sorte qu'il est relativement facile de faire la distinction entre les deux peut distinguer les mécanismes.

La constante statique de Stern-Volmer [42] peut également être déterminée relativement facilement expérimentalement devenir. Pour ce faire, le coefficient F_0/F est tracé en fonction de la concentration de l'agent extincteur sur. En règle générale, il existe une relation linéaire entre les deux variables, de sorte que la constante de trempé peut être lue comme la pente de ladroite (Fig. II.5).

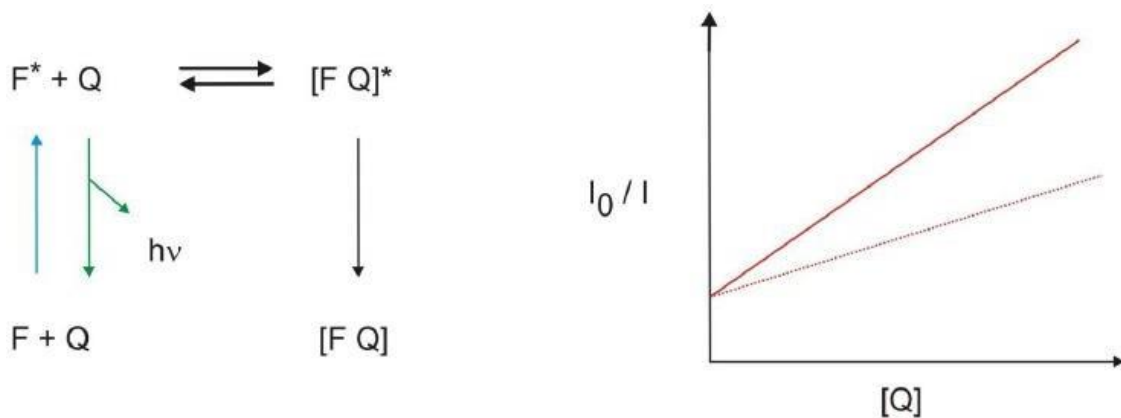


Figure II.5 : Représentation schématique du mécanisme de suppression statique (à gauche) .

Diagramme de Volmer avec comportement à température élevée indiqué (ligne pointillée). La concentration du complexe des deux molécules peut être déterminée à l'aide de la masse facile à déterminer

$$k_s = \frac{[F-Q]}{[F][Q]} \dots\dots\dots (II.19)$$

Si la fluorescence du colorant complexé est négligée, le résultat est Intensité de fluorescence en bonne approximation uniquement due au chromophore non complexé.

La substitution de cette équation donne alors la même équation de Stern-Volmer que pour l'extinction dynamique de la fluorescence.

$$[F]_0 = [F] + [F - Q] \dots \dots \dots (II. 20)$$

$$k_s = \frac{[F_0] - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F]_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \dots \dots \dots (II. 21)$$

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S [Q] \dots \dots \dots (II.22)$$

Contrairement à la trempe dynamique, dont la résistance augmente avec l'augmentation des températures diminue, la trempe dynamique chute fortement, car à des températures plus élevées, l'équilibre entre le complexe non fluorescent et les "composants individuels" Le colorant et l'extincteur se sont déplacés du côté des réactifs en raison de l'entropie plus élevée

Ainsi, il y a deux options disponibles, entre la solution statique et dynamique décider. En plus du changement de la durée de vie de la fluorescence, qui ne peut s'expliquer par la présence d'une suppression dynamique, une déclaration sur la cause de l'extinction de la fluorescence également par des mesures à différentes températures les tarifs sont respectés.

En pratique, cependant, il est relativement courant qu'un fluorophore soit à la fois dynamique et statique est supprimé. Cela peut également être vu dans le diagramme de Stern-Volmer résultant des concentrations de molécules d'extinction plus élevées à partir de sa progression initialement linéaire vers le haut se détache

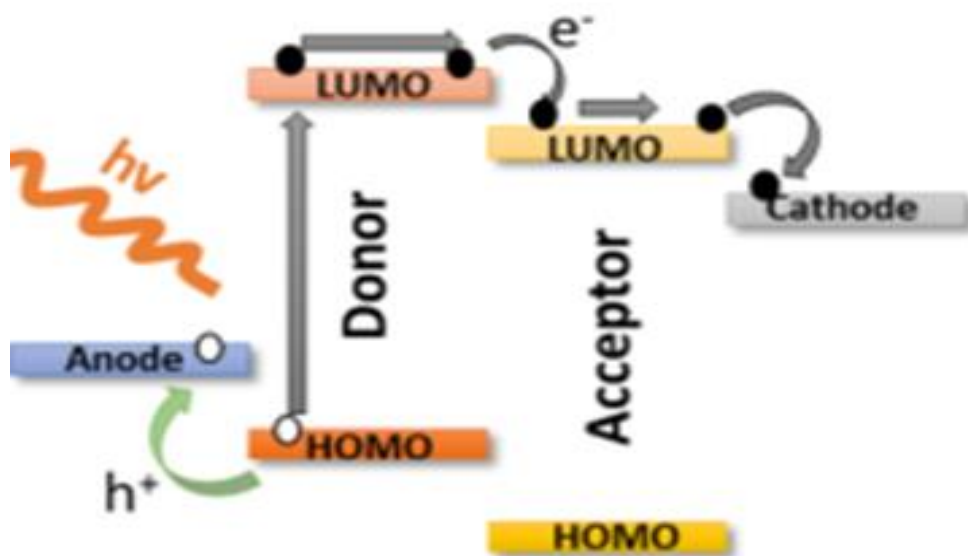


Figure II.6 : Déroulement d'un tracé de Stern-Volmer avec solution combinée dynamique et statique [43]

Dans ce cas, une équation de Stern-Volmer modifiée s'applique qui, en ce qui concerne le quencher le centrage [Q] est du second ordre.

$$\frac{I_0}{I} = (1 + k_Q \cdot r_0 \cdot [Q]) \cdot (1 + K_S \cdot [Q]) = \frac{c_0}{c} \cdot (1 + K_S \cdot [Q]) \dots\dots\dots (II.23)$$

II.2.5.2 Transfert d'électrons photoinduit

En raison de l'absorption de la lumière et du changement résultant de l'électron distribution de densité, les propriétés redox des molécules de colorant changent.

Lors de l'absorption, un électron quitte l'HOMO (le plus haut niveau d'occupation moléculaire organique) dans la LUMO (Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse). Dans l'HOMO il y a donc un Trou d'électron, alors que dans le LUMO il y a maintenant un électron qui est autour de l'énergie la transition E_{0,0} est plus riche. Par conséquent, une molécule excitée peut se déplacer autour de cette énergie être plus facilement oxydé ou réduit. Cette énergie de transition correspond à celle Passage de l'état S₀ à l'état S₁, c'est-à-dire de la vibration la plus faible conditions v₀=0 et v₁=0. Cette quantité d'énergie peut être calculée à partir des valeurs moyennes dès les bandes d'absorption et d'émission peuvent être calculées [44]. La figure 2.6 ci-dessous explique les réactions possibles d'oxydation et de réduction dans l'état fondamental électronique S₀ et le premier état excité S₁.

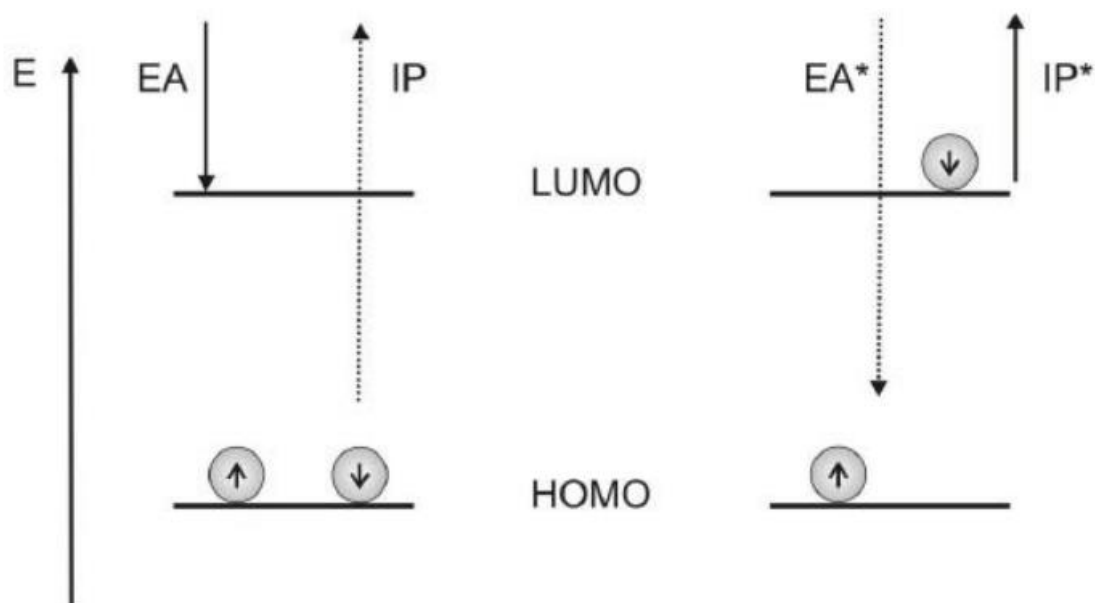


Figure II.7 : Aperçu des possibilités d'oxydation et de réduction d'une molécule à l'état fondamental S₀ et à l'état excité S₁.

Lorsqu'un électron est retiré d'une orbitale moléculaire, l'énergie d'ionisation doit être appliquée. Cette énergie dépend de la situation énergétique de l'électron dans sa molécule ; si l'électron provient d'une orbitale moléculaire de liaison, dans ce cas le HOMO, cette quantité d'énergie est plus grande que si un électron est retiré d'une orbitale moléculaire non liante, ici le LUMO. Puis l'ionisation l'énergie est inférieure de la quantité déjà absorbée par l'absorption d'un photon a été pris. [45] L'énergie libérée lors de l'acquisition d'un électron supplémentaire est appelée affinité électronique (EA). Dans l'état fondamental de la molécule, un élément supplémentaire d'électron est ajouté uniquement dans une orbitale moléculaire non liée, la LUMO. Parce qu'en conséquence l'ordre des liaisons de la molécule et donc sa stabilité diminue, l'énergie Le gain d'énergie qui en résulte est très faible à l'état de base. Dans l'état excité, cependant, un électron supplémentaire peut être ajouté à l'HOMO, modifiant ainsi l'ordre des liaisons et la stabilité de la molécule augmentent. Par conséquent, l'affinité électronique est moléculaires excitées ont augmenté de façon spectaculaire.

Selon sa configuration électronique, une molécule de colorant peut être oxydée par un accepteur d'électrons ou réduite par un donneur d'électrons. Tels processus redox sont également probables à l'état excité, puisque les deux oxydations ainsi que les réductions par la quantité d'énergie de la transition entre les deux conditions sont facilitées.

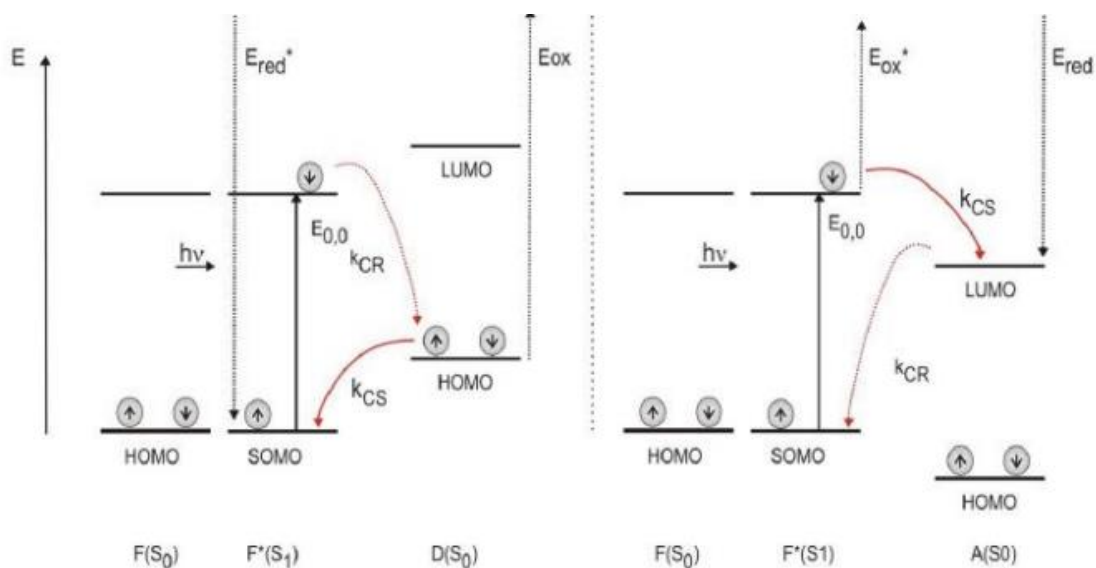


Figure II.8 : Schéma énergétique simplifié pour le transfert d'électrons photoinduit entre un fluorophore excité F* et un donneur D ou accepteur A.

Il existe deux processus de réaction possibles pour le transfert d'électrons. Il peut être utilisé intramoléculaire (traversant la liaison) ou intermoléculaire (traversant l'espace). En pratique c'est le transfert d'électrons dans l'espace est beaucoup plus courant.

Le fait qu'une réaction de transfert d'électrons se produise dépend de l'enthalpie de réaction standard ΔG° loin. Pour un transfert d'électrons bimoléculaire, cela se calcule comme suit :

$$\Delta G^\circ = IP_D - EA_A \dots\dots\dots (II.24)$$

Ici IP_D est l'énergie d'ionisation du donneur d'électrons et EA_A est l'affinité électronique de l'accepteur.

Étant donné que l'énergie d'ionisation et l'électron changer l'affinité s'applique alors

$$IP_{D^*} = IP_D - \Delta E_{0,0} \quad \text{Et} \quad EA_{A^*} = EA_A - \Delta E_{0,0} \dots\dots\dots (II.25)$$

Il en résulte l'enthalpie de réaction standard du transfert d'électrons

$$\Delta G^\circ = IP_D - EA_A - \Delta E_{0,0}$$

Les quantités d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique introduites ci-dessus

Cependant, ne s'applique pas aux solides ou aux solutions de ceux-ci, car ils ne sont que pour la phase gazeuse est définie. Pour les solutions intéressantes de solides, ils doivent par les paramètres électrochimiques du potentiel d'oxydation et de réduction (E_{ox} et E_{red}) à remplacer. Un autre départ de la phase gazeuse sont les attractifs existants Interactions entre les anions radicaux formés au cours de la réaction et cations. Un terme de Coulomb ΔG°_{Coul} est donc introduit comme facteur de correction, qui Interactions observées.

$$\Delta G^{\circ}_{Coul} = -\frac{e^2}{\epsilon_s R_c} \dots \dots \dots (II.26)$$

Avec ϵ_s , la constante diélectrique statique du solvant et R_c , la distance entre le centre des ions radicaux.

Selon l'équation de Rehm-Weller [46], la norme enthalpie de réaction.

$$\Delta G^{\circ} = E_{0x} - E_{Red} - \Delta E_{0,0} + \Delta G^{\circ}_{Coul} \dots \dots \dots (II.27)$$

Cependant, l'équation de Rehm-Weller n'est valable sous cette forme que si la réaction est effectuée dans le même solvant dans lequel les potentiels redox de la réaction ont été mesurés. Si la réaction est effectuée dans un autre solvant, il faut aussi tenir compte de l'enthalpie de solvation ΔG°_{sol} du couple d'ions radicaux devenir. À l'aide de l'équation de Born, cela peut être calculé à partir de l'ion radical effectif cation et anion [47].

Même si le phénomène de fluorescence semble être quasi instantané, avec l'instrumentation actuelle le délai relativement long entre l'absorption d'un photon et l'émission d'un second photon par un fluorophore ouvre la porte à un nombre considérable d'investigations utilisant cette méthode remarquable. La palette des techniques de fluorescence comprend des changements observables dans les spectres d'absorption et d'émission, le rendement quantique, les durées de vie, la trempe, la photo blanchiment, l'anisotropie, le transfert d'énergie, les effets des solvants, la diffusion, la formation de complexes et une multitude de variables environnementales. Tous ces facteurs peuvent être facilement évalués au moyen d'interprétations à l'état stable ou à résolution temporelle des propriétés spectrales des fluorophores intrinsèques et extrinsèques.

Couplée au microscope optique, la fluorescence permet aux chercheurs d'étudier une grande variété de phénomènes dans la biologie cellulaire. Avant tout, l'analyse de la distribution intracellulaire de macromolécules spécifiques dans des assemblages sous cellulaires, tels que

le noyau, les membranes, les filaments cytosquelettiques, les mitochondries, l'appareil de Golgi et le réticulum endoplasmique. En plus des observations à l'état d'équilibre de l'anatomie cellulaire, la fluorescence est également utile pour sonder la dynamique intracellulaire et les interactions entre diverses macromolécules, y compris la diffusion, les constantes de liaison, les taux de réaction [48] et une variété de mécanismes de réaction, dans les mesures résolues en temps. D'autres processus importants sont aussi des cibles d'investigation utilisant le niveau élevé de spécificité et de résolution spatiale disponible avec la microscopie à fluorescence. Par exemple, des sondes fluorescentes ont été utilisées pour surveiller le pH intracellulaire et la concentration localisée d'ions importants. De même, d'importantes fonctions cellulaires telles que l'endocytose, l'exocytose, la transduction du signal et la génération de potentiels transmembranaires ont été étudiées par microscopie à fluorescence. En examinant le grand nombre d'applications qui bénéficient de l'analyse de fluorescence, il est évident pourquoi l'utilité significative de la microscopie à fluorescence a conduit cette technique à la pointe de la recherche biomédicale.

Chapitre III

Les Semi-conducteurs et leurs applications

Introduction**III.1 Cellules photovoltaïques organiques**

De nombreux organismes vivants utilisent l'énergie du soleil selon le mécanisme :

La lumière est absorbée par un ensemble de chromophores dans les centres réactionnels de la photosynthèse pour être convertie en énergie d'excitation électronique, qui à travers du transfert d'électrons multi-étages photo induit entre donneurs et accepteurs initie une séquence de transitions électroniques trône, conduisant finalement à la séparation des charges à travers la photo-membrane synthétique. Un système artificiel fonctionnant sur les mêmes principes que peut être créé à partir de molécules organiques qui ont les propriétés d'électron- donneurs et accepteurs, en les alignant dans un certain ordre d'importance. L'étude de ces principes et une compréhension approfondie de la photo physique conduit à la création de structures photo réactives artificielles (prototypes de dispositifs photovoltaïques) utilisables nous sommes dans divers domaines de la nanotechnologie, y compris la création de panneaux solaires et divers détecteurs. La dernière déclaration peut être illustré par des exemples du développement rapide des appareils voltaïques [51].

Un autre domaine d'application important basé sur l'apparition de réponse dans les nanostructures moléculaires suite au transfert d'électrons, est la création de capteurs chimiques et biochimiques dans lesquels le transfert d'électron est induit ou modifié à la suite d'une réaction chimique d'actions [52].

Intérêt croissant pour l'utilisation de films organiques minces pour la création de nouveaux types de dispositifs photovoltaïques est due à la fois la perspective de créer des analogues artificiels de la photosynthèse naturelle les systèmes organiques à base de matériaux organiques et hybrides, et un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux inorganiques. De tels avantages, tout d'abord, peuvent être attribués à une variété de façons la synthèse chimique des matériaux, et la possibilité de fabrication peu coûteuse cellules solaires sur les surfaces de substrats légers et flexibles [53]. Sur remplacement des matériaux inorganiques traditionnels pour le photovoltaïque les mousses sont organiques, en particulier dans les zones où la combinaison de faible coût, la grande zone de couverture et la flexibilité sont importants, mais des vitesses de commutation faibles sont acceptables. Par exemple, en fabrication LED, écrans, matrices de conversion d'image dans les caméras les matériaux semi-conducteurs organiques ont fermement pris leurs positions.

Bien que l'étude du photovoltaïque organique remonte à plus de 50 ans, l'intérêt pour ce domaine se développe progressivement avec le besoin d'industries dans la production de cellules solaires à faible coût. Pour l'instant dispositifs à base de matériaux organiques, qui sont selon le principe actions "inverses" par rapport aux cellules solaires – organiques diodes électroluminescentes du ciel - ont déjà fermement gagné une place dans le monde marché, et les développements dans ce domaine se poursuivent. Par exemple, une entreprise Philips travaille sur des diodes électroluminescentes organiques flexibles. Spécialiste cent de l'entreprise ont réussi à plier le verre de 30 degrés et en même temps à ne pas perdre sortie de la lumière. Dans les cinq prochaines années, des diodes organiques à base de la base du plastique, puis il sera possible de leur donner absolument n'importe quelles formes [54]. Les LED modernes peuvent supporter un flux de courant élevé. Une densité de plus de 10 000 heures, ce qui indique que la question devient la capacité des cellules photovoltaïques organiques ne sera pas entravée leur commercialisation. Parallèlement, Panasonic et Fujifilm travaillent sur une nouvelle matrice basée sur la couche organique du convertisseur photovoltaïque qui, en termes de ses propriétés électriques et de composition s'avère meilleur et plus efficace que le silicium traditionnel [55].

Bien qu'en général la flexibilité ne soit pas une propriété nécessaire pour couches dans les dispositifs photovoltaïques, cependant, les avantages de la flexibilité des éléments peuvent apparaître dans deux cas. D'abord pour la fabrication des éléments flexibles qui peuvent utiliser un processus de laminage à grand traitement, réduisant ainsi le coût du photovoltaïque organique modules. Deuxièmement, l'utilisation d'éléments flexibles minimise le coût du système (toutes les parties du système, à l'exception de la cellule solaire) grâce à l'utilisation de substrats légers qui peuvent être facilement sûr de nombreuses surfaces. Actuellement, le rendement de conversion d'énergie lumineuse par des cellules photovoltaïques organiques (5 -7%) inférieur à l'efficacité des dispositifs inorganiques, cependant, la limite pour les matières organiques n'a pas encore été atteint. Le problème de l'augmentation de l'efficacité quantique les structures photovoltaïques organiques est une priorité pour leur fabrication commerciale.

Ainsi, le développement de méthodes pour améliorer l'efficacité La qualité des dispositifs organiques est actuellement un problème d'actualité maison de campagne d'intérêt partout dans le monde.

III.1.1. Schéma de transfert de charge photoinduit

La modélisation des centres de photo réaction naturels est considérée comme l'une des tâches les plus importantes de la science moderne, puisque les réactions de transfert d'électrons déterminent les propriétés fonctionnelles de nombreux produits biologiques, chimiques et physique [56]. Etude et contrôle des réactions de transfert d'électron dans les systèmes moléculaires est l'un des plus tâches en cours.

Les semi-conducteurs organiques ont un discret spectre d'énergie pour les électrons, qui est essentiellement un orbitales. La bande interdite dans les conducteurs moléculaires est déterminée la différence entre les énergies des électrons au plus haut niveau moléculaire occupé orbitales (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO).

La valeur de la constante diélectrique des semi-conducteurs inorganiques de l'ordre de $\epsilon \sim 12$, et pour la majorité des semi-conducteurs $\epsilon = 3,5 - 5,5$. Valeur inférieure de la constante diélectrique conduit à une valeur plus élevée de l'énergie de liaison entre le trou et l'électron, qui a une grande influence sur les propriétés électriques [57], pour la molécule de grande semi-conductrice. Sous l'action de la lumière dans les semi-conducteurs organiques un exciton se forme - une quasi-particule électriquement neutre, qui est une paire électron-trou liée, puisque la fonction d'onde l'ion de l'électron est localisée par le potentiel de Coulomb de l'électron chargé positivement particule femelle. L'énergie de liaison des excitons est généralement de 0,1 à 0,5 eV [58].

En absence de mécanisme de dissociation des excitons en porteurs libres, lignes, la durée de vie typique de l'exciton est de 100 ps à 1 ns, après ce qui provoque sa désintégration non radiative. Pour la dissociation d'un exciton en les porteurs de charge gratuits nécessitent de l'énergie supplémentaire, car l'électron et le trou doivent surmonter le potentiel de Coulomb. Une dissociation efficace des excitons peut se produire à la limite section de deux semi-conducteurs organiques avec la différence correspondante énergie des orbitales moléculaires.

Transfert photo induit dans les cellules photovoltaïques organiques se compose de 5 étapes principales [59]

- 1) La photo excitation du matériau absorbant conduit à la transition électron de l'état fondamental correspondant à l'HOMO à l'excitation.

2) Sous l'action d'un champ électrostatique créé par la différence de la sortie de l'anode et de la cathode, les excitons migrent vers l'interface jusqu'à l'accepteur. Dans ce cas, les excitons se forment à une distance de longueur diffusion, dans les films organiques, elle est généralement de l'ordre de 10 nm, de l'interface donneur-accepteur peut l'atteindre avant qu'ils ne se séparent.

3) Si la différence dans les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur plus de matériaux que l'énergie de liaison de l'exciton, à l'interface jusqu'à les excitons ni/accepteurs se dissocient en porteurs de charge libres – électron trône et trou. L'électron passe à l'accepteur LUMO, tandis que le trou reste dans la zone de matériel donneur.

4) Les porteurs de charge libres formés diffusent vers le marché à travers des matériaux appropriés.

5) Les charges atteignent les électrodes et s'y accumulent. Si la connexion enfilez l'anode et la cathode avec un conducteur, le courant qui traversera.

A chaque étape du processus de transfert de charge photoinduit, il y a Certains phénomènes peuvent affecter l'efficacité de l'ensemble le processus dans son ensemble. Par exemple, seule une partie limitée des photons atteignant cellules, génère des porteurs de charge "utiles".

Ainsi, l'optimisation de chaque étape est fondamentale défi d'obtenir le maximum d'énergie possible lorsque l'aide de cet appareil. L'optimisation comprend le développement et l'amélioration des approches de la création de matériaux et de la structure des dispositifs.

III.1.2. Schéma d'une cellule photovoltaïque

Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque organique pré- mettre sur la Fig.3.1. En règle générale, l'élément actif d'une batterie solaire est constitué d'un substrat transparent dans le domaine optique, recouvert d'une couche conductrice une couche transparente dans le domaine optique (par exemple, oxyde d'indium- étain, ITO). Un poly- conducteur supplémentaire couche dimensionnelle pour améliorer le contact entre la couche organique active et une anode inorganique. L'élément fonctionnel de la cellule est le couche active constituée de semi-conducteurs organiques de type p, ou un donneur d'électrons et un type n, ou accepteur. La couche photo active est appliquée l'électrode supérieure est la cathode. Les matériaux de chaque couche, sa structure, ses caractéristiques Les caractéristiques de l'interface matérielle affectent l'efficacité le travail de l'ensemble de l'élément dans son ensemble [60]. Également dans la cellule peut être entré jusqu'à- Couche supplémentaire pour le transport de trous ou d'électrons.

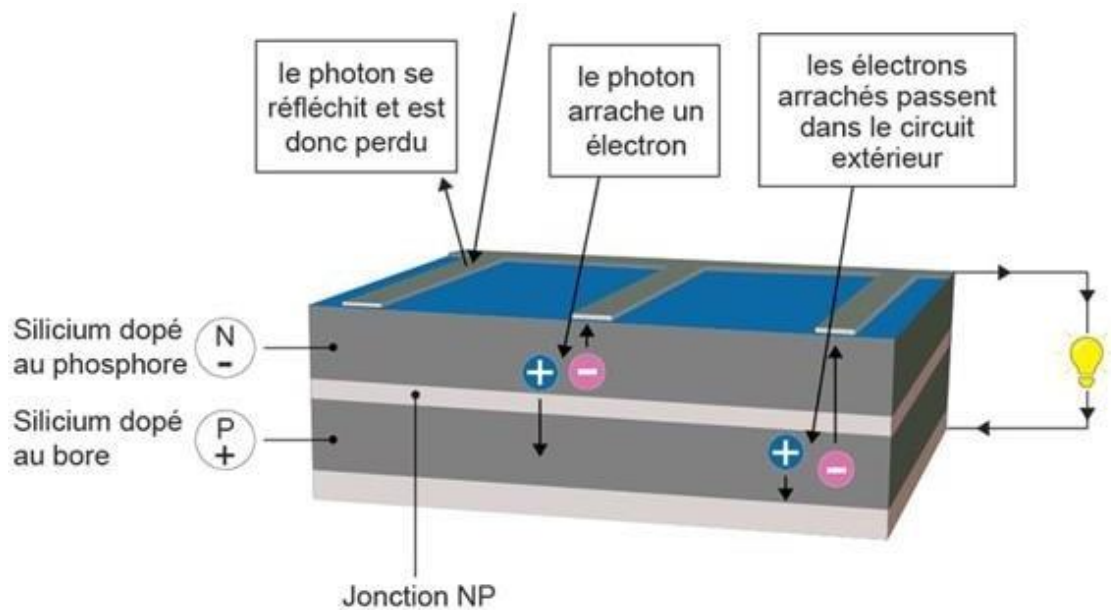


Figure III.1 Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque.

La couche active peut être présentée comme un système en couches avec par conséquent appliqué d'une manière ou d'une autre par des couches de donneur et accepteur-matériau récepteur et hétérojonction en vrac, qui se caractérise par mélange ternaire de molécules de deux types [61].

III.2.2. Efficacité des cellules photovoltaïques

L'efficacité d'une cellule solaire peut être estimée comme quantique sortie (le rapport du nombre de paires électron/trou qui ont atteint l'électro- au nombre de photons absorbés (rendement quantique interne), ou au nombre de photons qui sont tombés sur la surface de la cellule solaire. Tonalités (efficacité quantique externe). Une mesure plus universelle de l'effet activité des cellules solaires - efficacité de conversion d'énergie, qui est calculé comme le rapport de la puissance électrique totale reçue l'énergie à l'énergie totale du rayonnement solaire incident. Habituellement le rayonnement nocturne est considéré comme intégré sur tout le spectre, atteignant l'épaisseur de la Terre à travers [62] une épaisseur égale à 1,5 de l'épaisseur de l'atmosphère et est environ 1kW/m^2

Le courant de court-circuit dépend du spectre d'absorption, de l'efficacité quantique de la séparation des charges. Plus la zone sous la dépendance de l'efficacité quantique externe sur la longueur d'onde par rayonnant, plus la valeur du courant de court-circuit est élevée pour une cellule photovoltaïque.

Le facteur de remplissage f est une mesure de l'idéalité du HAC d'une cellule solaire. Il est déterminé par deux paramètres - série et parallèle résistance des éléments. Idéalement, la résistance parallèle doit être infiniment grand et séquentiel tendre vers zéro.

Le principal paramètre affectant le facteur de remplissage est la structure caractéristiques des couches d'une cellule photovoltaïque l'épaisseur de l'actif couche, la structure du contact entre la couche active et les électrodes, la position relative du matériel donneur et accepteur.

Les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur peuvent être modifiés en fonction de moyende synthèse directionnelle, qui vous permet de contrôler la largeur de la zone chiot. Faire correspondre ces niveaux d'énergie (et les niveaux de Fermi électrodes) est nécessaire pour créer une cellule photovoltaïque. Pour la dissociation des excitons (séparation des charges) s'est produite, un contrôle est nécessaire une force qui dépasse l'attraction de Coulomb entre untrou et un trône. Pour ce faire, la différence entre les énergies de LUMO et d'HOMO du donneur et de l'accepteur doit être d'au moins 0,3 - 0,5 eV pour réduire la probabilité du processus recombinaison des charges.

Un problème clé sur la voie de la création de photographies commercialement viables est dispositifs voltaïques à base de semi-conducteurs organiques est augmentant leur efficacité [63]. Algorithme pour résoudre ce problème comprend à la fois la synthèse de matériaux avec des performances améliorées et optimales propriétés électroniques, prometteuses comme donneurs et accepteurs et le contrôle de la structure de la couche active créée.

III.2.3 Modèle de liaison des solides métalliques.

Normalement, tous les électrons libres du cristal résident, chaque atome en contrôle un contribuent à cela, dans la bande de valence à basse d'énergie, qui est la liaison entre les atomes individuels en plus de la bande de valence, les métaux ont également la conduction énergétiquement plus élevée bande dans laquelle les électrons individuels peuvent être excités photo chimiquement ou thermiquement.

Dans les isolateurs, l'écart d'énergie entre les deux bandes est si grand qu'ils ne peuvent pas peut être surmontée, tandis que dans les échelles, la bande de valence avec Les bandes de conduction se chevauchent et donc (presque) aucune énergie n'est nécessaire pour une transition.

Il y a un trou d'énergie dans les semi-conducteurs plutôt rares, mais c'est tout suffisamment faible pour permettre le transfert d'un seul électron.

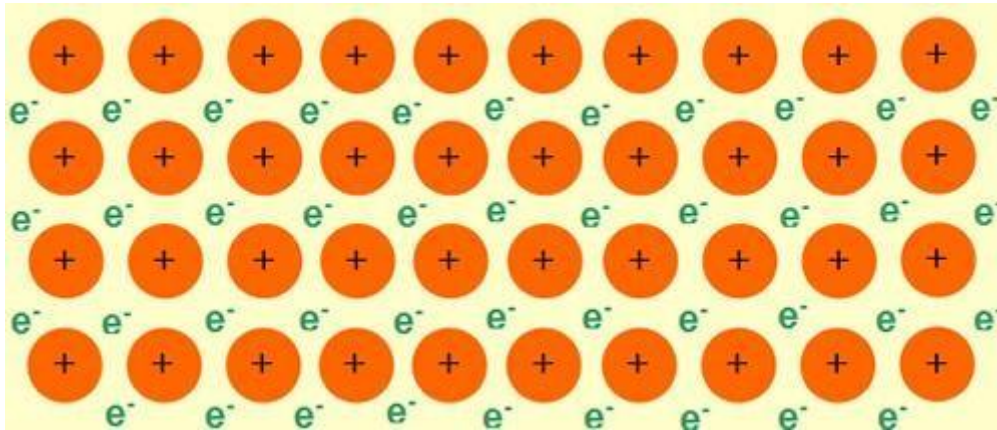


Figure III.2 : Représentation schématique du modèle de liaison des solides métalliques.

Ce sont les points quantiques sont de très petits solides constitués seulement quelques milliers d'atomes. Cependant, le concept de la liaison métallique peut être utilisé pour les décrire.

Par absorption de lumière, un électron lié au séléniure est transféré à l'un des atomes de cadmium transfert. En conséquence, une paire électron-trou est formée à l'intérieur du noyau semi-conducteur.

Pour la compréhension théorique de cette paire électron-trou on peut se référer aux mêmes principes Pien, avec lequel l'atome d'hydrogène, également une interaction entre une charge positive et une charge négative. Donc s'applique également la distance préférée pour une telle paire électron-trou (exciton) de l'hydrogène atomiquement connu sous le nom de rayon de Bohr.

Cependant, étant donné que les noyaux semi-conducteurs des points quantiques dans leur ensemble sont plus petits que les noyaux correspondants les rayons de Bohr pour les matériaux utilisés, les paires électron-trou sont obligés de maintenir une distance les uns aux autres nettement inférieure à ce qui est réellement nécessaire. À côté de la L'énergie nécessaire pour initier l'excitation est ainsi stockée dans un Quantum Dot une quantité d'énergie encore plus grande est nécessaire pour briser les paires électron-trou jusqu'au bas forcer la distance. Plus un point quantique est petit, plus la différence avec le rayon de Bohr souhaité et plus l'énergie nécessaire à l'excitation est élevée doit être vengé.

En d'autres termes, plus le point quantique est petit, plus la lumière de longueur d'onde courte doit être utilisée pour l'excitation sont utilisées, et la lumière qui est émis lors du retour à l'état fondamental. La conséquence en est que la lumière n'importe quelle longueur d'onde peut être utilisée pour l'excitation tant qu'elle est énergétique comme écart énergétique. Cela permet,

grâce à des changements mineurs dans le noyau taille pour définir assez précisément les longueurs d'onde d'émission souhaitées.

De plus, étant donné que différents matériaux semi-conducteurs ont des rayons de Bohr différents, le réalisable peut être atteint en variant légèrement le matériau utilisé, développer également la plage spectrale. Les points Quantum actuellement disponibles dans le commerce sont travaillés avec trois matériaux différents. Le sulfure de cadmium est utilisé pour la zone du Moyen UV utilisé jusqu'à environ 500 nm, la plage jusqu'à environ 650 nm est protégée par du séléniure de cadmium et jusqu'à environ 900 nm de tellure de cadmium peuvent être utilisés. Comme déjà mentionné les points quantiques peuvent être excités avec de la lumière de n'importe quelle longueur d'onde. Tant qu'il y a le minimum d'énergie nécessaire pour surmonter l'écart d'énergie entre possède un ressort et un ruban conducteur. Cette énergie minimale correspond globalement à l'Énergie du maximum d'émission. Plus l'énergie du photon absorbé est élevée, supérieur est le nombre de transitions possibles entre les deux continuations, de sorte que Les coefficients d'extinction augmentent fortement vers les courtes longueurs d'onde

Par rapport aux colorants organiques, les points quantiques présentent les avantages suivants :

1. Ils ont des coefficients d'extinction très élevés et peuvent être Stimuler la longueur qui est inférieure à leur émission. Cela les rend très appropriés meilleurs outils pour travailler avec plusieurs couleurs avec un seul monde d'excitation longueur.
2. Les spectres d'émission sont à bande relativement étroite, ce qui signifie qu'avec un des colorants de sélection de filtre peuvent être sélectionnés qui sont spectralement proches les uns aux autres, sans diaphonie gênante sur les voies de détection.
3. En raison de leur construction, aucune forme de photo-destruction ne se produit.

Cependant, les points quantiques ont également des propriétés photo physiques négatives. Donc se produit, en particulier à des puissances d'excitation plus élevées, le soi-disant clignotement [64]. Pendant ce clignotement causé par les processus Auger, les points quantiques n'émettent aucune fluorescence sur des échelles de temps courtes à moyennes.

L'effet Auger a été découvert et décrit pour la première fois par Lise Meitner [65]. Il s'agit d'une transition non radiative d'un électron dans la couche électronique le noyau d'un atome et entre en compétition avec l'émission de rayons X lors du remplissage d'un Écart électronique dans une orbitale atomique plus fortement liée.

Un processus Auger consiste en une séquence d'étapes. À travers l'extérieure énergétique excitation, un électron fortement lié est éjecté d'une coquille près du noyau.

Ce déséquilibre de charge est immédiatement corrigé en s'éloignant d'un électron retiré du noyau a compensé l'orbite proche du noyau. À ce mouvement vers le haut se produit énergie excédentaire qui peut être dissipée de deux manières différentes. La première possibilité est l'émission de rayonnement électromagnétique de haute énergie (rayons X émission de gènes). La deuxième possibilité est le transfert d'énergie à un électron éloigné du noyau, qui quitte alors la molécule (émission d'un Auger électron) [66].

Chapitre IV

Partie Expérimentale

IV.1. Introduction

Plusieurs séries d'un ensemble de molécules organiques push-pull basées sur la structure D- π -A et comportant divers groupes donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons ont été conçues et leurs propriétés spectroscopiques étudiées. De faibles émissions dans des solutions diluées, des émissions intenses à l'état (AIE) et à l'état cristallin ont été obtenues. La série des molécules organiques choisie pour cette étude est synthétisée par la méthode de Knoevenagel. Ces molécules fluorescentes de type donneur- π -espaceur-accepteur contenant 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde et cinnamaldehyde en tant que groupes donneurs d'électrons et divers groupes accepteurs d'électron. Les premières molécules ciblées **1a-1f** sont décrites dans la figure 3. Elles présentent le même groupement donneur (diméthylamino) et une variation du groupement accepteur par un changement de substituant diester **1a**, [67] dicétone **1b**, [68] bis sulphonyl **1c**,

[69] phosphonyl-cyano **1d**, [70] bis-cyano **1e**, [71]. Et hexafluoro-dicétone **1f**, [72] liées par un bras espaceur constitué d'une double liaison. Les deux autres séries de molécules ciblées **2a-** [73-74] **2h** et **3a-3f**[75-76] Peuvent être obtenues du diméthylamino ou un phenyl, respectivement. La longueur de l'espaceur de 2 doubles liaisons ne change pas, mais une variation de la série **2a-2h** des substituants électroattracteurs tels que l'indanedione sont introduits pour la partie d'accepteur (Figure IV.1). En particulier, les molécules (**1c**, **2c**, **3c**) présentent un groupement donneur diméthylamino, ou phenyl, et un groupement accepteur fluoré SO₂CF₃ seront synthétisées dans le cadre d'une collaboration entre les professeurs B. Witulski et H. Yannai (Tokyo, Japon). Ces molécules seront incluses dans notre évaluation photophysique en solution et à l'état solide.

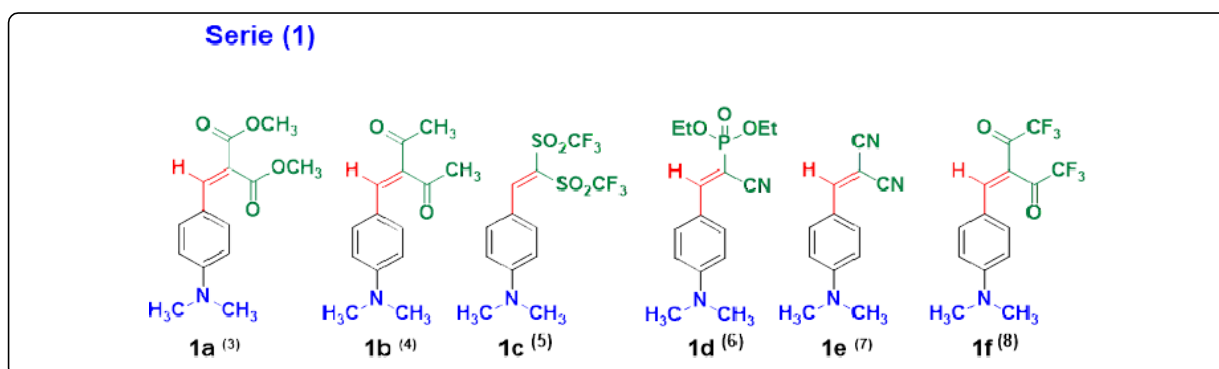


Figure IV.1 variation d'accepteur dans les molécules de type « push-pull ».

IV.2 Synthèses des molécules ciblées

IV.2.1 Variation de la force d'accepteur (molécules **1a-1f**) [77-82].

L'ensemble des molécules organiques choisies pour cette étude sont synthétisées par la réaction de Knoevenagel, qui est une réaction de chimie organique d'un composé méthylène (-CH₂-) activé par des groupements électroattracteurs (EWG) et un aldéhyde en présence d'une base faible, en éliminant une molécule d'eau. La première série de molécules est obtenue par la condensation de Knoevenagel entre le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (**6**), et le composé **7** de type méthylène activé (Schéma IV.1) suivant des procédures de la littérature.

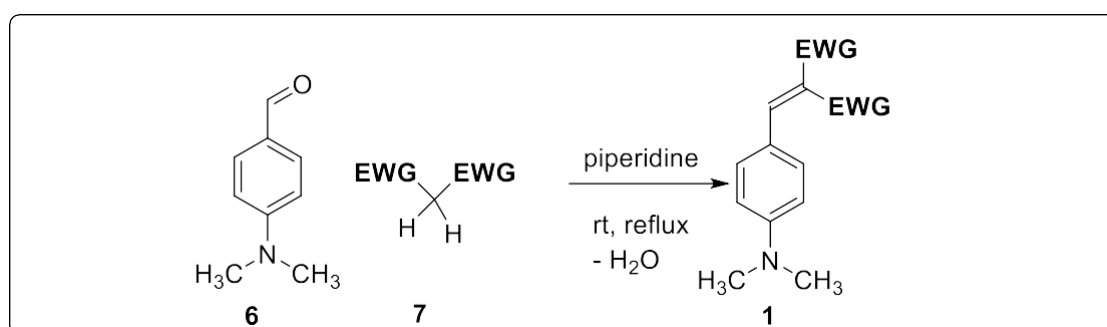
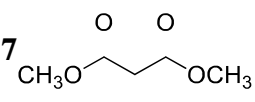
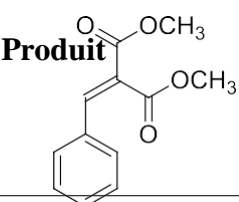
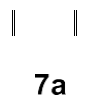
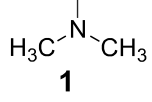
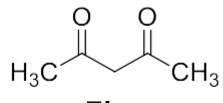
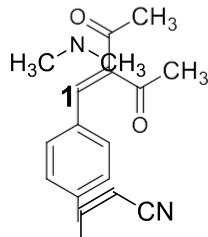
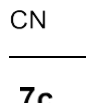
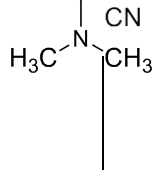
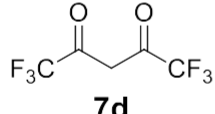
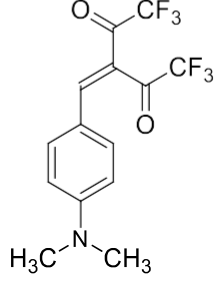


Schéma IV.1. Synthèse des molécules **1a-f** par réaction entre le 4-diméthylaminobenzaldéhyde (**6**) et différents composés de type méthylène activé **7**

Les molécules (**1a**, **1e**, **1f**) sont synthétisées à différentes températures et différents solvants avec des rendements de 34% **1a**, 85% **1e**, et 39% **1f**, mais la molécule **1b** est synthétisée en présence d'un catalyseur pipéridine avec un rendement de 23%.

Tableau IV.1. Condensation de Knoevenagel par le catalyseur piperidine du (4-diméthylamino) benzaldehyde **6** avec les méthylènes activés **7**.

Entrée	7 	Température e [°C]	Conditions	Produit 	Rendement t [%]
1	 7a	80 24h	Toluène Anhydride acétique InCl ₃	 1	34 108mg
2	 7b	In refrigerator 48h	Acétylacéton e Pipéridine (0.01ml)	 a	23 245mg
3	 7c	70 2h	Eau	 1e	85 1120mg
4	 7d	139 24h	Anhydride acétique	 1f	39 792mg

IV.2.2 Variation du groupement donneur et d'accepteur liées par espaceur π de 2 doubles liaisons (molécules **2a-2h**, **3a-3f**)

Les molécules comportant comme π -espaceur un buta-1,3-diène ont été déjà décrites et synthétisées par la réaction de Knoevenagel. La molécule **3e** [83] présente un groupement

Donneur de phenyl et un groupe de malononitrile, est synthétisée sans présence du catalyseur et sans purification, son rendement est de 93%. La série **3a**, **3b**, **3d**, **3f** [84-87] est synthétisée entre le cinnamaldehyde phényl et les dérivées activées de méthylène. Après une purification par chromatographie sur colonne de silice. Ces molécules sont cristallisées par CHCl_3 /pentane, avec un rendement de 66, 36, 20, 38% respectivement. (Tableau IV.2)

Tableau IV.2. Condensation de Knoevenagel des molécules organique de type push-pull

Entrée	7	Température [°C]	Conditions	Produit	Rendement [%]
1	7c	70 2h	Eau	3e ¹	93 1670mg
2	7b	120	Acide acétique, (0.01ml) pipéridine	3a	66 1620mg
3	7d	Refrigerator 48h	Acétyle acétone, pipéridine	3b	36 780mg
4	7e	139 24h	Anhydride acétique	3f	38 682mg

La 2^{ème} série de notre projet avec une architecture D-p-A a été également étudiée de manière intensive pour une utilisation dans les cellules solaires organiques (**2a**, ...**2h**). Ces molécules sont présentées par 2 doubles liaisons et synthétisées par la réaction de Knoevenagel. Elles contenant 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde en tant que groupe donneur d'électrons et divers groupes accepteurs d'électron. Ces groupes accepteurs tels que l'indanedione, bis-cyano, dicétone, hexafluoro-dicétone, et un groupement accepteur bis -trifluorométhyl sulfonyl SO_2CF_3 . Le deuxième groupe variant dans cette série est le groupement donneur(cinnamaldehyde) (**3a-3f**) et différents substituants du groupe accepteur. (Voir figure IV.2)

Série (2)

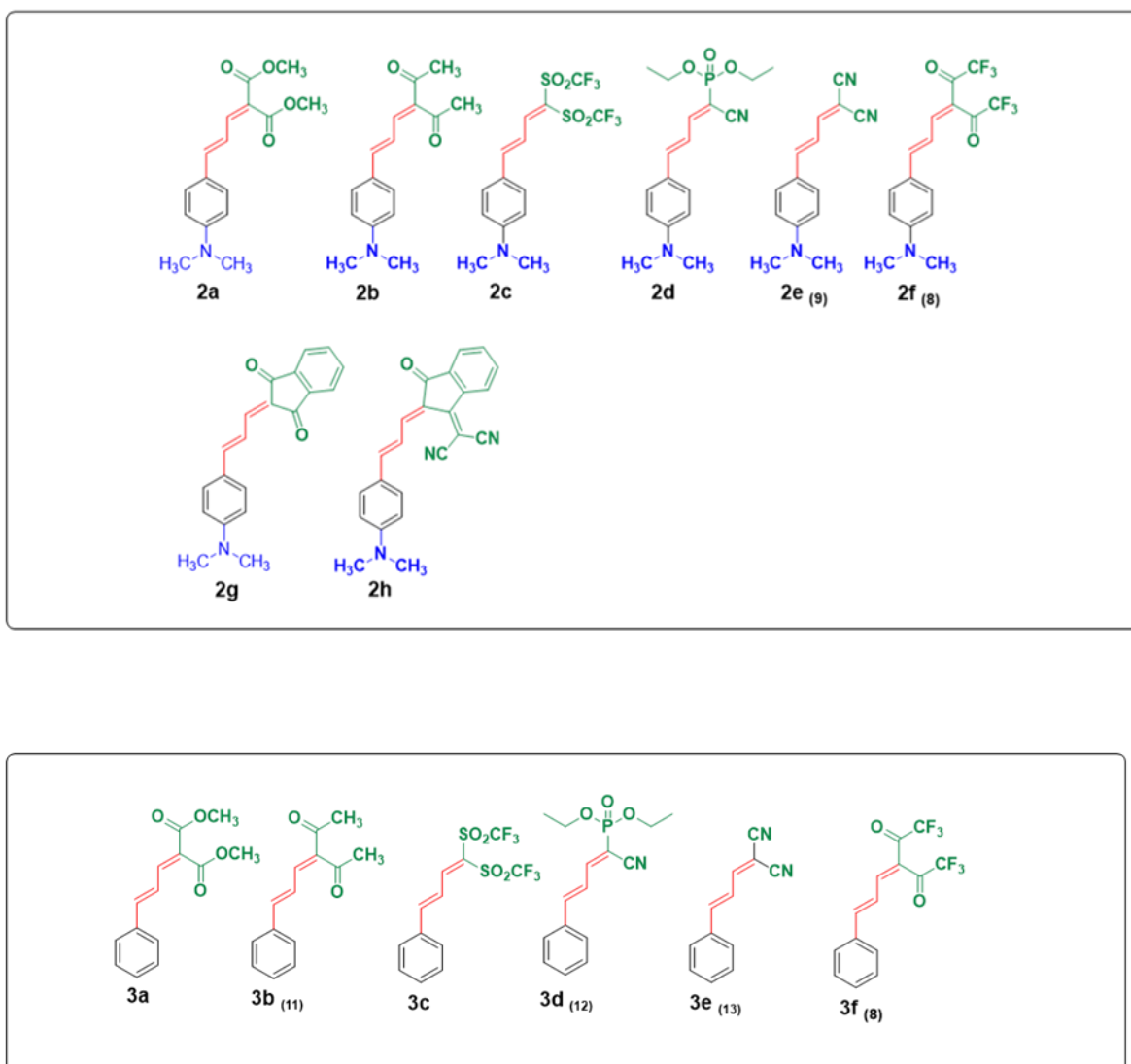

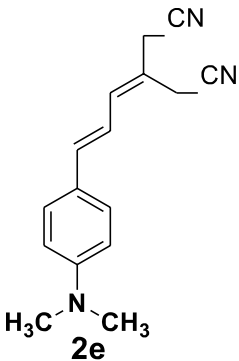
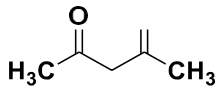
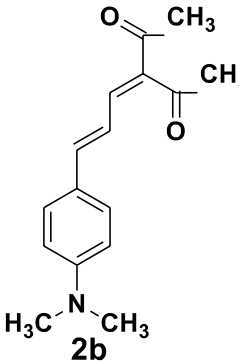
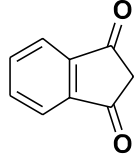
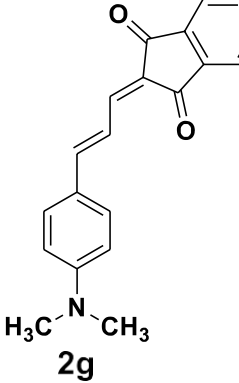
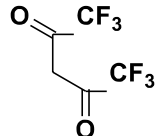
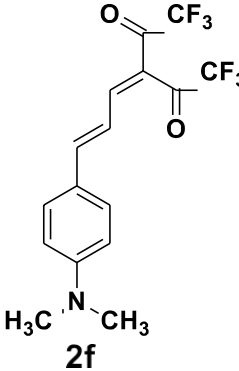
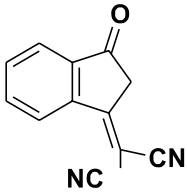
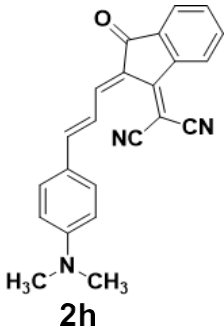


Figure IV.2 changements des groupes électrodonneurs D, électroattracteurs A et de liens π -conjugués

Tableau IV.3 synthèses des molécules organiques de type push-pull

	Température [°C]	Conditions	Produit	Rendement [%]
	rt 4h	Pipérazine (2.2 mg) Ethanol (15 ml)	 2e	67 300 mg
	70 24h	Pyridine (0.01 ml) Acétylénone (0.082 ml) Anhydride acétique (5 ml)	 2b	54 63.4 mg (En cours de cristallisation)
	60 3h	Pipéridine (0.01 ml) Ethanol (5ml)	 2g	26 35.6 mg
	70 18h	Pipéridine (0.01 ml) Anhydride acétique (10 ml)	 2f	93 193.5 mg

	Température [°C]	Conditions	Produit	Rendement [%]
	60 18h	Pyridine (0.016 ml) Ethanol (5 ml)	 2h	44 93.2mg

En conclusion, nous avons démontré une réaction de condensation Knoevenagel très simple et très efficace des aldéhydes inspirés de cinnamaldehyde et diméthylamino avec des composés de méthylène actifs, qui fournit les électrophiles substitués correspondants avec différents rendements et différentes températures dans un court délai temps de 2h jusqu'à 24h.

IV.4 Structure cristalline de 2f

Des monocristaux du buta-1,3-diène **2f** ont été obtenus par cristallisation. Le groupe diméthylamino et les liaisons méthylène sont situés dans le même plan que le cycle phényle et l'espaceur π . Le groupe carbonyles est aussi coplanaire avec le cycle et l'espaceur π , mais les autres sont en dehors du plan (perpendiculaires). La structure moléculaire de **2f** dans le monocristal ainsi que l'assemblage moléculaire sont illustrées dans les figures IV.3a et IV.3b respectivement.

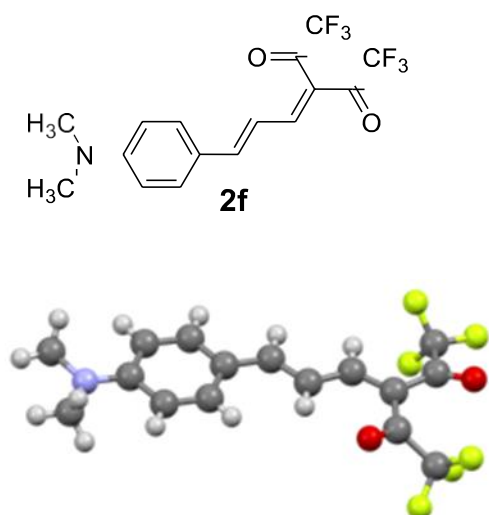


Figure IV.3 a. Structure moléculaire de 2f dans le monocristal.

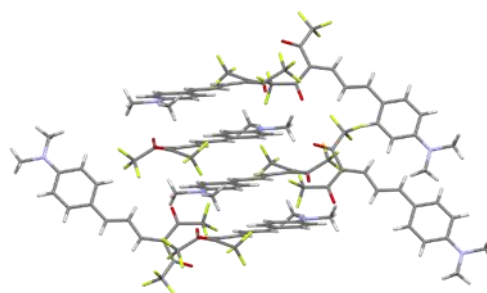


Figure IV.3 b. Assemblage moléculaire de 2f dans le monocristal.

Série (3)

La chimie est riche de groupes électrodonneurs D, de groupes électroattracteurs A et de liens π -conjugués utilisés dans les chromophores push-pull (Figure IV.4). Le transfert de charge est favorisé lorsque les groupes D sont enrichis en électrons π . De manière symétrique, le transfert de charge est favorisé lorsque les groupes A sont appauvris en électrons π . Ce travail porte sur l'étude photo-physique de ces molécules, qui sont basées sur des propriétés émissives pour améliorer l'interface donneur/accepteur, l'absorption optique dans l'état solide et en solution, et le rendement quantique.

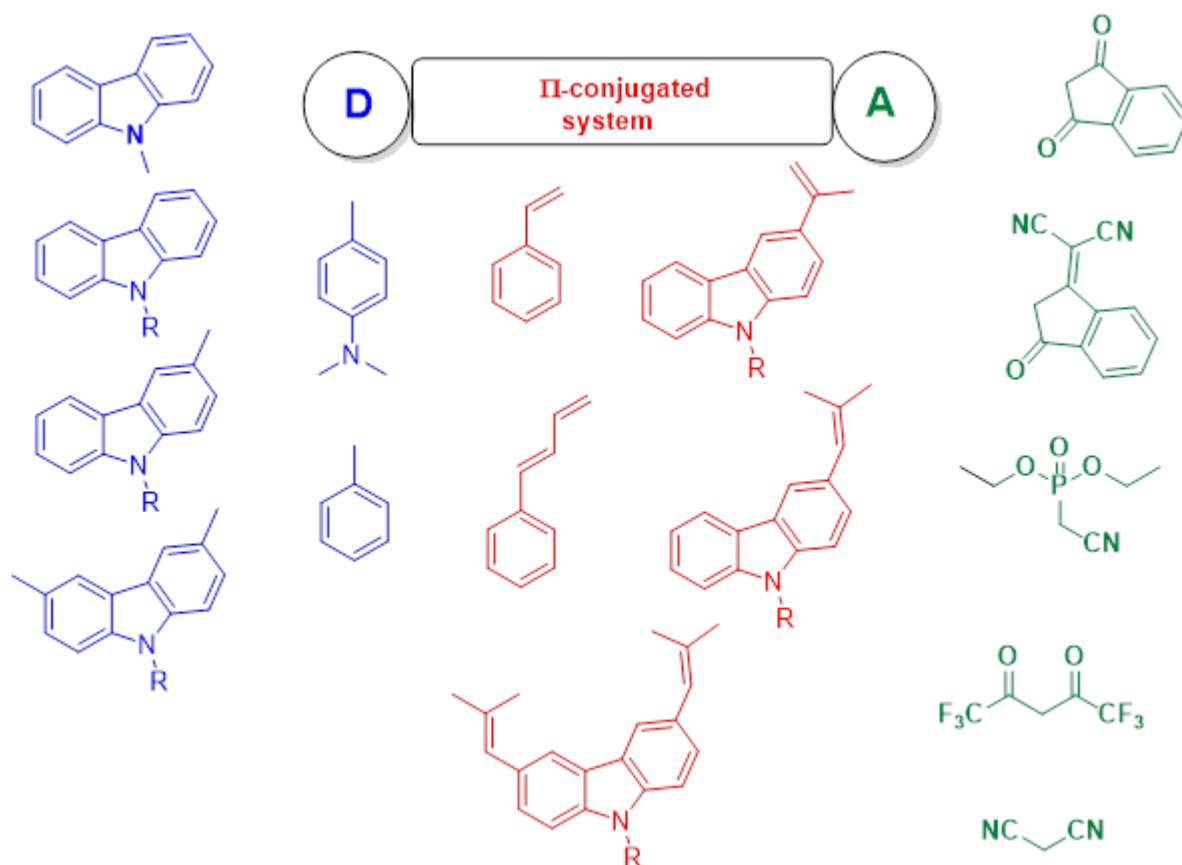


Figure IV.4. Variation de la force de donneur et d'accepteur dans les molécules de type « push-pull »

IV.5. Les molécules choisies pour la série (3)

Nous présentons dans cette série des molécules fluorescente de type push-pull. En variant le groupement accepteur sans changement du groupement donneur et de la longueur de l'espaceur. Concernant les molécules **i**, **i-1**, **i-2**, **i-3** **i-4** et **i-5**, [88-93] sont synthétisées en deux étapes : la première est une synthèse du methyl- carbazole pour obtenir une nouvelle molécule methylcarbazole -3 - carboxaldehyde comportant le même groupement donneur (mono-aldéhyde), la même longueur - π - espaceur et une variation du groupement accepteur, bis-aldéhyde, bis-cyano, dicétone, hexafluoro, Indandione, dicyanomethylene-indanone, bis hexafluoro. (Figure IV.5).

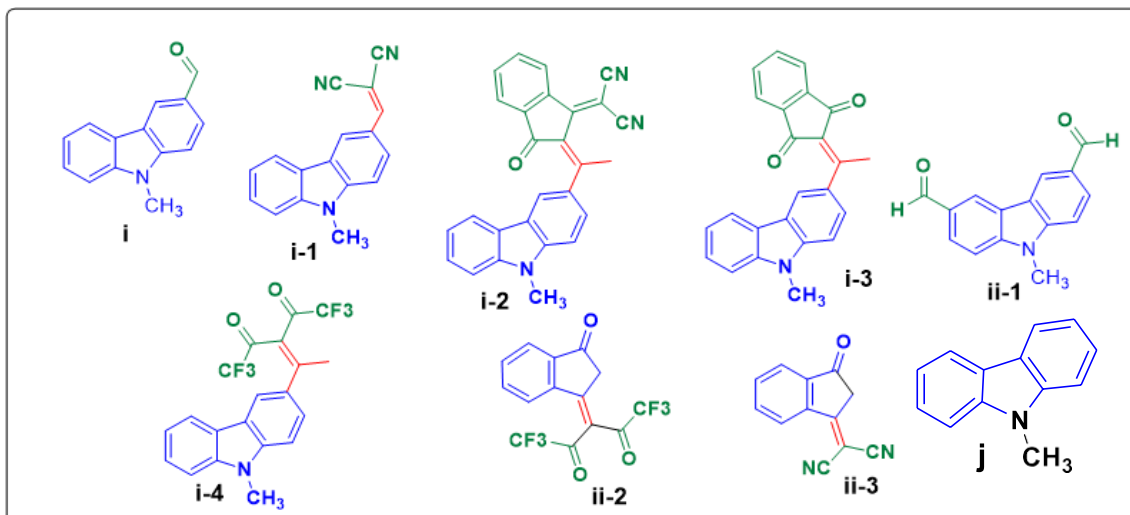


Figure IV.5. Synthèses de dérivés de carbazole.

IV.5.1 Synthèses des molécules à base de carbazole

Les réactifs de Vilsmeier Haack sont largement utilisés pour l'introduction du groupe formyle dans divers composés aromatiques et hétéroromantiques activés. Ces molécules ciblées sont synthétisées par la réaction de Vilsmeier Haack, qui est une réaction chimique entre un amide substitué le N, N-diméthylformamide le trichlorure de phosphore et un dérivé benzénique riche en électron carbazole pour produire un benzaldéhyde, hydroxyaromatique (Schéma 2).

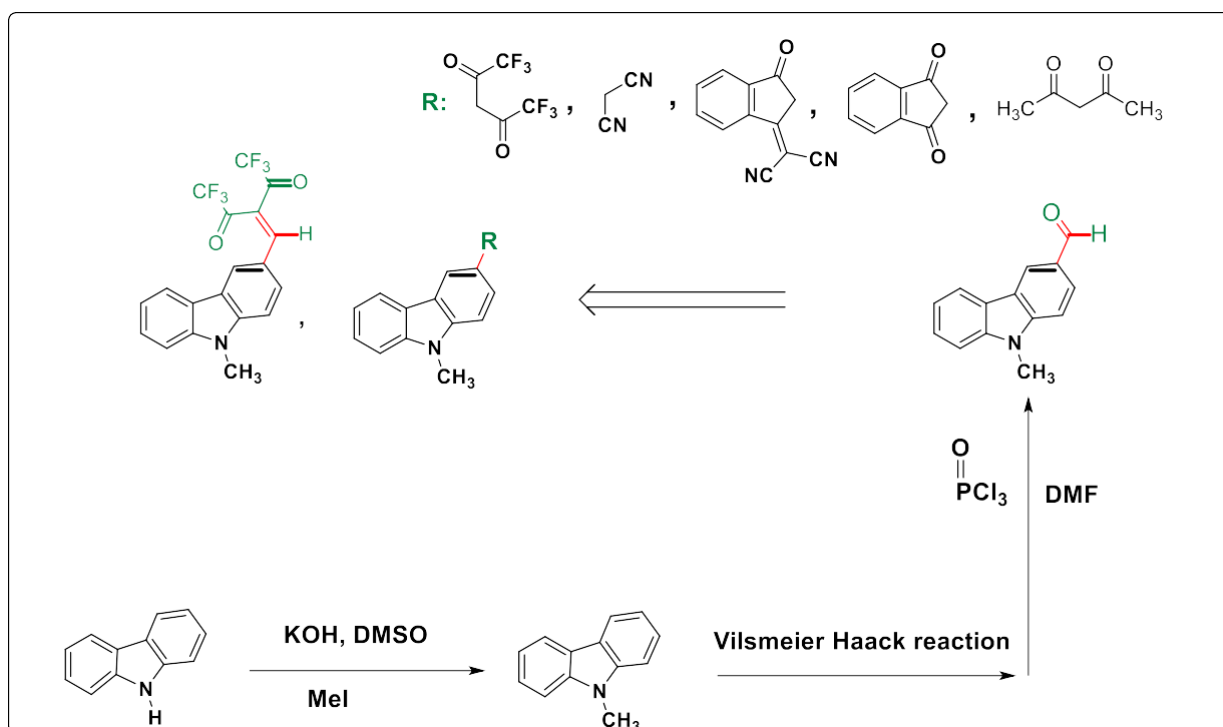
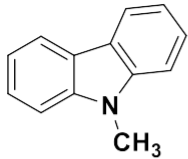
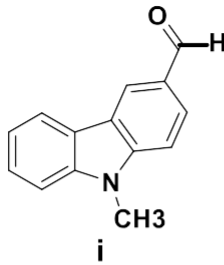

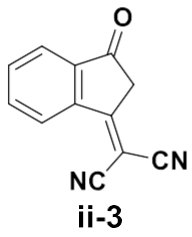
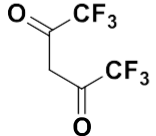
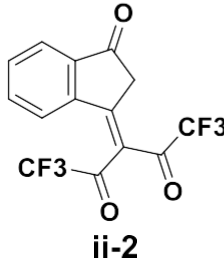
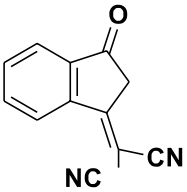
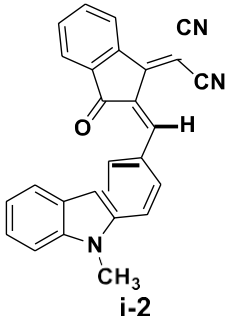
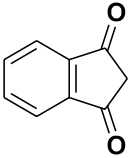
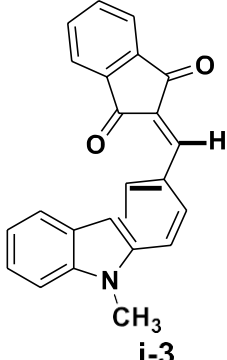
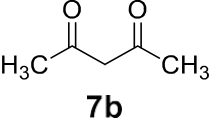
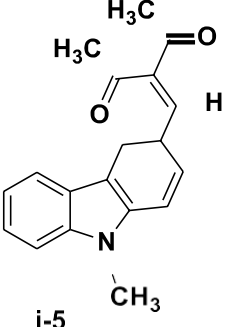
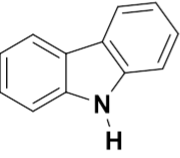
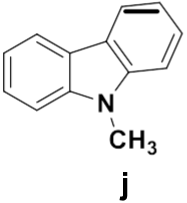
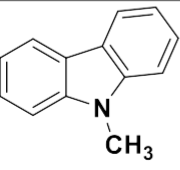
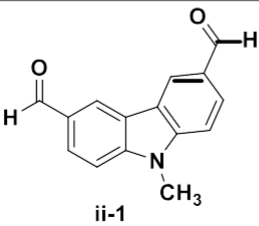


Schéma IV. 2 Déroulement de la réaction de Vilsmeier Haack. [94]

Les deux molécules **i**, **ii-1** sont synthétisées à partir du méthyl carbazole (**j**), en se basant sur les réactions de Vilsmeier-Haack pour des rendements de 80% et 4%. Prochainement, on va s'intéresser à une nouvelle méthode de synthèse pour la préparation d'aldéhydes aromatiques à partir de carbazole et des dérivés de carbazole. Cette méthode de l'irradiation par micro-ondes permet de réduire le temps de réaction par rapport au chauffage et d'obtenir des produits souhaités avec un rendement élevé. D'après la littérature la formulation des dérivés de carbazole se déroule plus rapidement dans des conditions de micro-onde pour obtenir des composés peuvent être utilisés comme des produits en synthèse organique suivant la méthode de Knoevenagel. Ces molécules de type push-pull de la figure 7 sont synthétisées avec une variation du groupement accepteur sans changement du groupe donneur (méthylcarbazole -3 – carboxaldehyde) avec un rendement varie de 35-72%. (Tableau 4).

Tableau IV.4 Synthèses de dérivés de carbazole

Entrée	Température [°C], Temps	Conditions	Produit	Rendement [%]
	80 8h	DMF POCl3	 i	80 932mg
	rt 40min	Pipéridine Ethanol Sodium acétate	 ii-3	70 937mg
	139	Pipéridine AC ₂ O	[95]  ii-2	Pas de réaction

	60	Ethanol, Pipéridine		35 49mg
	40 24h	Acétonitrile (5ml), Pipéridine (0.01ml)		75 959mg
	Refrigerator 48h	Pipéridine (0.01ml)		53 58.7mg
	80 24h	MeI DMSO		94 1715mg
	80 8h	DMF POCl3		4 56mg
			[97-98].	

IV.6. Synthèse et propriétés des molécules push-pull ciblées

Dans ce projet, nous avons proposés des molécules organiques constituées de trois parties du point de vue des groupes fonctionnels organiques, les groupes D sont constitués de groupes riches en électrons π , alors que les groupes A en sont plutôt déficitaires et qui sont des molécules en dimension 2D. Elles sont dominées par un processus prépondérant de transfert de charge de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). Dans le modèle de ces molécules push-pull, cela correspond à un transfert de charge du donneur D vers l'accepteur A, comme l'HOMO est généralement centrée sur le groupe D et que la LUMO est plutôt localisée sur le groupe A.

1).....2)3)

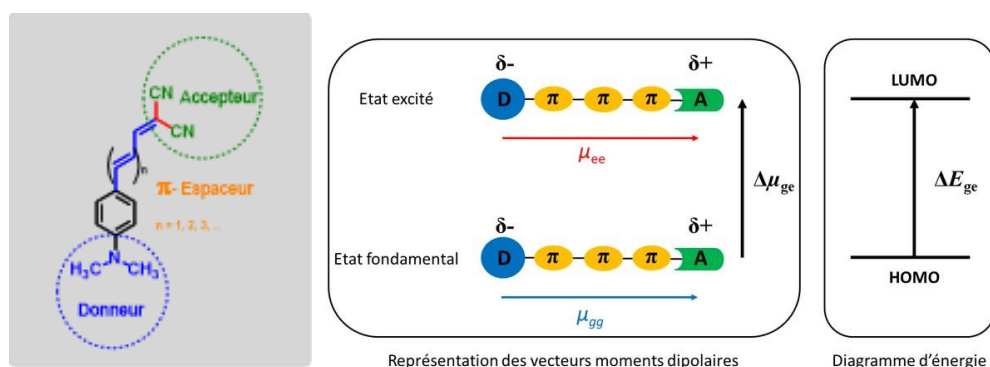


Figure IV.6: 1) Model « push-pull » de type D- π -A. 2) Représentation des vecteurs moments dipolaires. 3) Diagramme d'énergie. [99]. Les molécules push-pull de type D- π -A ont été étudiées de manière intensive pour une utilisation dans les cellules solaires organiques. Elles sont synthétisées par la méthode Knoevenagel (schéma 3), contenant 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde et cinnamaldehyde en tant que groupes donneurs d'électrons et divers groupes accepteurs d'électron. Grâce à un certain nombre de propriétés utiles telles que la simplicité de la modification chimique, la forte capacité de divers accepteurs d'électrons et un fragment de diméthyle-amino ont montrées une efficacité dans les cellules photovoltaïques (OPVs) et une large application dans dispositifs d'éclairage (OLEDs).

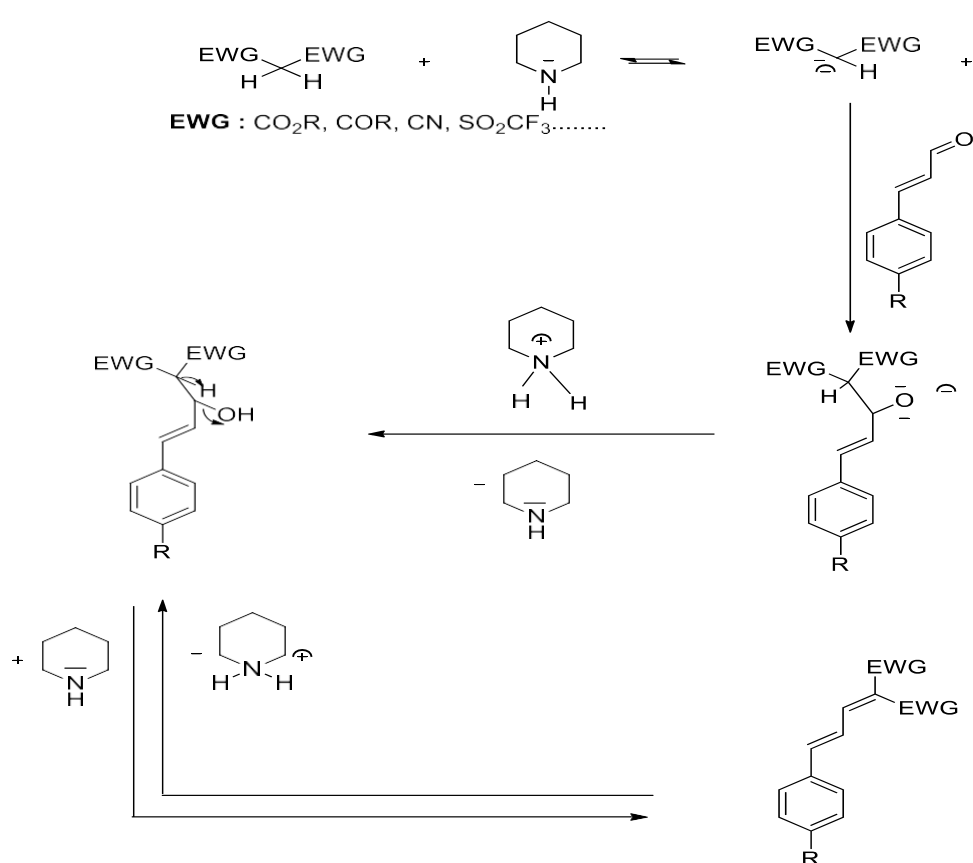
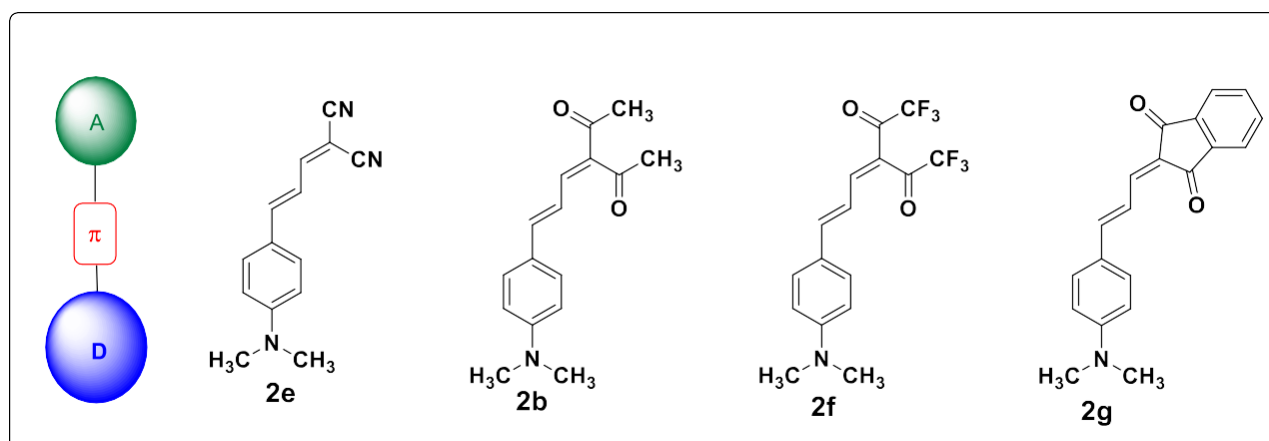


Schéma IV.3. Mécanisme réactionnel de Knoevenagel [100].

Les petits systèmes linéaires D- π -A montrent une plus grande propension à l'agrégation et à la cristallisation. Par conséquent, ils peuvent montrer une meilleure mobilité de charge dans des films minces. Des exemples de certaines molécules linéaires push-pull D- π -A sont donnés ci-dessous

Schéma IV.4 Molécules linéaires push-pull D- π -A.

D'autre part, nous nous sommes concentrés sur une deuxième synthèse de matériaux donneurs suivant la réaction de Vilsmeier-Haack (schéma IV.6) pour les cellules solaires à partir de molécules de type D- π -A utilisant un groupement méthylcarbazole -3-carboxaldehyde D. La troisième synthèse est basée sur des molécules avec une architecture A π D π A. (Voir schéma IV.5)

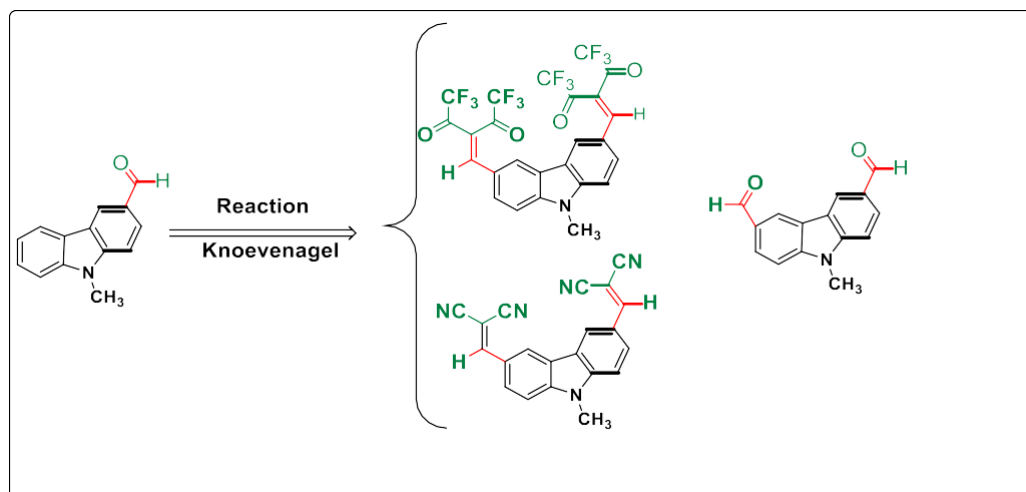


Schéma IV.5 Molécules push-pull A-D-A.

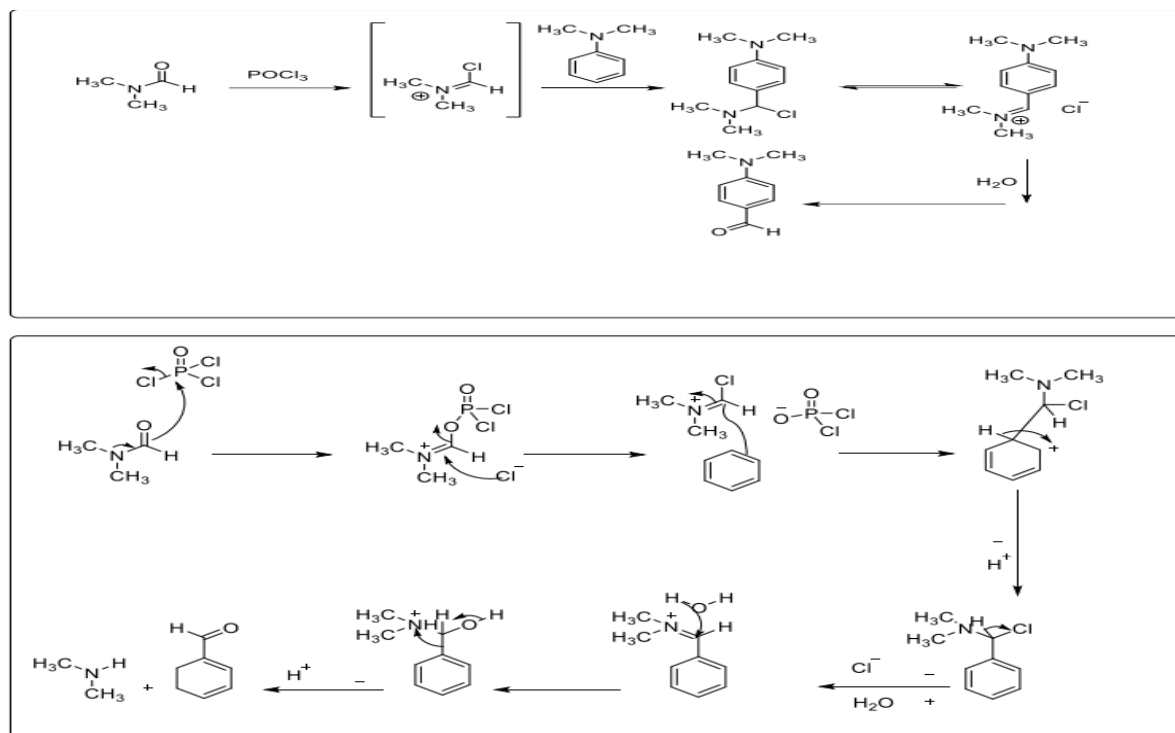
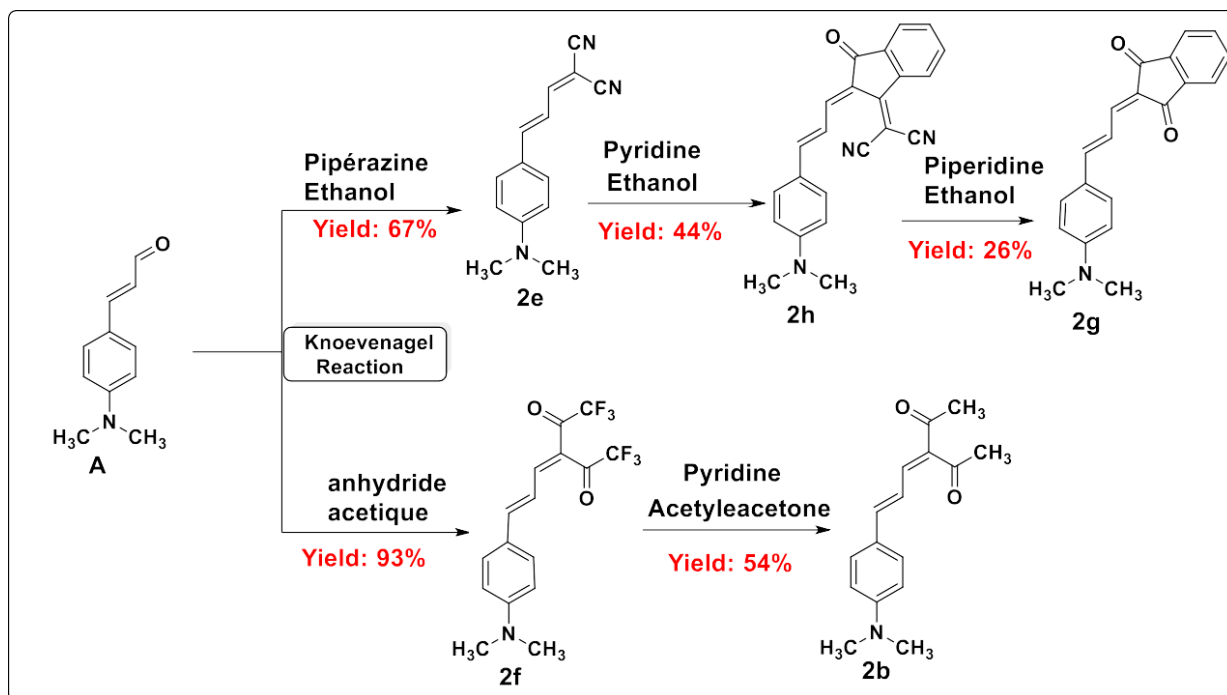
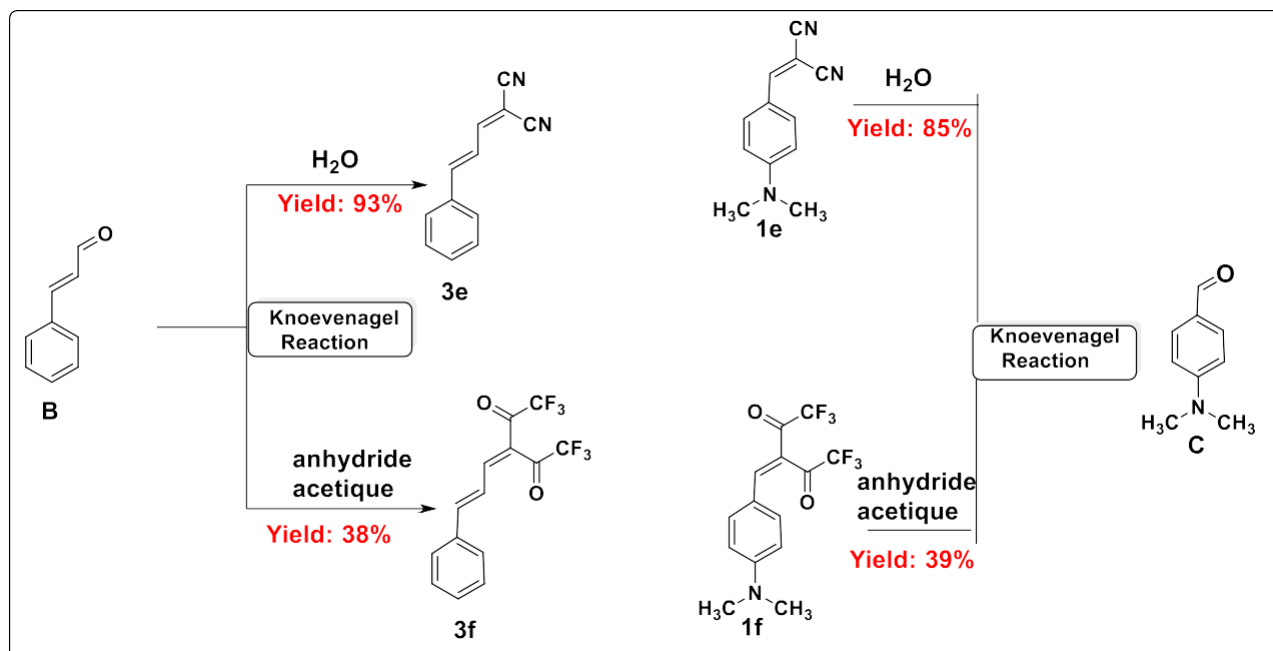


Schéma IV.6. Mécanisme réactionnel de Vilsmeier-Haack

Quelques molécules fluorescentes synthétisées obtenus et caractérisés sont représentés ci-dessous (schéma IV.7).



Scheme 3: Knoevenagel reaction and methylene drifts.

Schéma IV.7 a. Réaction de Knoevenagel et les dérivés de méthylène.**Schéma IV.7 b.** Réaction de Knoevenagel et les dérivés de méthylène.

En faisant varier les conditions de la réaction, et les dérivés du méthylène pour obtenir les résultats qui se présentent dans le schéma (IV.7 a, IV.7 b).

La molécule (2f) est synthétisée par le couplage de 4-diméthylamino cinnamaldehyde avec 1,1,1,5,5,5-hexa fluoro-2,4-pentanedione. La réaction a été favorisée sous azote et sous reflux,

résultant le composé [C₁₆H₁₄N O₂F₆]. Le spectre d'absorption de cette molécule, ainsi que sa fluorescence ont été étudiés. La structure (2f) a été confirmée au moyen d'une diffraction des rayons X monocristalline.

Comme déjà mentionné, l'ensemble de molécules fluorescentes ciblées est synthétisé sous reflux et sous azote, en présence de très bons catalyseurs et solvants organiques courants. De ce fait favorise toute réaction chimique synthétique pour l'obtention des composés purs souhaités. Nous avons sélectionné une voie de synthèse, en fixant le groupement donneur et on change le groupe d'accepteur (dérivés de méthylène). Cette technique de synthèse est simple avec de bons rendements. De plus, les produits peuvent être purifiés par une chromatographie sur colonne de silice, le mélange est déposé en haut d'une colonne cylindrique de phase stationnaire est adsorbé en formant un disque. L'éluant descend par gravité ou par ajout d'une pression, la deuxième méthode de purification est la cristallisation des composés solides à basse température (au réfrigérateur), tout d'abord, on ajoute un minimum de solvant le chloroforme CHCl₃ à chaud afin de mettre le composé solide en solution, puis on ajoute un deuxième solvant le pentane dans lequel la molécule n'est pas soluble et on place la solution au congélateur pour la cristallisation. Nous avons également essayé une autre méthode de cristallisation dans ce projet, utilisant l'éthanol comme solvant pour la molécule (2e) avec un rendement de 67%. Les composés (2b), (2g) et (2h) ont été préparés par la réaction de Knoevenagel entre

L'aldéhyde (A) comme donneurs et les substituants, dicétone, Indandione, dicyanométhylène-indanone comme des accepteurs avec un rendement de 54, 26 et 44% respectivement.

Pour les molécules push-pull (3e), (3f), (1e) et (1f) ont été obtenues à partir de l'aldéhyde (B) cinnamaldehyde, et diméthyl-amino benzaldhyde (C) avec du malononitrile et hexafluoro. Une variation du groupement donneur suivi d'un changement d'accepteur avec un bras espaceur de double liaison à deux doubles liaisons. (Voir le schéma IV.7 b).

Dans cette étude, toutes les molécules push-pull ont été obtenues à partir des aldéhydes correspondants A, B Et C après condensation de Knoevenagel avec divers substituants accepteurs Mais dans la série (3) Nous avons réussi à synthétiser le composant (i) et (ii-1) à partir de carbazole (k) pour obtenir le méthyl-carbazole (j) comme groupement donneur et un pont p espaceur.

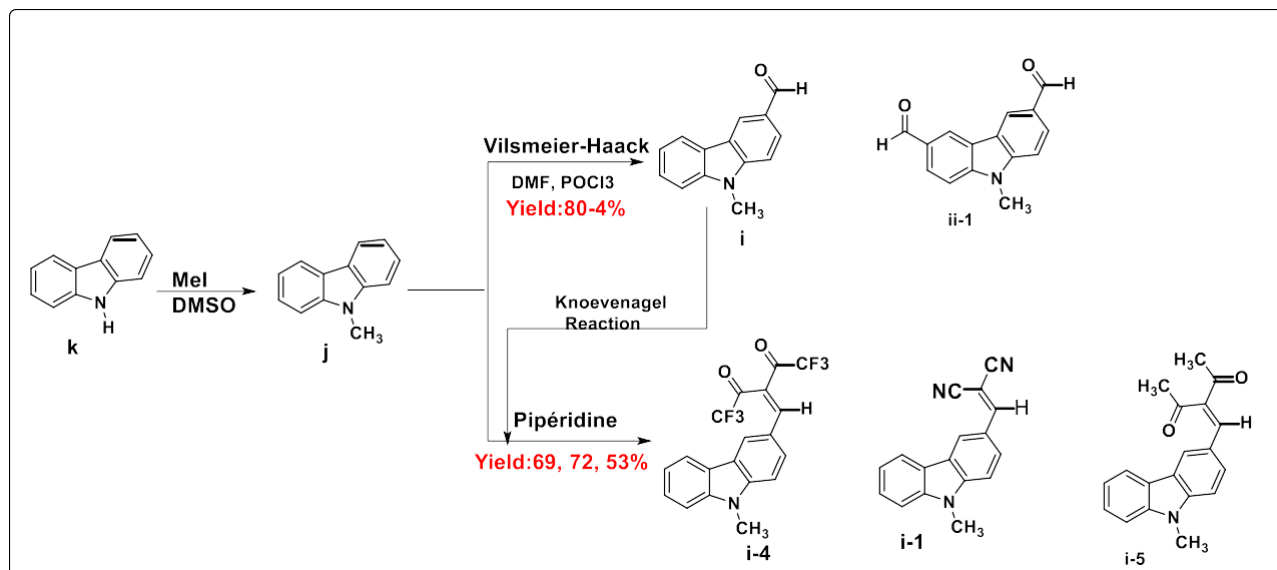


Schéma IV. 8. Réaction de Knoevenagel et Vilsmeier-Haack avec la molécule (i) et (j).

Pour obtenir methylcarbazole -3-carboxaldehyde (i), nous avons utilisé une procédure de synthèse décrite par Vilsmeier-Haack. Cette réaction se produit en deux étapes suivant **le schéma IV.8**. Après préparation du méthyl-carbazole suivi par Knoevenagel avec un rendement de 94%, en passant à la deuxième synthèse avec Vilsmeier-Haack pour avoir les nouveaux aldéhydes (i) et (ii-1). Enfin, nous avons trouvé des conditions appropriées pour obtenir les molécules (i-1), (i-4) et (i-5) avec un rendement de 72, 69 et 53% respectivement.

D'après les résultats que nous avons obtenus et avec une augmentation des rendements, il est apparu qu'une telle molécule push-pull basée sur nouvel aldéhyde D est intéressante pour développer de nouveaux accepteurs et des nouvelles molécules push-pull pour les cellules photovoltaïques (OPVs).

IV.9 Analyses des produits de réactifs

Tous les réactifs ont été utilisés de sources commerciales, sauf l'aldéhyde (cinnamaldehyde) a été purifier avec une distillation

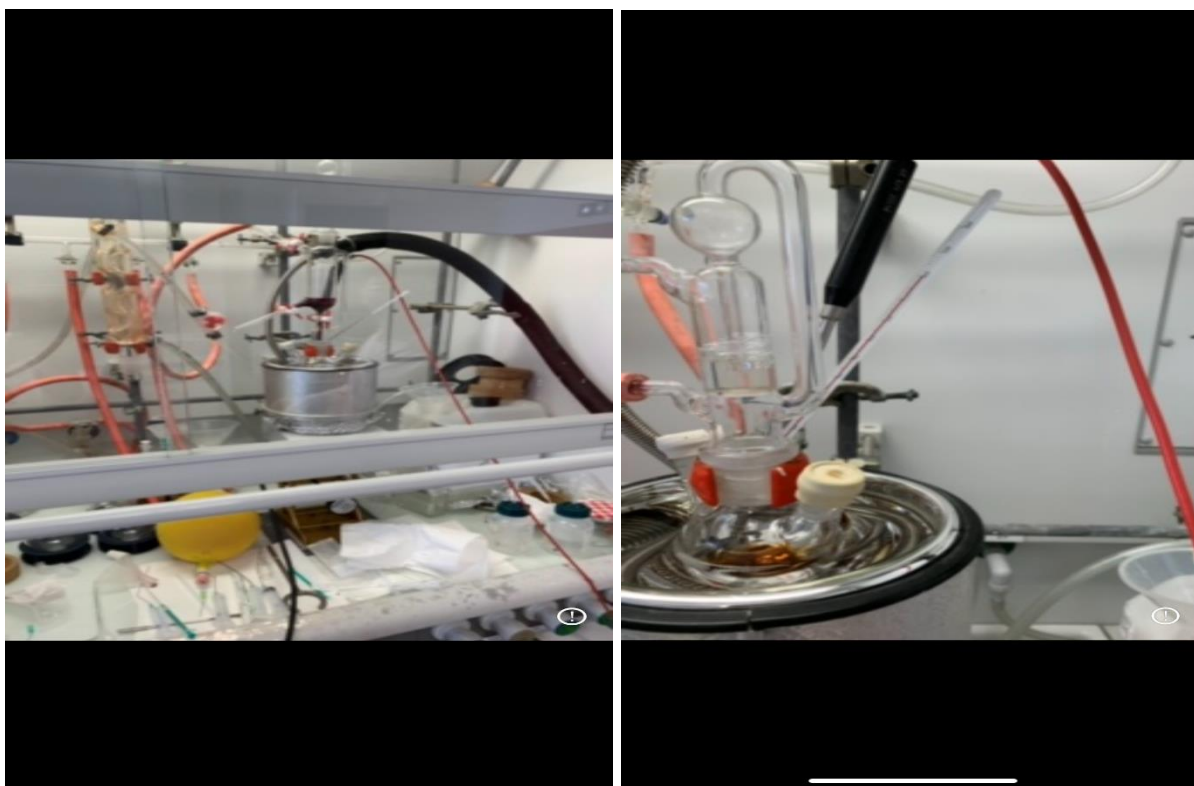


Figure IV.9.1 Dispositif de la distillation d'aldéhyde

IV. 10 Caractérisation des matériaux synthétisés

Les composés ont été détectés par deux spectromètres de Résonance Magnétique Nucléaire à aimant supraconducteur, un BRUKER Avance III600 et un BRUKER Avance III500. Ces appareils permettent d'obtenir des spectres de RMN à haute résolution en phase liquide. La multiplicité des signaux du ^{13}C due aux couplages avec les protons voisins. Le carbone quaternaire Cq voisin d'un singulet (s), CH doublet (d), CH₂ triplet (t), CH₃ quadruplet (q), multiplets (m). Spectroscopie de Masse hybride haute résolution (QTof) couplé à une chaîne de Chromatographie Liquide Ultra Performance (UPLC). Cet équipement permet des analyses sur des mélanges complexes et détermine la masse exacte des espèces moléculaires en MS et leur profil de fragmentation en MS/MS (haute résolution sur les ions précurseurs et les fragments) et un système équipé du logiciel MassFragment pour l'aide à l'interprétation des spectres et à l'attribution des fragments. La spectrométrie Infrarouge de type Spectrum Two de PerkinElmer en mode ATR (cristal diamant), une gamme spectrale de 4000 à 650 cm^{-1} . UV-VIS et la fluorescence.

a-BRUKER AVANCE III 500 MHz :

Acquisition en juin 2008

Réservé aux travaux de routine, principalement en 1H, 13C, 19F, 31P (2D incluses)

Equipement :

- passeur d'échantillons 60 positions



Figure IV.10.2 BRUKER AVANCE III 500 MHz

- 2 sondes, diamètre 5 mm

1. sonde BBFO ATMA pour l'étude de la gamme complète des noyaux de 31P à 109Ag avec en plus 19F. Accord automatique

2. sonde TXO pour des spectres de 13C découplés 1H et 31P

- température variable de -100°C à +120°C

- programme de traitement topspin

b- Un BRUKER Avance III600

Acquisition en juin 2017

- Mise en oeuvre des principales techniques modernes 1D et 2D



Figure IV.10.3 Un BRUKER Avance III600

- Utilisation sur réservation avec un responsable

– Travail de routine automatisé possible en libre-service

Equipement :

– passeur d'échantillons 24 positions

– cryosonde azote PRODIGY BBO ATMA permettant une sensibilité accrue pour l'ensemble des noyaux observables. Accord automatique

– température variable de -40°C à +80°C

– Module Insight NMR pour l'étude mécanistique

IV.10.2 Résultats et discussion

Avec la série des nouveaux composés de type push-pull (**2f**, **2e**, **2c**, et **2g**) les maximas d'absorption et d'émission ainsi que les rendements quantiques ont été mesurés dans CH₂Cl₂ (figure III.7a, III.7b, III.7c, III.7d).

Les données photo physique sont présentées dans le tableau III-5. Les spectres sur la figure III- 9 ont montré des transitions de transfert de charge induites en fonction de la force des groupes substituants. Par exemple, le composé **2e** contenant un groupement substitué a absorbé la lumière à une longueur d'onde plus courte (491 nm) et une fluorescence à une longueur d'onde plus longue (570 nm) alors que **2f,2g** et **KTM-18 (2c)**, les maximums d'absorptions et pour les trois composés sont 547, 535 et 542, et fluorescentes à 621, 627 et 567 respectivement. Il est intéressant de noter que le rendement quantique des composés **2f** et **2c** sont presque identiques. L'absorption d'hexafluoro-dicétone et trifluorométhyl sulfonyl substitués par le méthylamino-cinnamaldehyde ont été décalées vers le rouge. La substitution du groupe fluoro par un aldéhyde a un effet significatif sur les propriétés photophysiques [101]. comme **2f** et **2c**. Cependant, Pour un groupe donneur d'électrons donné, l'augmentation de la force de l'accepteur d'électrons a induit un décalage vers le rouge des maximas d'absorption λ_{max} est passé de 535 nm pour **2g** à 627 nm pour **2f** portant le groupe le plus fort attracteur d'électrons dans (le diméthylamino) série phényl.

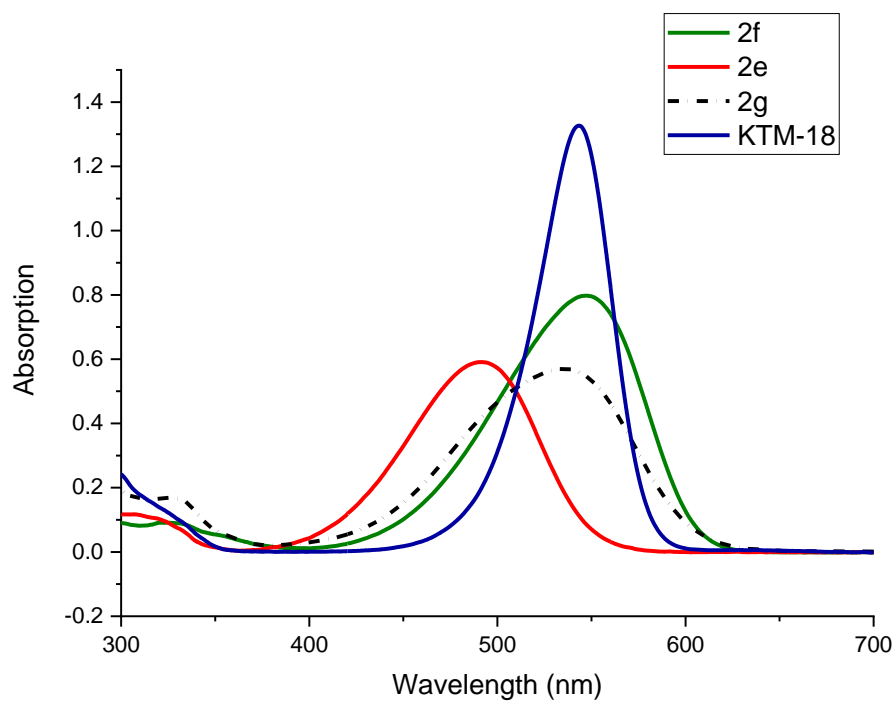


Figure IV.10-2.1. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2 .

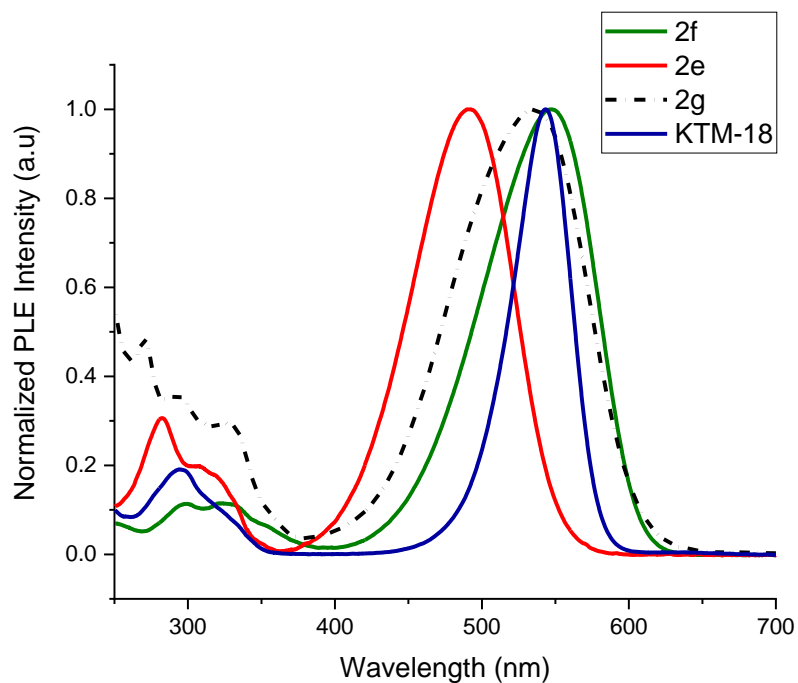


Figure IV.2-2. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2

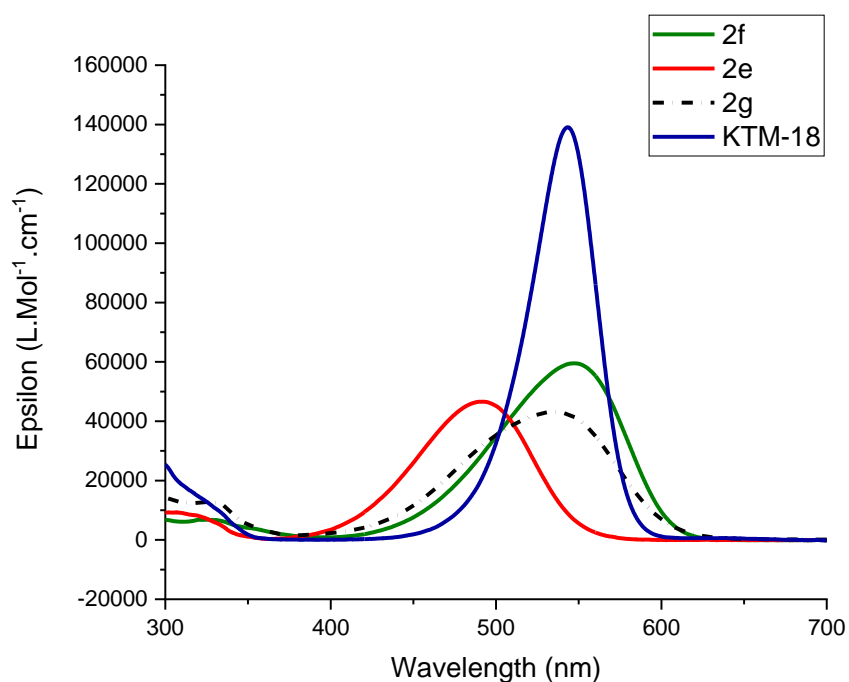


Figure IV.10.2.3. Spectres d'absorption UV-visible des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2

Tableau III. 5. Propriétés photo physiques des composés 2f, 2e, 2g, 2c.

Entrée	Solvent	λ_{Max}^{abs} (nm)	λ_{Max}^F (nm)	Φ_F	Stokes Shift cm^{-1}
HB.38 (2f)	CH_2Cl_2	547.55	621.93	0.01	2190
HB.70(2e)	CH_2Cl_2	491.28	570.88	0.01	2840
HB.72(2g)	CH_2Cl_2	535.35	627.37	0.145	2740
KTM18(2c)	CH_2Cl_2	542.95	567.54	-	-

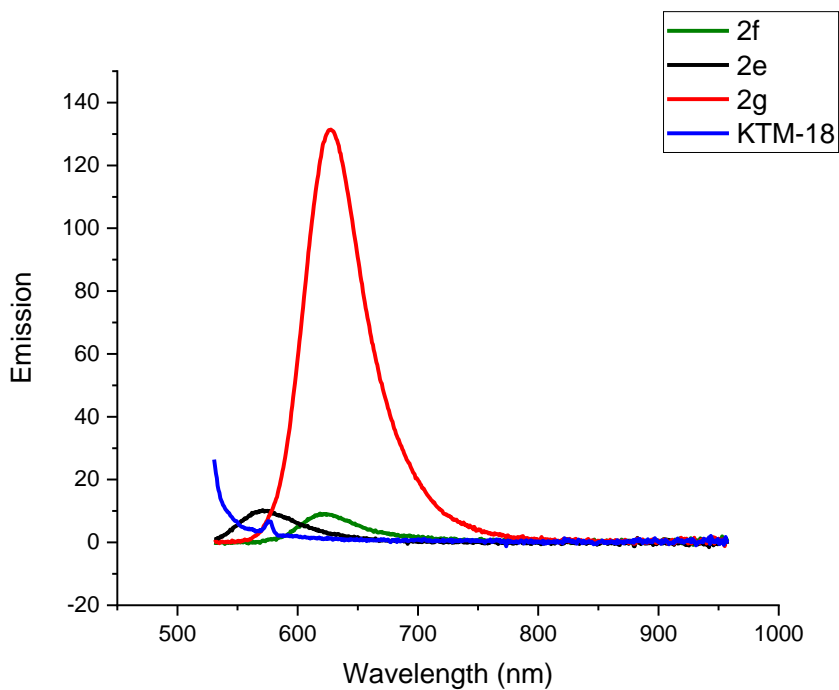


Figure IV.2.2.4. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2

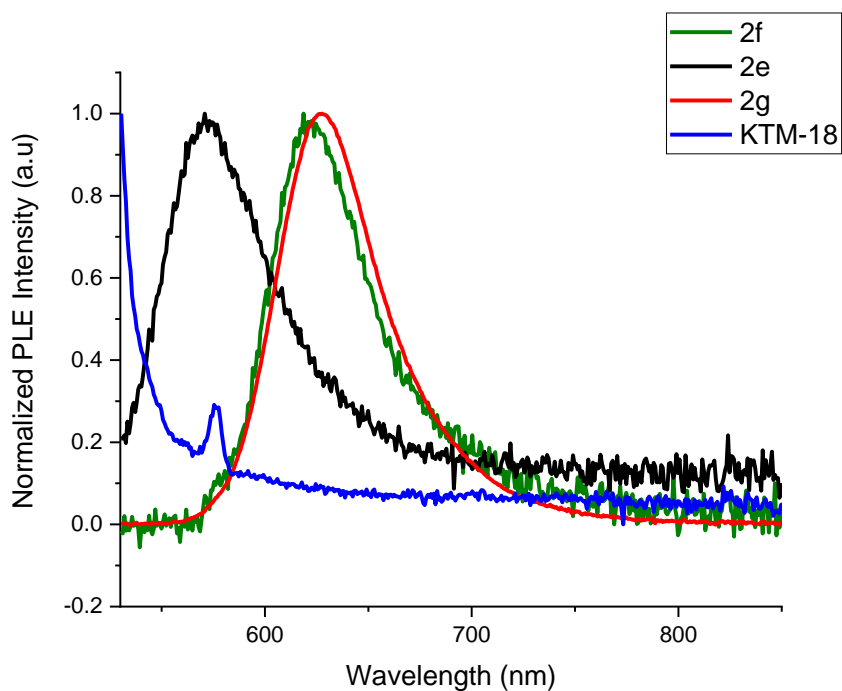


Figure IV.10.2.2.5 Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2

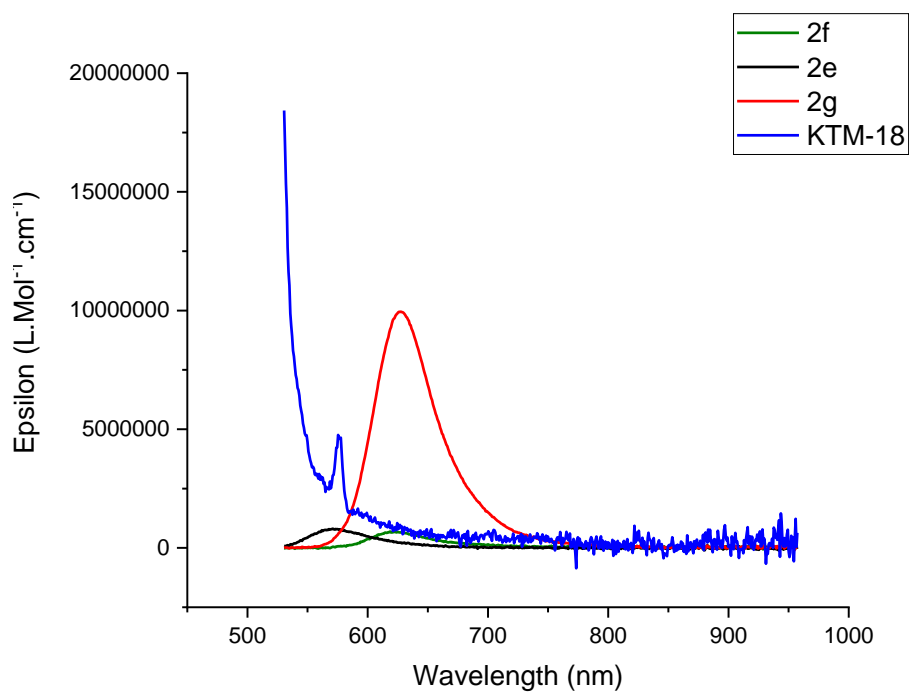


Figure IV.2.2.6 Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2

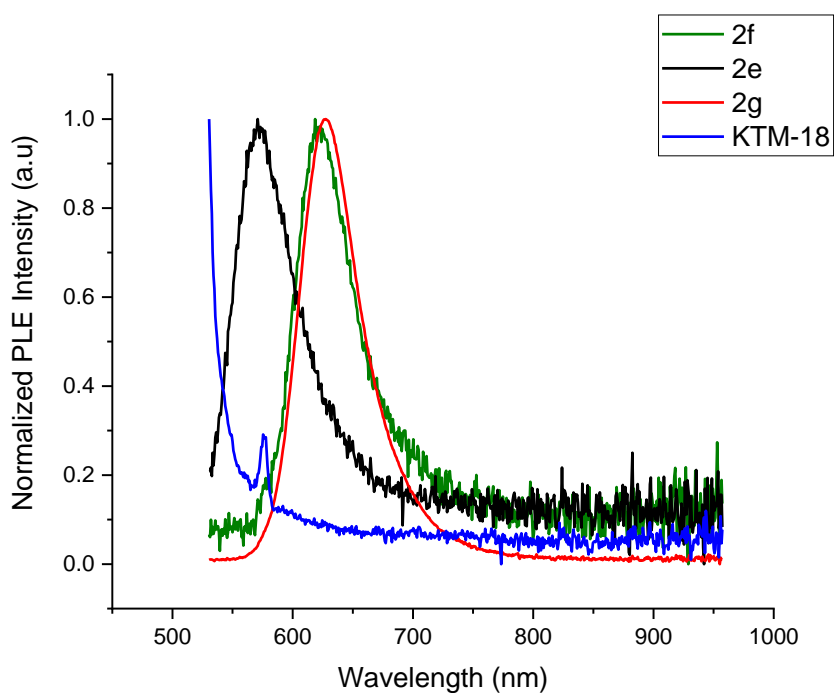


Figure IV.2.2.7. Spectres photoluminescence des composés 2f, 2e, 2g, et KTM-18 (2c) dans CH_2Cl_2 .

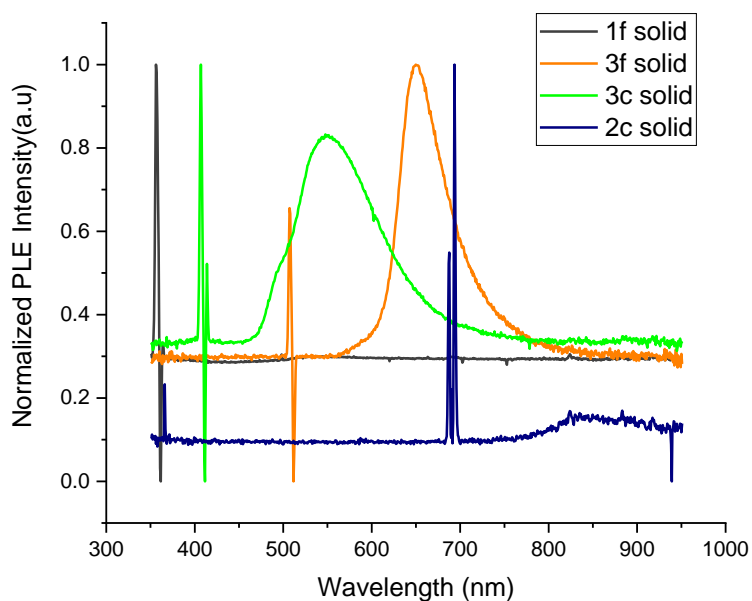


Figure IV.2.2.8. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3f, 3c, et KTM-18 (2c) a l'état solide.

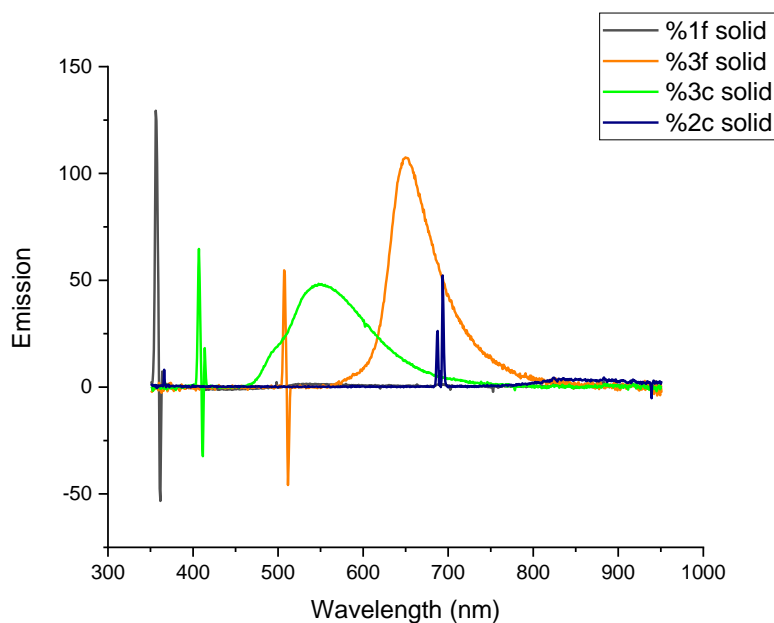


Figure IV.2.2.9. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3f, 3c, et KTM-18 (2c) a l'état solide.

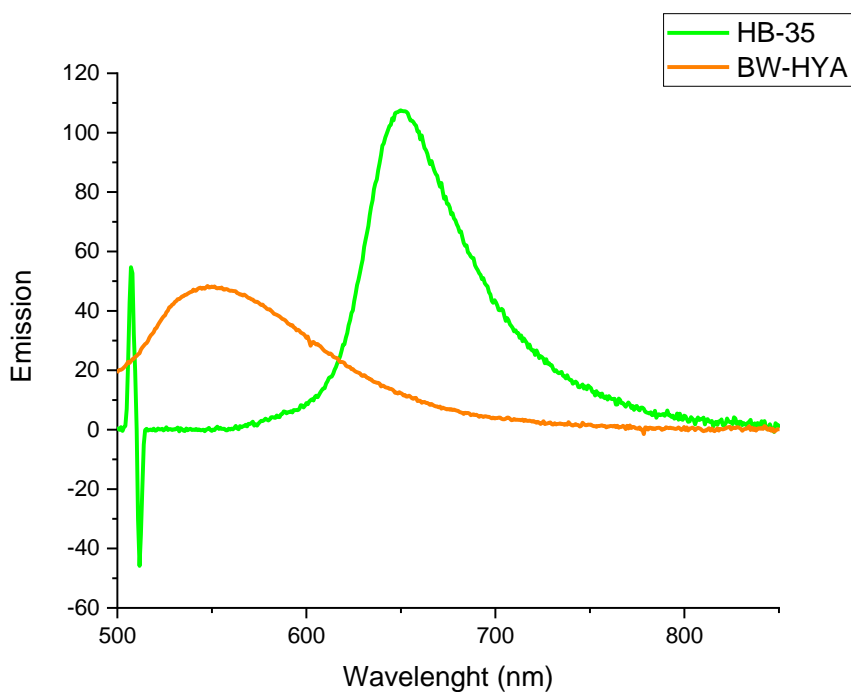


Figure IV.2.2.10. Spectres photoluminescence des composés 1f, 3c a l'état solide.

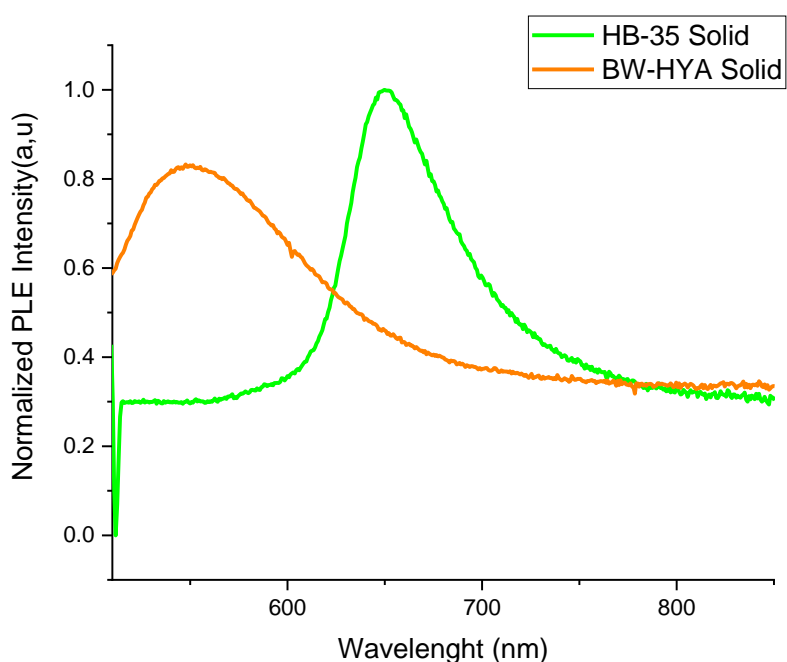


Figure IV.2.2.11 Spectres photoluminescence des composés 1f, 3c a l'état solide.

Dans tous les cas, le groupe électro-acceptant fluoro le plus fort a conduit à l'absorption la plus décalée vers le rouge. Lors de l'excitation dans la bande d'absorption principale, seule une faible fluorescence a été observée pour le composé (2c). Les composés 2f, 2g et 2e affichent une

émission à 621, 627 et 570 nm (figure 5 a, 5 b, 5 c, 5 d). Ces émissions sont caractérisées par un décalage de Stokes allant de 2190 cm^{-1} pour 2f à 2840 cm^{-1} pour 2e. Ce dernier paramètre est important pour l'obtention de grande efficacité de fluorescence pour les applications biologiques. Ils sont aussi plus décalés vers le rouge [102] étant donné l'importance de l'émission NIR pour l'imagerie in vivo de telles longueurs d'onde d'émission sont intéressantes malgré les faibles rendements quantiques d'émission, en particulier pour ces molécules de faible poids moléculaire.

Les spectres de photoluminescence des solides ont été également étudiés pour obtenir plus d'informations sur les agrégats moléculaires. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.



Figure IV.2.2.12 Image photoluminescence des composés 1f, 2f, 2c, 3c à l'état solide.

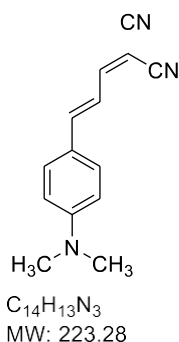
Tableau III. 6. Propriétés photo physiques des composés 1f, 2f, 3f, 2c, 3c à l'état solide.

Entrée	Solvent	λ_{Max}^F (nm)	Φ_F
1f	CH_2Cl_2	655.32	0.125
3f	CH_2Cl_2	410.68	pas de fluorescence
3c	CH_2Cl_2	547.53	0.048
2c	CH_2Cl_2	689.98	Pas de fluorescence
2f	CH_2Cl_2	510.28	Pas de fluorescence

Des maxima de spectres d'émission de fluorescence ont été observés dans la gamme de 410 et 690 nm. Pour les composés 1f, 2f, et 2c ont une structure push-pull comprenant un

donneur dialkylamino attaché à un noyau hétéroaromatique. Un tel assemblage favorise les TIC [103] (transfert de charge intramoléculaire) à l'état excité. Pour les spectres de photoluminescence à l'état solide pour 1f, 3f, 3c, 2c, et 2f ont été localisés respectivement à 655, 410, 547, 689 et 510 nm et décalés vers rouge. Il est aussi intéressant de noter que le rendement quantique des composés 1f et 3c 12.5 et 4.8%. Cependant les composés 3f, 2c et 2f sont des molécules non fluorescentes.

Synthèse de Malononitrile, (diméthylaminocinnamylidene) (2e)



Une solution de 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde (A) (350 mg, 2 mmol) et malononitrile (7c) (132 mg, 2 mmol) dans l'éthanol (15 ml) et 2,2 mg de pipérazine ont été ajoutés au mélange. Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 4 heures puis été évaporé et cristallisé. Le produit obtenu a été filtré et lavé au pentane. A la fin ce produit (3) a été cristallisé avec de l'éthanol pour donner (300 mg, 67% de rendement).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$), = 7.49 (d, J = 3 Hz, 1H), 7.47 (s, 2H), 7.17 (d, J = 15 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 12 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 9 Hz, 2H), 3.10 (s, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$), = 160 (CH), 152.5 (Cq), 151 (CH), 131.1 (CH), 121.6 (Cq), 116.9 (CH), 114.5 (C, CN), 114.5 (Cq), 112.6 (CH), 111.6 (C, CN), 39.7 (CH₃).

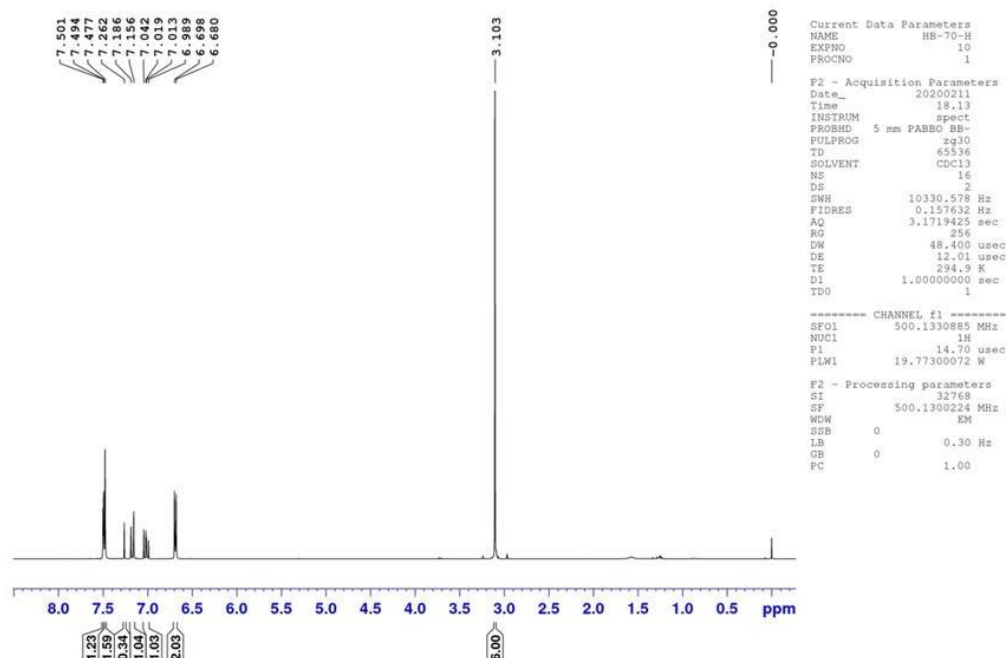


Figure IV.10.a 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) de la molécule push-pull **2e**.

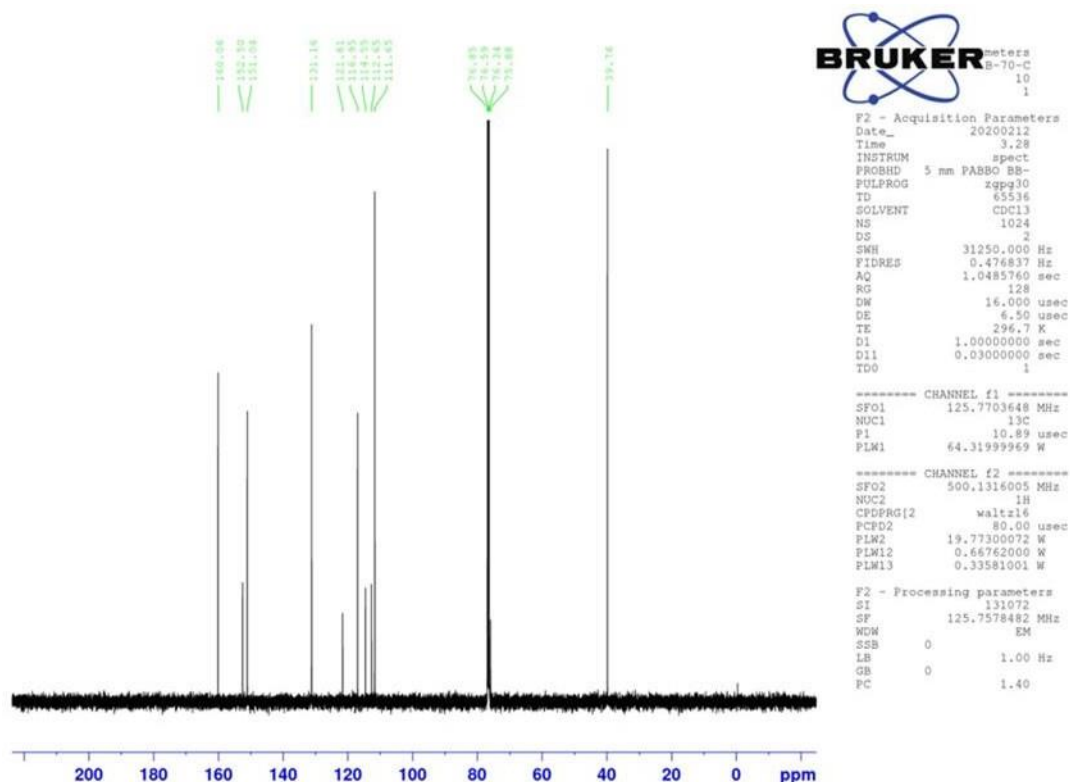
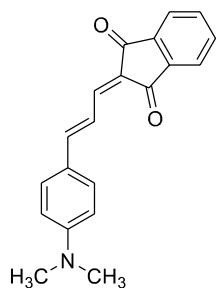


Figure IV.10.b ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2e**
Synthèse de 1,3-Indandione, 2-diméthylamino-cinnamaldehyde (2g)



$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
MW: 303.36

Une solution de 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde (A) (80 mg, 0,46 mmol) et de 1, 3 - Indandione (73,94 mg, 0,506 mmol) dans l'éthanol (5 ml) a été traitée par portion avec 0,01 ml de pipéridine et agitée à 60 °C pendant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, la réaction a été extraite avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de brine. Le produit (2g) a été isolé après purification par chromatographie sur colonne en utilisant DCM/acétate d'éthyle : 98 / 2

comme éluant pour obtenir (35.6 mg, 26% de rendement).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), = 8.26 (d, J = 12 Hz, 1H), 7.90 (m, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.63 (d, J = 12 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 14 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 9 Hz, 2H), 3.08 (s, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), = 191.2 (Cq), 190.8 (Cq), 153.4 (CH), 146.4 (CH), 140.7 (Cq), 134.5 (CH), 134.3 (CH), 131.3 (CH), 124.6 (Cq), 122.6 (CH), 122.4 (CH), 119.6 (CH) 112.3 (CH), 40.4 (CH_3).

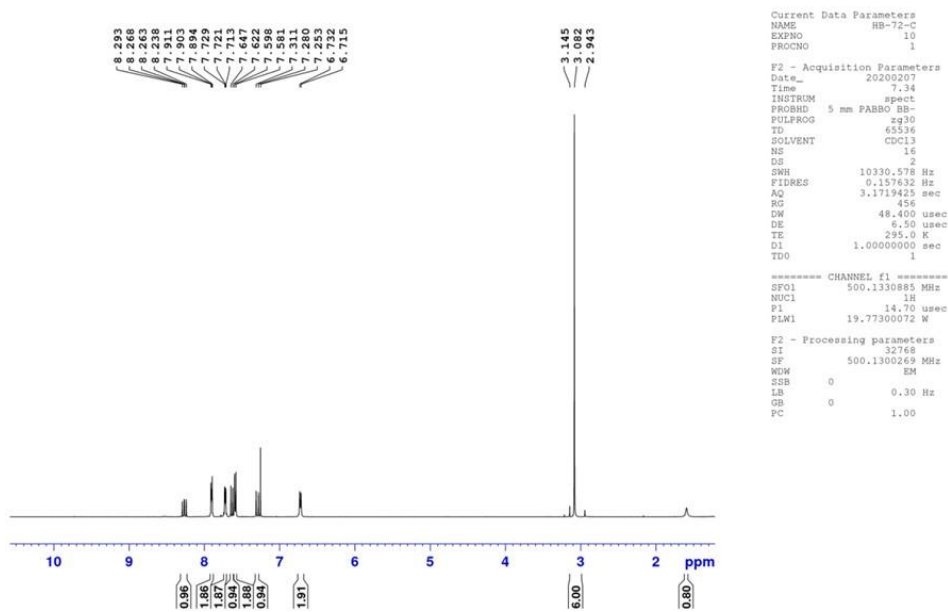


Figure IV.11.a ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2g**.

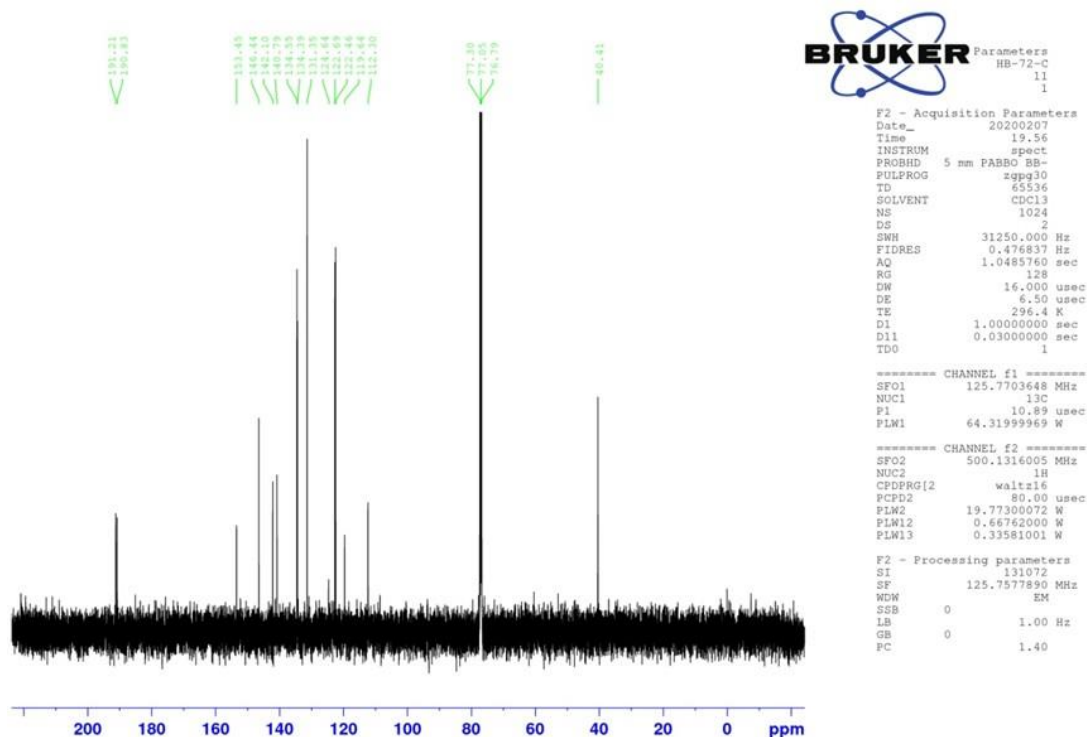
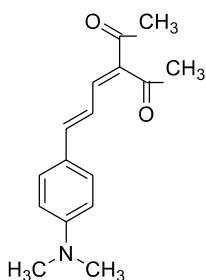
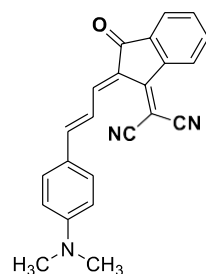


Figure IV.11.b ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2g**.

Synthèse de 2,4-Pentadione diméthylaminocinnamaldehyde (2b)

C₁₇H₂₃N₂O₂
MW: 273.38

Une solution de 4-diméthyl-amino cinnamaldehyde (A) (80 mg, 0,46 mmol) et d'acétylacétone (7b) (0,082 ml, 0,80 mmol) dans Ac₂O (5 ml) et 0,01 ml de pyridine a été chauffée pendant 24 heures à reflux. Après refroidissement à température ambiante. Le mélange a été extrait avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de brine, puis séchée avec MgSO₄. Le résidu obtenu a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du pentane / acétate d'éthyle : 8/2, 6 / 4 comme éluant pour donner (63,4 mg, 54% de rendement). (Pendant la cristallisation)

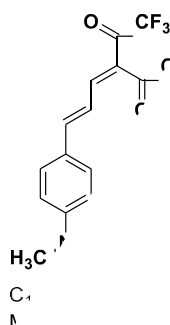
Synthèse de Propanedinitrile, [2-3-4-(diméthylamino) phenyl (2h)

C₂₃H₁₇N₃O
MW:351.41

Une solution de 4-diméthylaminocinnamaldehyde (A) (105 mg, 0,6 mmol) et de 1-dicyanométhylène- 3-indanone (38,84 mg, 0,2 mmol) dans l'éthanol (5 ml) et (0,016 ml, 0,2 mmol) de pyridine a été chauffée pendant 18 heures à reflux. Après refroidissement à température ambiante. Le mélange a été extrait avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de brine et de MgSO₄ séché. Le résidu de la phase organique a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant DCM / Acétate d'éthyle : 98 / 2 comme éluant pour obtenir (93,2 mg, 44% de rendement).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃), = 8.65 (m, 2H), 8.47 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.68 (dd, *J* = 9 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 15 Hz, 1H), 6.68 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 3.11 (s, 6H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃), = 189 (Cq), 160.2 (Cq), 156.1 (CH), 153.1 (Cq), 148.9 (CH), 139.9 (Cq), 137.2 (Cq), 134.6 (CH), 133.9 (CH), 132.5 (CH), 125 (CH), 123.3 (CH) 122.4 (Cq), 120.2 (CH), 115.2 (C, CN), 115.1 (C, CN), 112.2 (CH), 40.3 (CH₃).

Synthèse de 3-3 [4-diméthylamino phenyl-2propen-1ylidene] -1 1 1 5 5 5**hexafluoro-2-4pentanedione (2f)**

Une solution de 4-diméthylaminocinnamaldéhyde (A) (100 mg, 0,57 mmol, 0,24 mL) et de 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoroacétylacétone (7d) (142,31 mg, 0,68 mmol, 0,1 mL) dans l'anhydride acétique (10 mL) et 0,01 ml de pipéridine a été chauffée à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement à température ambiante. Le mélange réactionnel a été versé dans de l'eau/glace, et la suspension aqueuse a été extraite avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de NaHCO₃ et de la brine. Puis, séché avec

MgSO₄. Le produit a été purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂) en utilisant comme éluant le pentane/acétate d'éthyle = 8:2 (v/v). Après cristallisation (chloroforme /pentane), (2f) a été obtenu (193,5 mg, 93% de rendement) sous la forme d'un solide rouge. $R_f = 0.16$.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃), $\delta = 7.74$ (d, $J = 12$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 9$ Hz 2H), 7.36 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J = 12$ Hz, $J = 14$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.10 (s, 6H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃), $\delta = 183.9$ (q, $J_{C,F} = 38$ Hz), 178.2 (q, $J_{C,F} = 35$ Hz), 157.4 (br, CH), 156.1 (br, CH), 153.6 (Cq), 132.6 (CH), 122.5 (Cq), 120.6 (Cq), 117.2 (CH), 116.5 (q, $J = 290$ Hz), 115.4 (q, $J = 290$ Hz), 112.0 (CH), 40.2 (CH₃).

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃), $\delta = 70.8$ (s, CF₃), 74.9 (s, CF₃).

HRMS (ESI) calc for C₁₆H₁₄F₆NO₂ [M, H]⁺: 366.0929, found Mass: 366.0925.

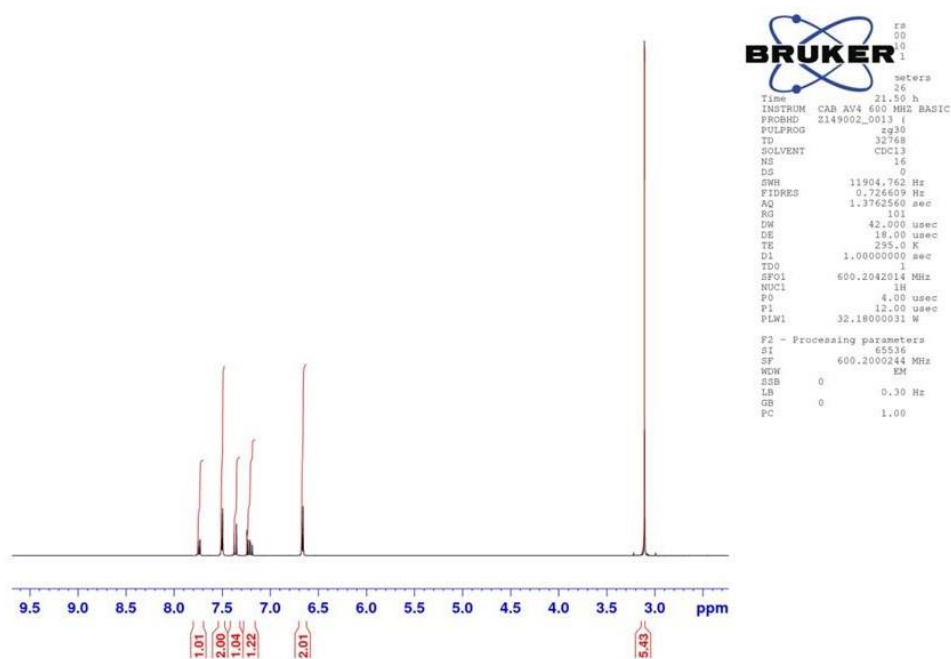


Figure IV.13.a ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2f**.

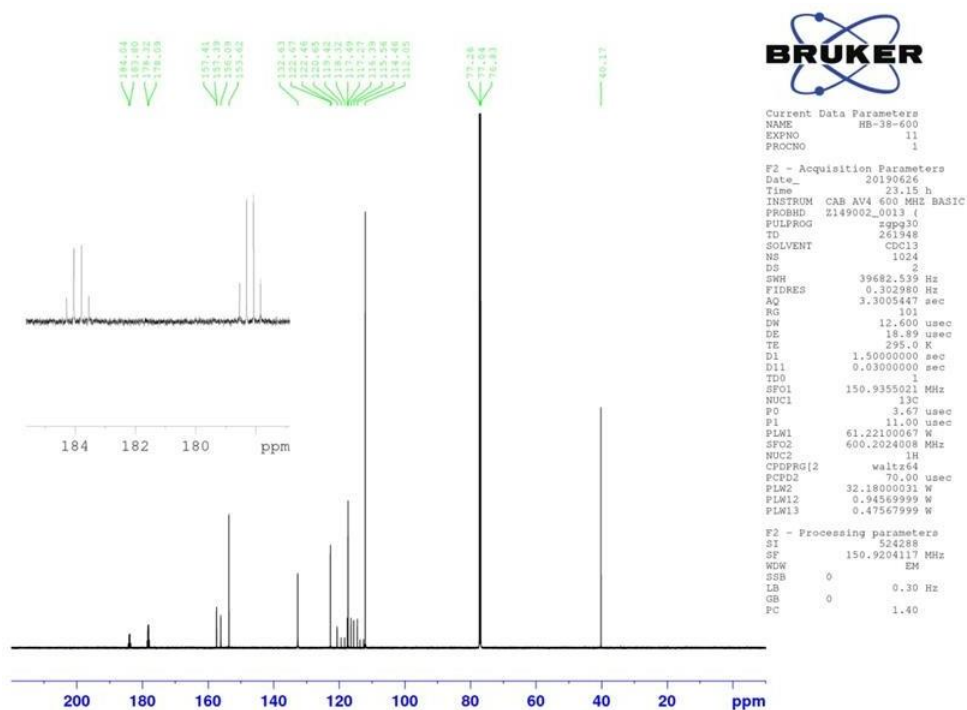


Figure IV.13.b ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2f**

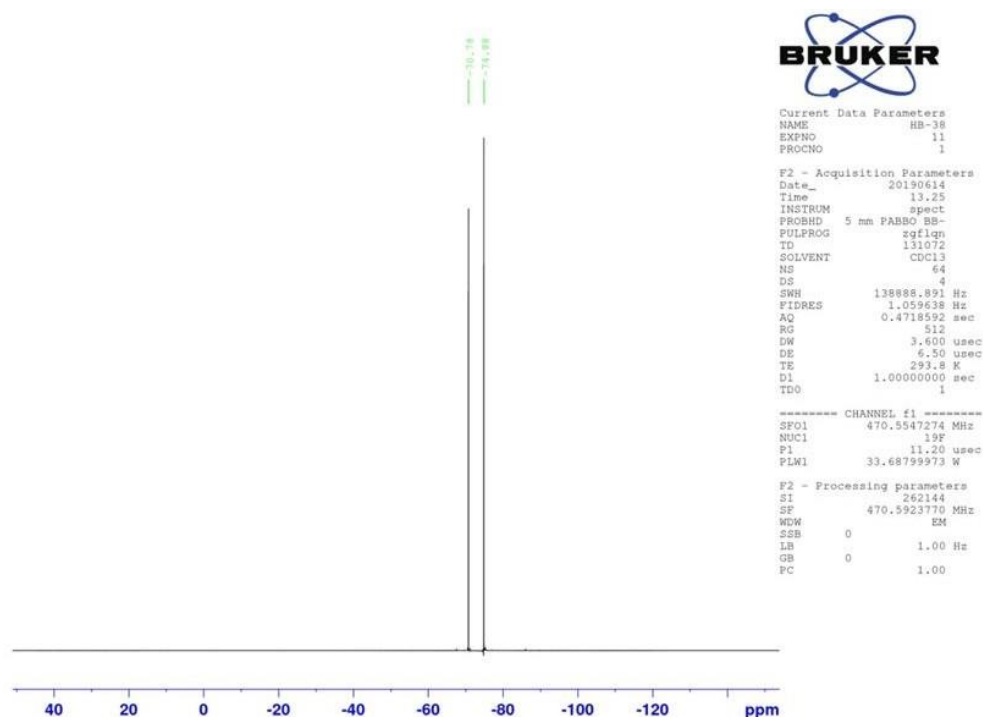
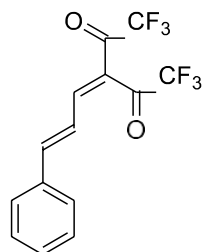


Figure IV.13.c ^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **2f**

Synthèse de trans-cinnamaldehyde 1, 1, 1, 5, 5, 5, hexafluoro-2-4-pentanedione (3f)



$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_2$
MW: 322.21

Une solution de cinnamaldehyde (B) (750 mg, 5,67 mmol, 0,71 mL) et de 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoroacétylacétone (7d) (4,97 mmol, 0,7 mL) dans l'anhydride acétique (10 mL) a été chauffée à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante. Le mélange réactionnel a été versé dans de l'eau/glacé, et la suspension aqueuse a été extraite avec du DCM. La

phase organique a été lavée avec une solution saturée de NaHCO_3 et de la brine. Puis, séché avec MgSO_4 . Le produit a été purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2) en utilisant comme éluant pentane/ DCM = 5 :5 (v/v). Après cristallisation (chloroforme /pentane), (3f) a été obtenu (682,33 mg, 38% de rendement) sous la forme d'un solide jaune.

$R_f = 0.4$.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), $\delta = 7.71$ (d, $J = 12$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 9$ Hz 2H), 7.51 (dd, $J = 12$ Hz, $J = 14$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J = 9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3), $\delta = 184$ (q, $J_{C,F} = 74$ Hz), 178.4 (q, $J_{C,F} = 74$ Hz), 153.7 (CH), 153.4 (CH), 153.3 (Cq), 134.3 (CH), 132.1 (Cq), 129.2 (q, $J = 291$ Hz), 129 (q, $J = 294$ Hz), 126 (CH), 121.7 (CH), 116.9 (CH), 115.9 (CH), 114.5 (CH).

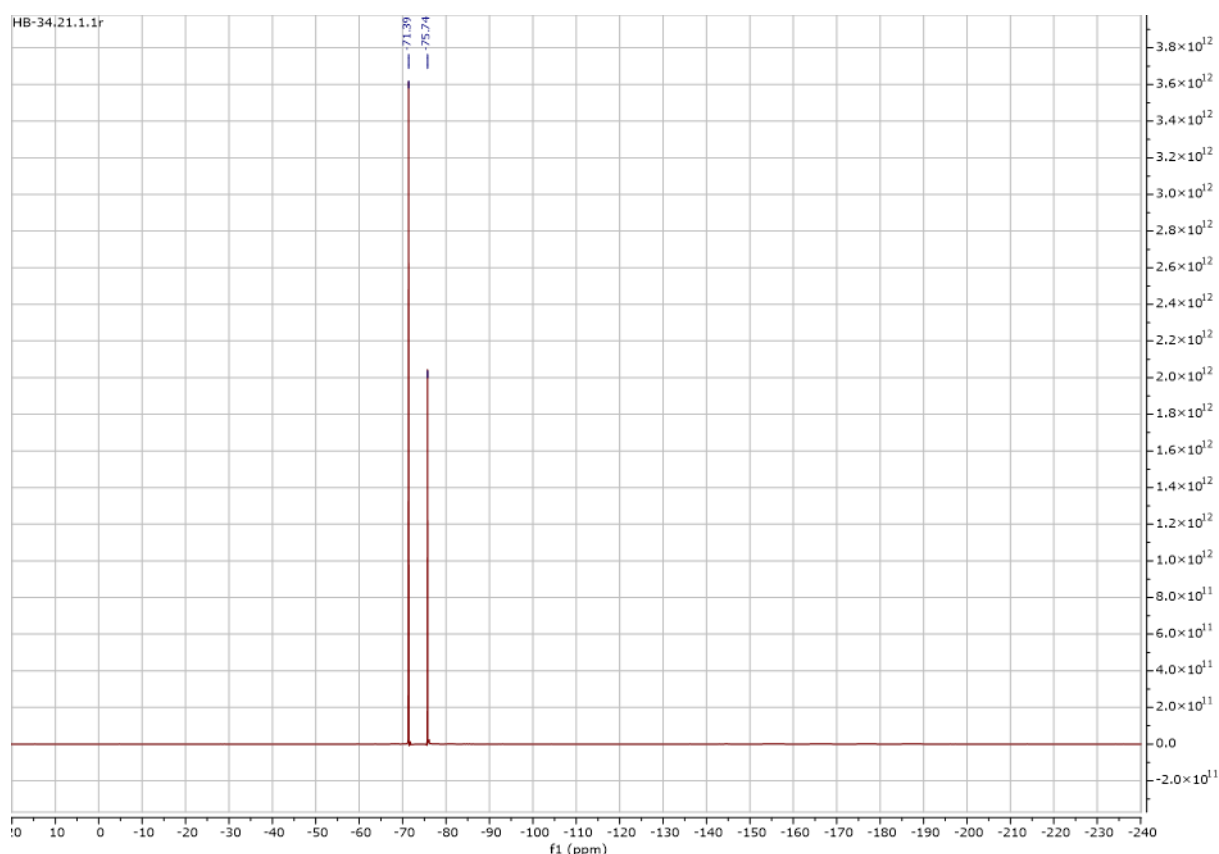
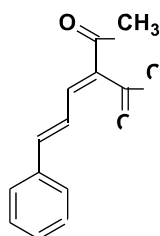
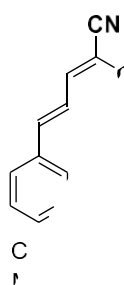


Figure IV.14.c ^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **3f**. Synthèse 2.4-Pentadione cinnamaldehyde) 3b



C₁
N

Une solution de cinnamaldehyde (B) (10 ml, 1,258 mmol) a été ajoutée à l'acétylacétone (7b) (10 ml, 1,030 mmol) dans un ballon à fond rond sous agitation continue. Le mélange a été laissé refroidir à température ambiante et la pipéridine (1 mmol, 0,01 ml) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation constante. L'agitation s'est poursuivie pendant 10 minutes. Le mélange a ensuite été conservé au réfrigérateur pendant 48 heures. Ensuite, le mélange a été extrait avec du DCM et de l'acide chlorhydrique à 5% pour donner (780mg, 36% de rendement). $R_f = 0.16$. (au cours de la cristallisation).



Propanedinitrile, (3-phenyl-2-propen-1-ylidene) (3e).

Le cinnamaldéhyde (B) (1,26 ml, 10 mmol) a été ajouté à une solution de malononitrile (7c) (660 mg, 10 mmol) dans 10 ml d'eau distillée. La réaction a été chauffée à 70 °C pendant 2 h. La réaction a été suivie par TLC. Après extraction avec DCM, lavage avec Na₂CO₃/H₂O, brine et séchage avec MgSO₄, la cristallisation (chloroforme /pentane) a été effectuée pour obtenir 3e (1670 mg, 93% de rendement).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), δ = 7.57 (m, 3H), 7.48 (m, 3H), 7.29 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), δ = 160 (CH), 150.4 (CH), 133.9 (C_q), 132.1 (CH), 129.3(CH), 129.0 (CH), 126.3 (CH), 113.5 (C, CN), 111.7 (C, CN), 83.0 (C_q).

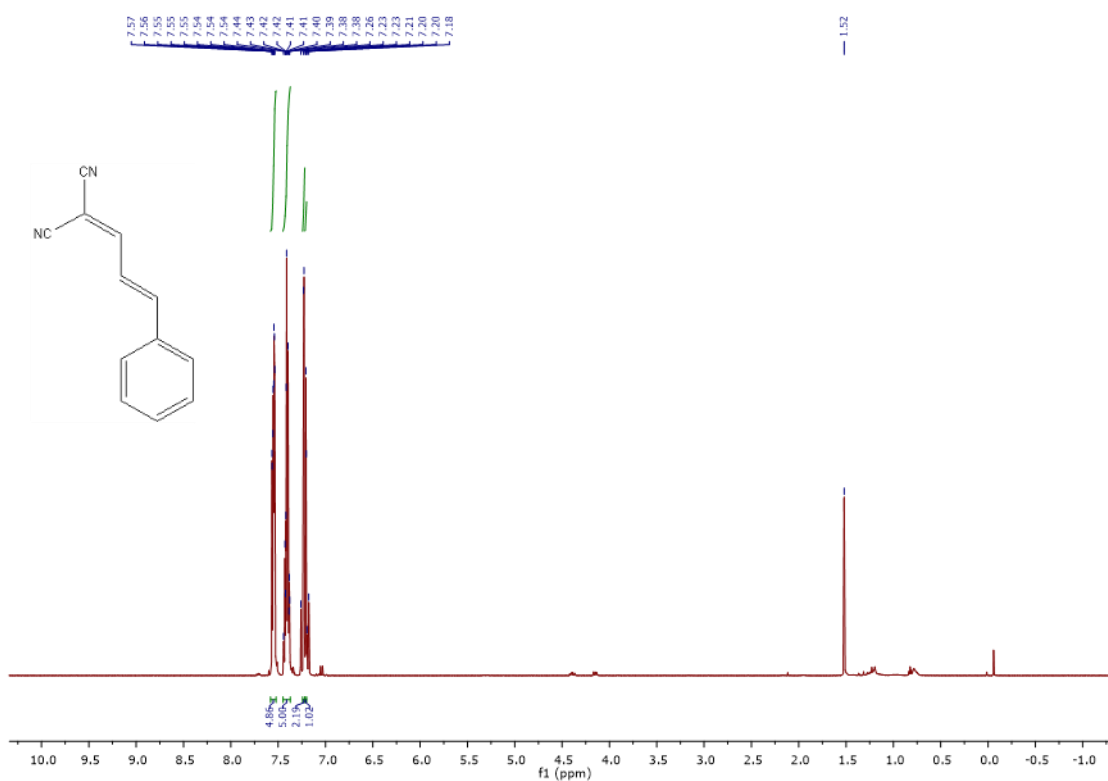


Figure IV.15.a ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull **3e**

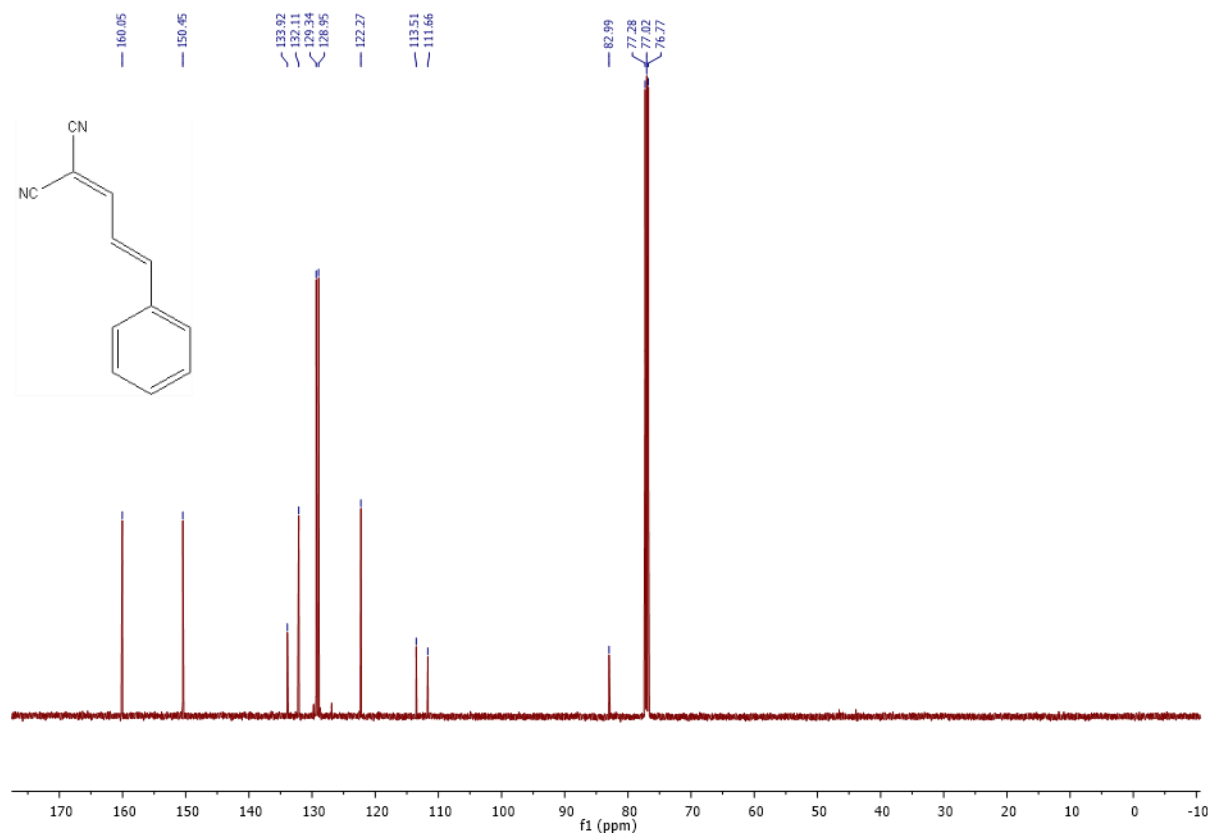
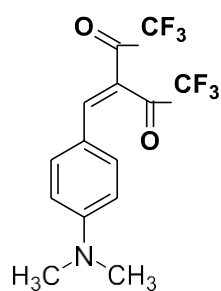


Figure IV.15.b ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull 3e.

Synthèse de diméthylaminobenzaldéhyde 1 1 1 5 5 5 hexafluoro (1f)



C₁₄H₁₁F₆NO₂
MW: 339.24

Une solution de diméthylaminobenzaldéhyde (C) (770 mg, 5,16 mmol, 0,7 ml) et de 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoroacétylacétone (7d) (4,97 mmol, 0,7 ml) dans l'anhydride acétique (10 ml) a été chauffée à reflux pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante. Le mélange réactionnel a été versé dans de l'eau/glacé, et la suspension aqueuse a été extraite avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de NaHCO₃ et de la brine. Puis, séché avec MgSO₄. Le produit a été purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂) en utilisant comme éluant pentane/

DCM = 8:2 (v/v). Après cristallisation (chloroforme /pentane), (1f) a été obtenu (792 mg, 39% de rendement) sous la forme d'un solide rouge. **R_f** = 0.16.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), δ = 7.87 (s, 1H), 7.36 (d, *J* = 9 Hz 2H), 6.68 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 3.15 (2, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), $\delta = 187.4$ (q, $J_{\text{C,F}} = 35$ Hz), 177.9 (q, $J_{\text{C,F}} = 35$ Hz), 154.2 (Cq), 152.1 (CH), 152 (Cq), 135 (CH), 119.3 (Cq), 116.4 (q, $J = 300$ Hz), 115.3 (q, $J = 298$ Hz), 112 (CH), 40.1 (CH_3).

^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3), $\delta = 70.3$ (s, CF_3), 76.1 (s, CF_3).

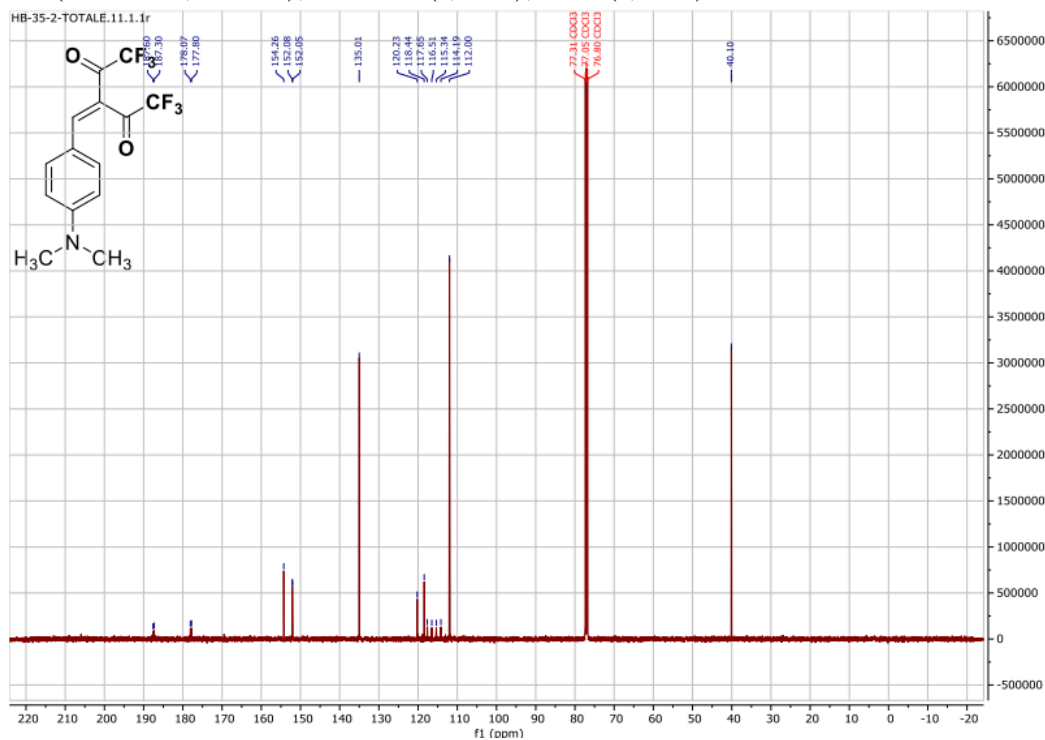


Figure IV.16.a ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **1f**.

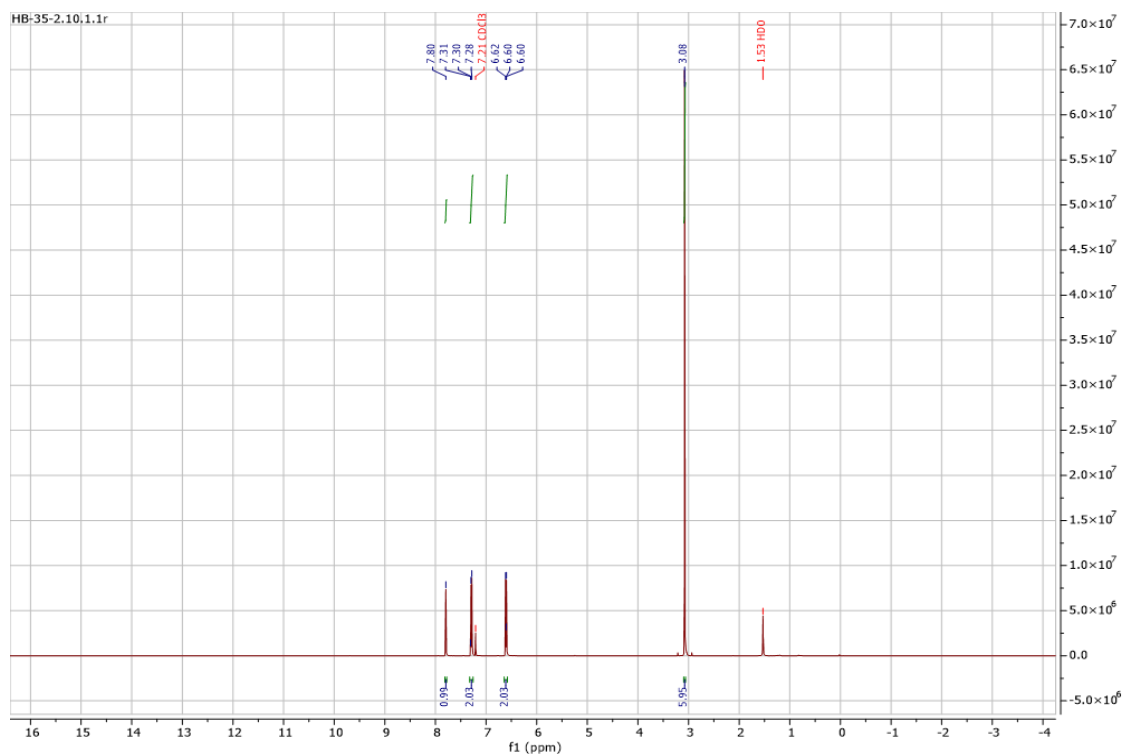


Figure IV.16.b ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **1f**

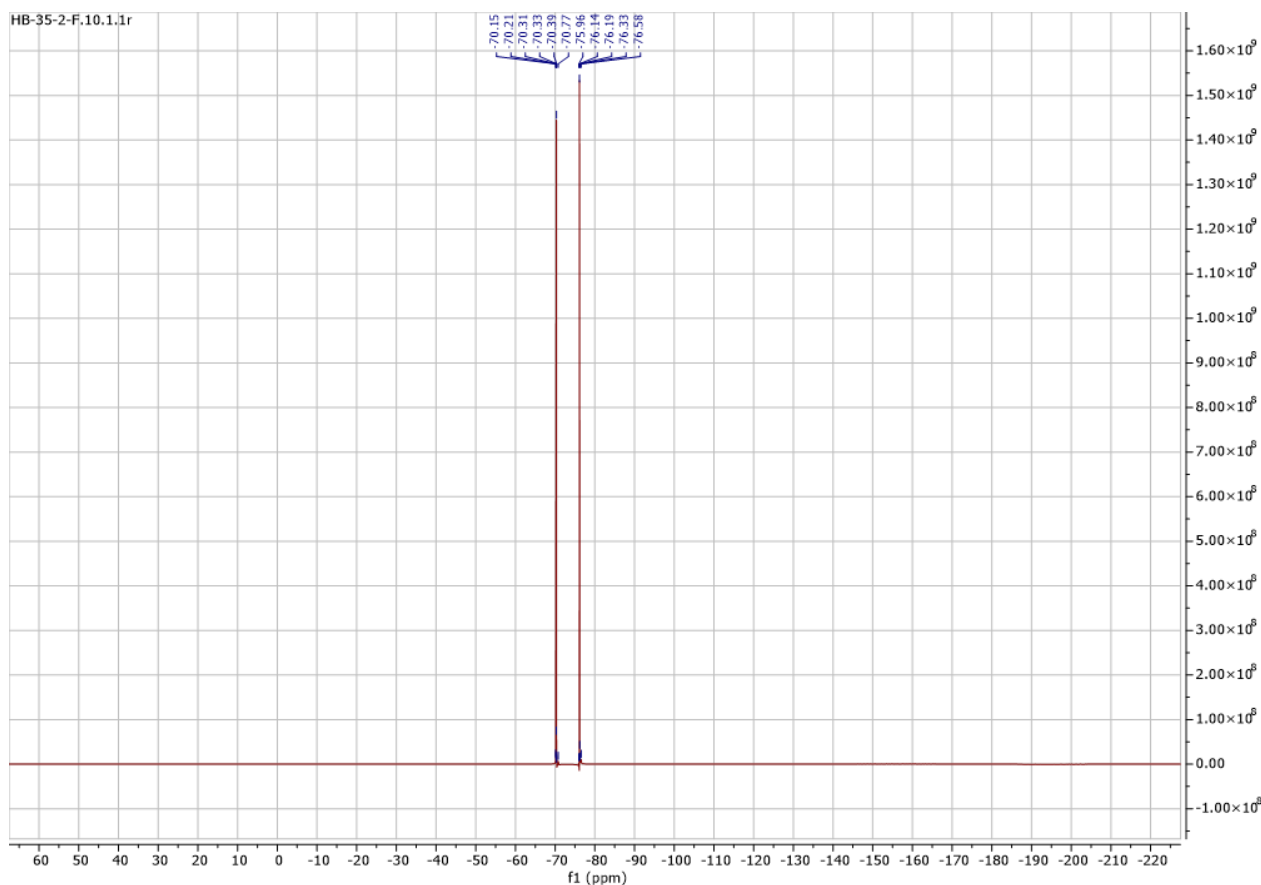
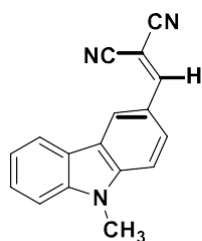


Figure IV.16.c ^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull **1f**.

Synthèse de Propanedinitrile, [(9-méthyl-9H-carbazol-3-yl) méthylène (i-1)]



$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3$
MW: 257.30

Une solution de 9-méthylcarbazole-3-carboxaldéhyde (**i**) (80 mg, 0,38 mmol) et de malononitrile (**7c**) (30,4 mg, 0,46 mmol) dans l'éthanol (3 ml) et 0,01 ml de pipéridine ont été ajoutés au mélange. Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux à 60 °C pendant 4 h. Le mélange réactionnel a été extrait avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de la brine. Le résidu de la phase organique a

été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du pentane / acétate d'éthyle : 8 / 2 comme éluant pour donner (70 mg 72% de rendement).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), = 8.62 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 8.09 (dd, $J = 2$ Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.48 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 7.38 (m, 1H), 3.92 (s, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3), = 160.1 (CH), 144.3 (Cq), 141.8 (Cq), 128.7 (CH), 127.5 (CH), 124.9 (CH), 123.6 (Cq), 126.7 (CH), 122.5 (C, CN), 122.4 (C, CN), 120.1 (CH), 120.9 (CH), 115.1 (Cq), 114.1 (Cq), 109.5 (CH), 109.4 (CH), 29.5 (CH₃).

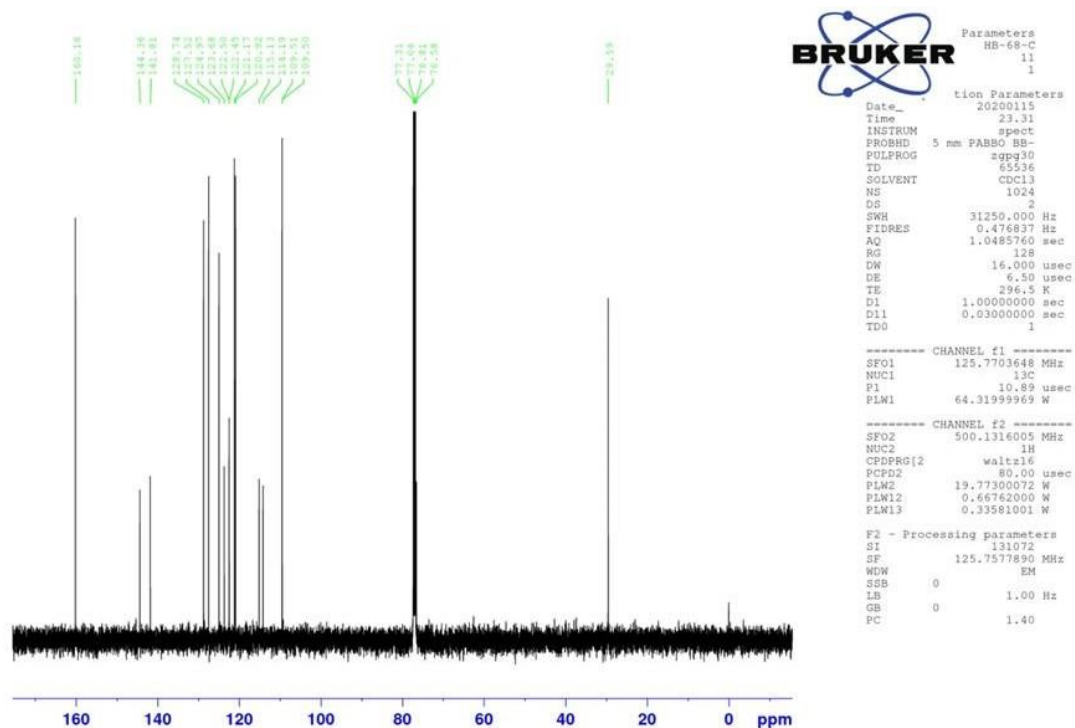


Figure IV.17.a ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-1).

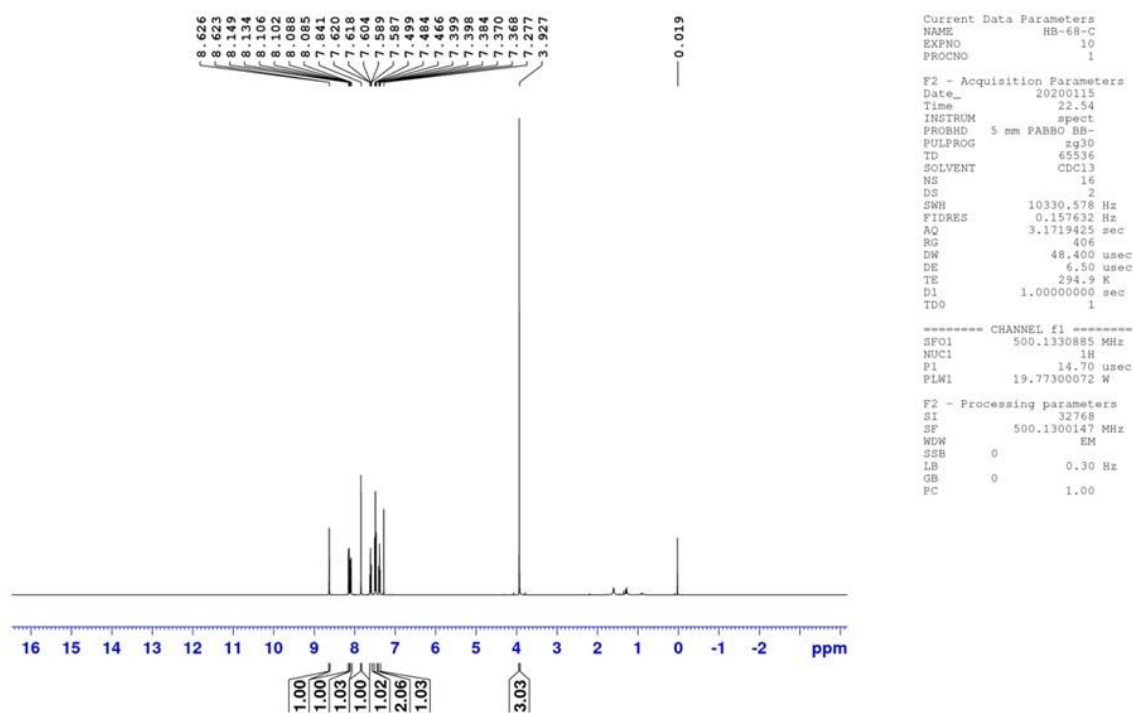
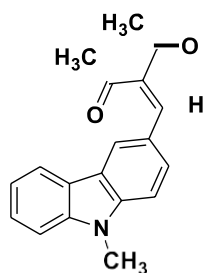


Figure IV.17.b ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-1).

Synthèse de 2,4-Pentadione 9-Méthylcarbazole-3-carboxaldehyde (i-5)

C₁₉H₁₇NO₂
MW: 291.35

Une solution de 9-méthylcarbazole -3 - carboxaldéhyde (i) (80 mg, 0,38 mmol) a été ajoutée à l'acétylacétone (7b) (0,047 ml, 0,46 mmol) dans un ballon à fond rond sous agitation continue. Le mélange a pu refroidir à température ambiante et la pipéridine (1 mmol, 0,01 ml) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation constante. L'agitation s'est poursuivie pendant 10 minutes. Le mélange a ensuite été conservé au réfrigérateur pendant 48 heures. Ensuite, le mélange a été extrait avec du DCM et de l'acide chlorhydrique à 5%. Le résidu de la phase organique a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du pentane / acétate d'éthyle : 8 / 2, 5/5 comme éluant pour donner (58.7 mg 53% de rendement).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), = 8.17 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.44 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), = 206.7 (Cq), 196.4 (Cq), 142.2 (Cq), 141.6 (CH), 141.5 (Cq), 141.1 (Cq), 127.7 (CH), 126.7 (CH), 123.6 (Cq), 123.3 (Cq), 123.1 (CH), 122.5 (Cq), 120.5 (CH), 120 (CH), 109.1 (CH), 109 (CH), 31.7 (CH₃), 29.3 (CH₃), 26.5 (CH₃).

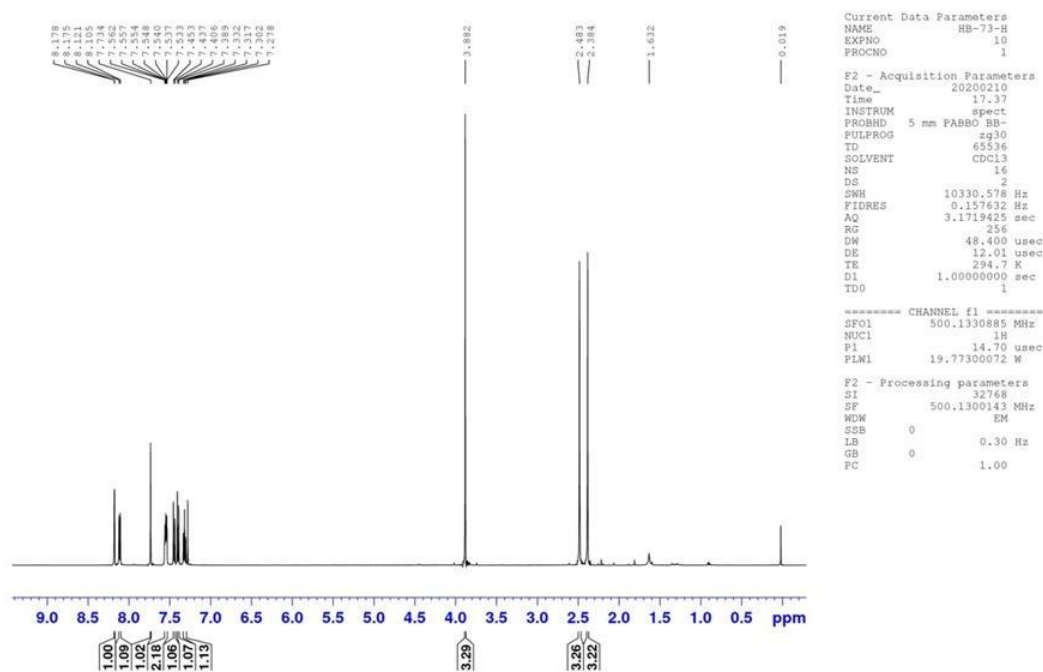


Figure IV.18.a ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-5).

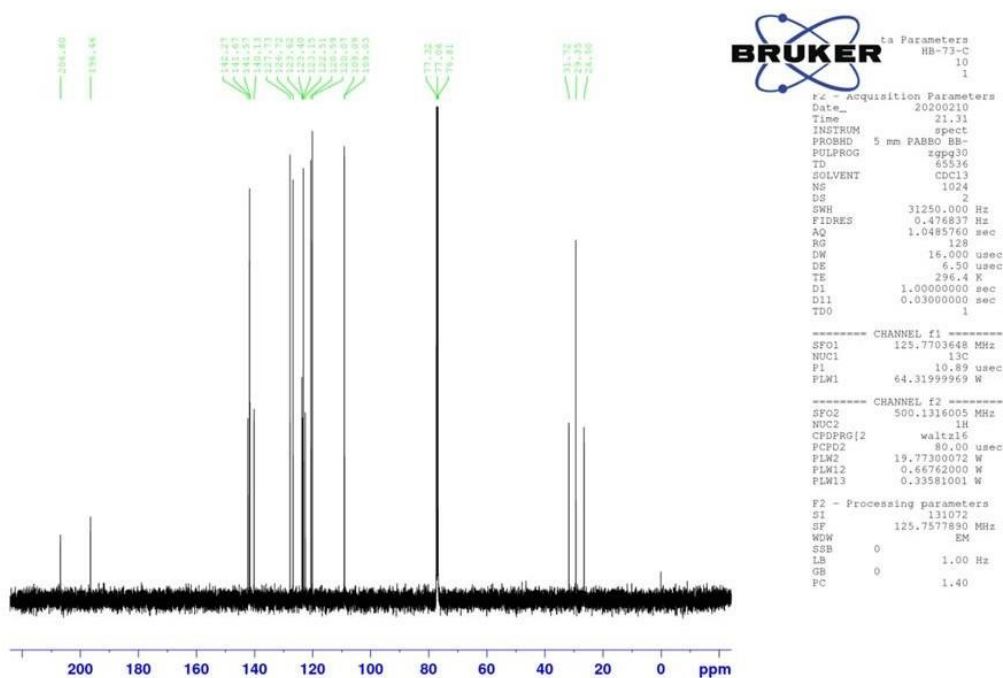
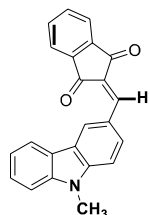


Figure IV.18.b ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-5).

Synthèse de 1,3-Indandione, 9-Méthylcarbazole-3-carboxaldéhyde (i-3)

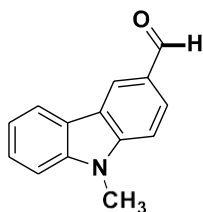


C₂₃H₁₅NO₂
MW: 337.38

Une solution de 9-méthylcarbazole -3 - carboxaldéhyde (i) (80 mg, 0,38 mmol) et de 1, 3 - Indandione (68,7 mg, 0,47 mmol) dans l'acétonitrile (5 ml) a été traitée par portions avec 0,01 ml de pipéridine et agitée à 40 °C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, la réaction a été extraite avec du DCM. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de la

brine. Le produit a été isolé après purification par chromatographie sur colonne en utilisant dcm/acétate d'éthyle : 98/2, pour donner (95,9 mg 75% de rendement).

Synthèse de 9-Méthylcarbazole -3 - Carboxaldéhyde (i)



Une solution de DMF (5m) contenant du 9-méthylcarbazole (j) (1000mg, 5.51mmol) a été refroidie à 0 °C. POCl₃ (16,43mmol, 1,53ml) a été lentement ajouté goutte à goutte à ce mélange réactionnel à 0 °C, sur une

période de 15 minutes. On a laissé la solution s'agiter à

température ambiante C₁₄H₁₁NO
MW: 209.25 pendant une heure. Ensuite, le mélange de solutions a été chauffé à 80 °C

pendant 8 heures. Après refroidissement, les mélanges de réaction ont été versés dans de l'eau glacée. La solution d'hydroxyde de sodium a été éliminée sous pression réduite. La matière organique a été séparée, et la couche aqueuse a été extraite avec du DCM. Elle a été lavée avec de la brine et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Le filtrat a été concentré, et le résidu a été chromatographié sur gel de silice pentane / acétate d'éthyle : 8 / 2 comme éluant, pour donner (i) (932mg, 80% de rendement) et (ii-1) (56mg, 4% de rendement).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), = 10.08 (s, H), 8.58 (s, 1H), 8.13 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 8 Hz 1H), 7.54 (t, J = 7 Hz, 1H), 7.44 (dd, J = 4 Hz, 2H), 7.32 (t, J = 7 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), = 191.8 (Cq), 144.5 (Cq), 141.7 (Cq), 128.5 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 123.9 (CH), 123.0 (Cq), 122.9 (Cq), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 109.1 (CH), 108.7(CH), 29.4 (CH₃).

¹H NMR (C₂D₂Cl₄) δ 7.71 (s, 2H), 7.61 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.31 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 3.36 (s, 3H).

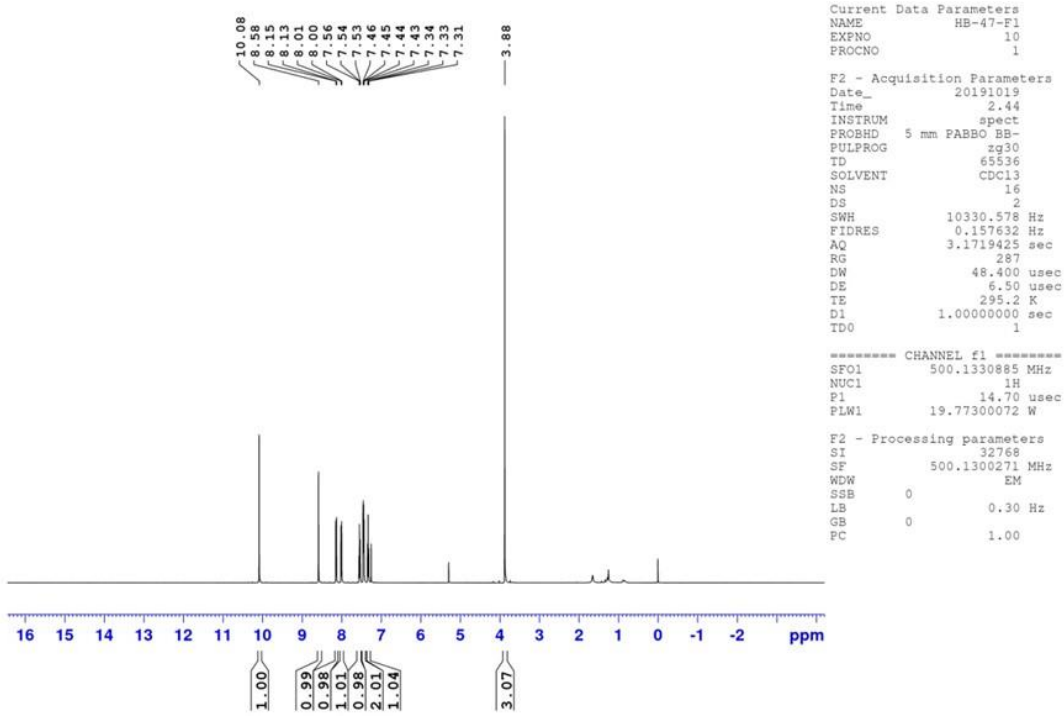


Figure IV.19.a ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i).

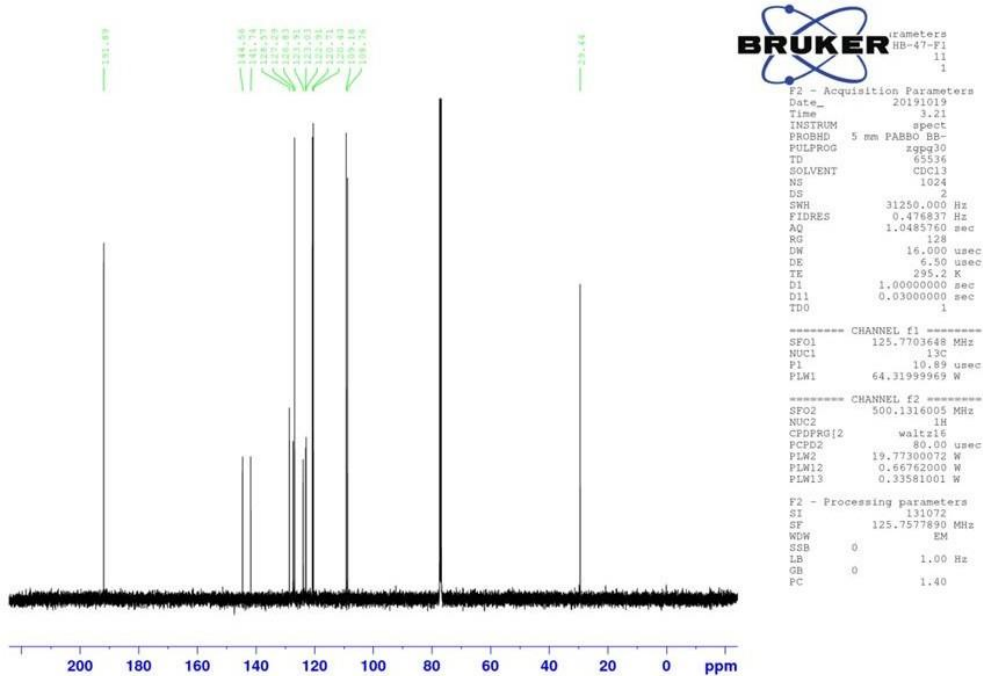
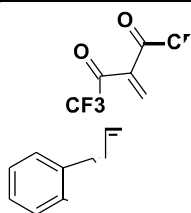


Figure IV.19.b ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i).

Synthèse de 2, 4-Pentanedione, 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-9-Méthylcarbazole**– 3 -Carboxaldéhyde (i-4)**

Une solution de 9-Méthylcarbazole -3 - Carboxaldéhyde (80 mg, 0.38 mmol) et d'hexafluoroacétylacétone (94.9 mg, 0.45 mmol, 0.063 ml) dans AC₂O (3 ml) a été chauffée à reflux à 70 °C pendant 8 heures, après refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel a été versé dans de l'eau/glace, et la suspension aqueuse a été extraite avec du DCM.

La phase organique a été lavée avec une solution saturée de la brine et de MgSO₄ séché. Le résidu de la phase organique a été purifié par chromatographie sur colonne en utilisant Pentane / Acétate d'éthyle : 8 / 2 comme éluant.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), δ = 8.24 (s, 1H), 8.20 (d, *J* = 2 Hz 1H), 8.08 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.57 (t, 1H), 7.53 (d, *J* = 2 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 16 Hz, 2H), 7.35 (t, 1H), 3.89 (s, 3H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃), δ = 187.2 (C_q), 178.1(q, *J*_{C,F} = 36 Hz), 142.9 (q, *J*_{C,F} = 3 Hz), 153.3 (CH), 129.1 (CH), 127.4 (CH), 125.6 (CH), 121.1 (CH), 120.7 (CH), 109.7(CH), 109.4 (CH), 29.4 (CH₃).

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃), δ = 70.4 (s, CF₃), 76 (s, CF₃).

HRMS (ESI) calc for C₁₉H₁₂F₆NO₂ [M, H]⁺: 400.0772, found Mass: 400.0769.

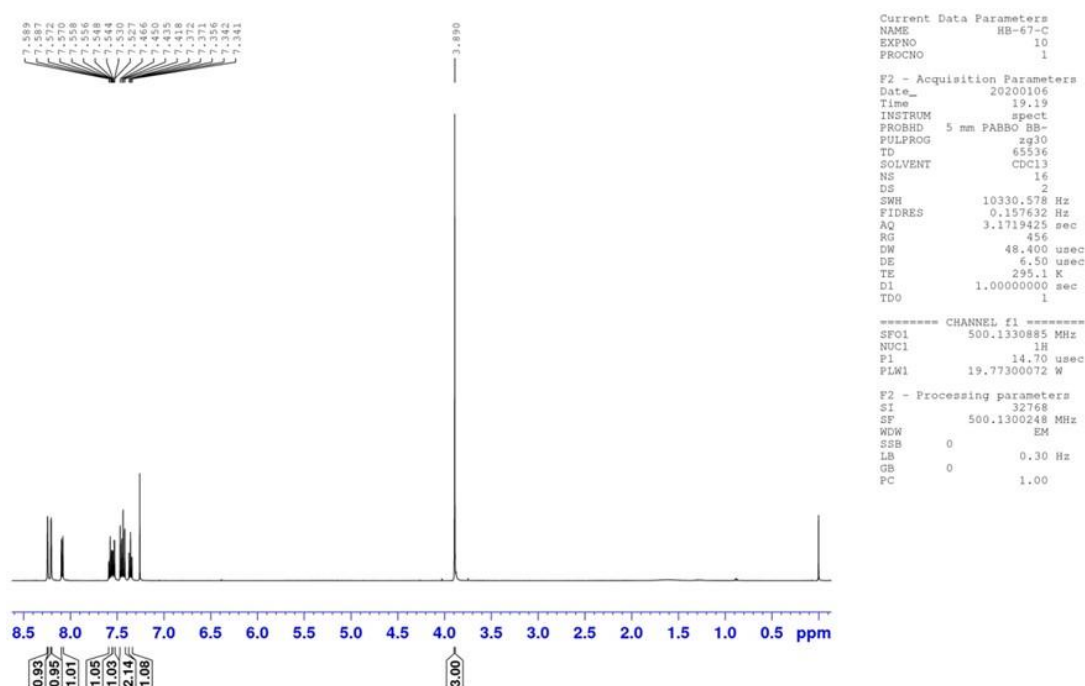


Figure IV.20.a ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-4).

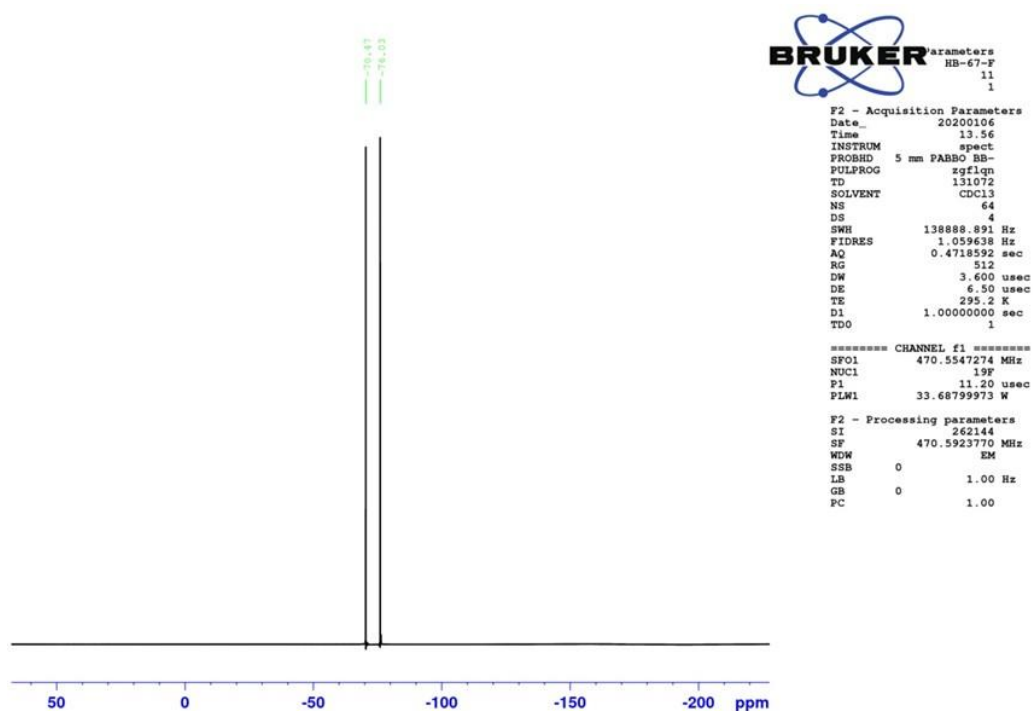


Figure IV.20.b ¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-4).

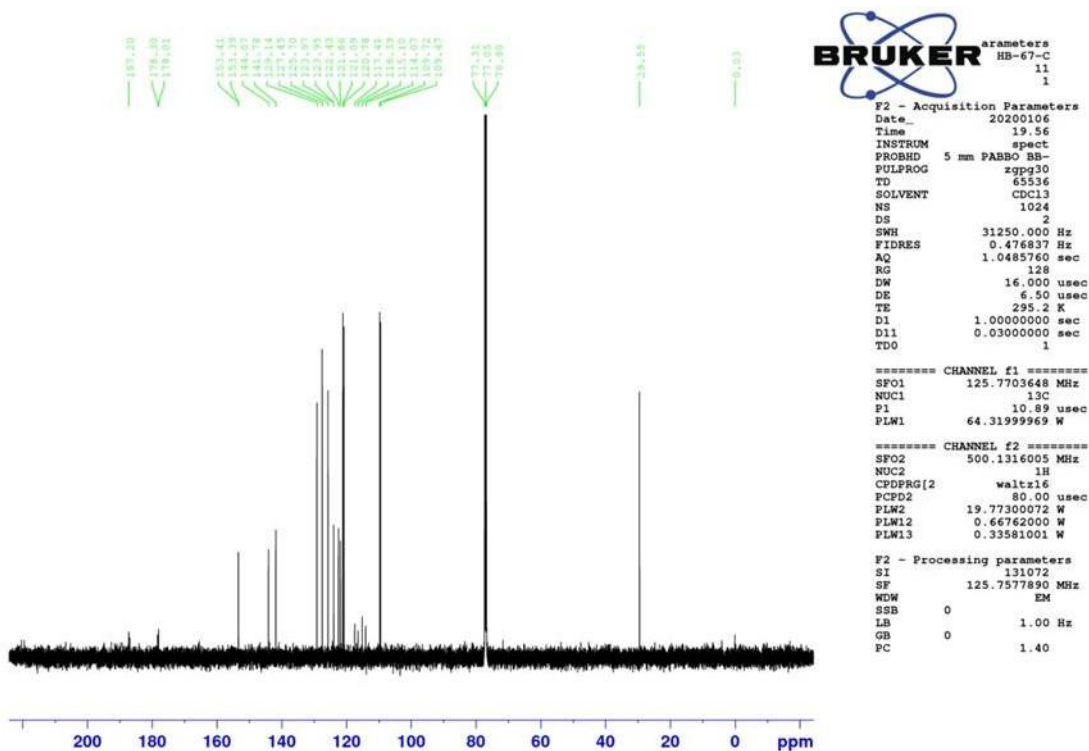
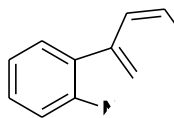


Figure IV.20.c ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (i-4).

Synthèse de 9-methyl-9H-carbazole (j)

C1⁻
N⁻

L'iodométhane MeI (10 mmol, 0,62 ml) et l'hydroxyde de potassium KOH (60 mmol, 3,39 ml) ont été ajoutés à une solution de carbazole (1,69 g, 10 mmol) dans du DMSO (20 ml) sous agitation. La réaction a été agitée pendant 24 heures à 80 °C. La réaction a été calmée avec de l'eau. Un précipité blanc s'est formé. Il a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau et du pentane, et enfin séché sous vide pour donner (1715mg, 94%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃), = 8.09 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 13 Hz 2H), 7.38 (d, *J* = 7Hz, 2H), 7.22 (dd, *J* = 12 Hz, *J* = 14 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃), = 140.9 (C_q), 125.6 (CH), 122.7 (C_q), 120.3 (CH), 118.4 (CH), 108.4 (CH), 29.0 (CH₃).

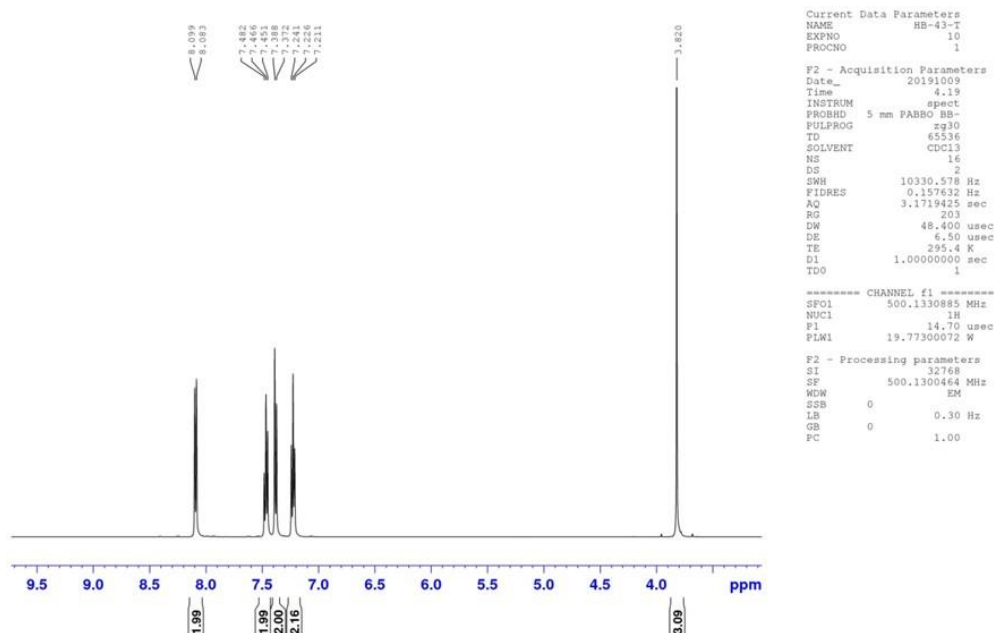


Figure IV.21.a ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) de la molécule push-pull (j).

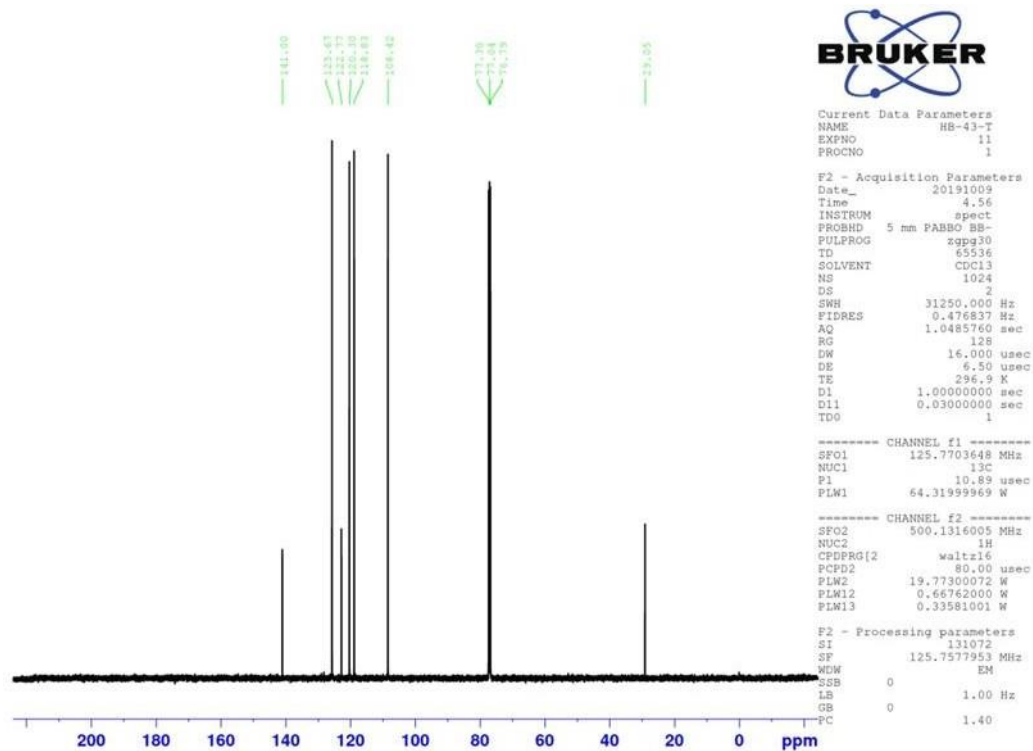


Figure IV.21.b ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) de la molécule push-pull (j).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce domaine de travail m'a permis de découvrir les différentes étapes de ce projet de recherche, allant de la synthèse de l'ensemble des molécules organiques choisies jusqu'à l'obtention des molécules pures souhaitées. C'est pourquoi dans une première partie, nous avons axés notre étude sur la synthèse organique de plusieurs séries de molécules push-pull avec un type de D-

π -A, Ces composés donneurs-accepteurs organiques ont du potentiel dans divers domaines, dont l'optique non linéaire, électroluminescentes organiques, et la photovoltaïque organique. En particulier, les motifs D- π -A à petites molécules sont relativement faciles à purifier et ont une structure bien définie, par rapport à leurs homologues polymères. Le comportement optique des colorants D- π -A est généralement associé à un transfert de charge photoinduit (CT). Cela se produit lors de l'absorption d'un photon, ce qui entraîne le don de la densité électronique d'un groupe riche en électrons (donneur) à un groupe (accepteur) électron-attracteur en modifiant le couplage de l'interaction D- π -A par Les facteurs électroniques et géométriques permettent de contrôler les propriétés photo physiques. Ensuite sur la cristallisation de ces molécules. Elles sont des aldéhydes (diméthylamino, phényl) comme donneurs d'électrons et différents substituants méthylène comme accepteurs liés par un bras π espaceur. Le premier objectif a été rempli et nous avons pu vérifier la pureté des produits synthétisés notamment par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, infrarouge (IR) et spectrométrie de masse pour quelques molécules ciblées. La deuxième partie est consacrée à caractériser les propriétés physico- chimiques de ces séries de molécules obtenus, et à faire analyser leurs propriétés photophysiques UV-visible et fluorescence pour des applications potentielles en photovoltaïque organique (OPVs) afin de les évaluer et de les comparer.

Références Bibliographiques

- [1]. Decker F., Cattarin S., Photoelectrochemical Cells | Overview, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, **2009**, 1–9
- [2]. Yuan J., Zhang C., Qiu B., Liu W., So S.K., Mainville M., Leclerc M., Shoaee S., Neher D., Zou Y., Effects of energetic disorder in bulk heterojunction organic solar cells, Energy & Environmental Science, **2022**, 15:2806
- [3]. Bai H.R., An Q., Zhi H.F., Jiang M., Mahmood A., Yan L., Liu M.Q., Liu Y.Q., Wang Y., Wang J.L., A Random Terpolymer Donor with Similar Monomers Enables 18.28% Efficiency Binary Organic Solar Cells with Well Polymer Batch Reproducibility, ACS Energy Letters, **2022**, 7:3045
- [4]. Bureš F., Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules, RSC Advances, **2014**, 4:58826
- [5]. Kozlov O.V., Liu X., Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Toropynina V.Y., Min J., Buzin M.I., Peregudova S.M., Brabec C.J., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., Triphenylamine-Based Push-Pull Molecule for Photovoltaic Applications: From Synthesis to Ultrafast Device Photophysics, Journal of Physical Chemistry C., **2017**, 121:6424
- [6]. Santoro A., Bella G., Cancelliere A.M., Serroni S., Lazzaro G., Campagna S., Photoinduced Electron Transfer in Organized Assemblies—Case Studies, Molecules, **2022**, 27:2713

-
- [7]. Yang H.Y., Zheng C.J., Zhang M., Zhao J.W., Shi Y.Z., Pu C.P., Lin H., Tao S.L., Zhang X.H., Novel donor-spacer-acceptor compound as the multifunctional component of exciplexes for efficient organic light-emitting diodes, *Science China Materials*, **2022**, 65:460
- [8]. Teimuri-Mofrad R., Rahimpour K., Experimental and computational studies of novel ferrocene–pyranylidene dyads: Synthesis, characterization and electrochemical and linear Chemrak M.A., et al. / *Chem. Methodol.*, **2023**, 7(3) 223-236
- [9]. Teimuri-Mofrad R., Rahimpour K., Geimuri-Mofrad R., Rahimpour K., Ghadari R., Synthesis, characterization, and electronic properties of novel Fc-DCM conjugated system; experimental and computational studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 811:14
- [10] M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, L. R. Dalton, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1013.
- [11] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 25.
- [12] C. Hu, F. Liu, H. Zhang, F. Huo, Y. Yang, H. Wang, H. Xiao, Z. Chen, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu, S. Bo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11595.
- [13] Y. Yang, J. Liu, M. Zhang, F. Liu, H. Wang, S. Bo, Z. Zhen, L. Qiu, X. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3913.
- [14] Y. H. Yang, H. R. Wang, F. G. Liu, D. Yang, S. H. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, X. H. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5776.
- [15] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- [16] K. Staub, G. a. Levina, S. Barlow, T. C. Kowalczyk, H. S. Lackritz, M. Barzoukas, A. Fort, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 825.
- [17] J. Luo, S. Huang, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, Z. Shi, X.-H. Zhou, A. K.-Y. Jen, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4471.
- [18] X.-H. Zhou, J. Davies, S. Huang, J. Luo, Z. Shi, B. Polishak, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, L. Johnson, A. Jen, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 4437.
- [19] P. Blanchard, J.-M. Raimundo, J. Roncali, *Synth. Met.* **2001**, 119, 527.
- [20] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1507.
- [21] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 205.
- [22] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 25.
- [23] V. Jeux, D. Demeter, P. Leriche, J. Roncali, *RSC Adv.* **2013**, 3, 5811.
- [24] D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1046.
- [25] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 5145.

-
- [26] R. Po, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *4*, 3677.
- [27] R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Proc. SPIE* **2011**, *8001*, 80012V.
- [28] Riccardo Po, Michele Maggini, and Nadia Camaioni, Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements // *J. Phys. Chem. C* – **2010** - V.114. – P. 695–706
- [29] Y. H. Yang, H. R. Wang, F. G. Liu, D. Yang, S. H. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, X. H. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5776. Y. Ji, Y. Qian, W. Lu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12375.
- [30] Jeremy B. Tatum, Theory of the Condon Locus *Journal of Modern Physics* Vol.9 No.9 August 2, 2018 P 482 DOI: 10.4236/jmp.2018.99109
- [31] M. Kasha, “Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation”, *J Chem Phys*, **1952**, *20*, 71-74.
- [32] G. G. Stokes, “On the Change of Refrangibility of Light” *Phil. Trans. R. Soc. London*, **1852**, *142*, 463-562.
- [33] J. N. Demas, G. A. Crosby, “The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields”. *J Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 991-1024.
- [34] S. J. Strickler, R. A. Berg, “Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetimes of molecules”, *J Chem Phys.*, **1962**, *37*, 814-822.
- [35] T. Förster. „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz“, *Annalen der Physik*, **1948**, *2*, 55-75.
- [36] L. Stryer, ”Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler”, *Ann Rev Biochem*, **1978**, *47*, 819-846.
- [37] R. A. Marcus, “On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer”, *J Chem Phys*, **1956**, *24*, 966-978.
- [38] Z. R. Grabowski, A. Grabowska. “The Förster cycle reconsidered”, *Z Phys Chem, Neue Folge*, **1976**, *101*, 197-208.
- [39] D. Rehm, A. Weller, „Kinetik und Mechanismus der Elektronenübertragung bei der Fluoreszenzlöschung in Acetonitril“, *Ber Bunsenges Physik Chem*, **1969**, *73*, 834-839.
- [40] A. Weller, “Photoinduced electron transfer in solution: exciplex and radical ion pair formation free enthalpies and their solvent dependence”, *Z Phys Chem*, **1982**, Neue Folge *133*, 93-98.
- [41] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppner, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N.S. Hush, “Long-Range Photoinduced Through-Bond Electron Transfer and Radiative

Recombination via Rigid Nonconjugated Bridges: Distance and Solvent Dependence”, *J Am Chem Soc*, **1987**, *109*, 3258-3269.

[42] Hagfeldt A., Grätzel M., *Molecular Photovoltaics // Acc. Chem. Res.* – 2000 - Vol. 33. – P.269-277

[43] Peumans P., Yakimov A., Forrest S., Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. // *J. Appl. Phys.* – 2003 - Vol. 93(7) – P.3693-3723;

[44] Kamat P. V., Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. // *J. Phys. Chem. C* – 2007 – V.111(7) – P.2834-2860

[45] Huang X.-J., Choi Y.-K., Chemical sensors based on nanostructured materials // *Sensors and Actuators B* – **2007**. - Vol. 122. – P.659-671;

[46] Borisov S.M., Wolfbeis O.S., Optical Biosensors, // *Chem. Rev.* – 2008 - Vol. 108(2), - P.423-461

[47] Michael G. Walter, Alexander B. Rudineb and Carl C. Wamser, Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocyanines* – **2010**. – 14. – P.759–792

[48] <http://www.daysru.com/news/36831-philips-predstavila-novye-vetodiody>

[49] <http://www.fujifilm.com/news/n130611.html>

[50] Barbara P. F., Meyer T. J., Ratner M. A., Contemporary issues in electron transfer research. // *J. Phys. Chem.* – 1996 - Vol. 100 - P.13148-13168.

[51] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *J. Appl. Phys.* – 2003 – 93 – P.3693-3723.

[52] Riccardo Po, Michele Maggini, and Nadia Camaioni, Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements // *J. Phys. Chem. C* – 2010 - V.114. – P. 695–706

[53] Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы. монография под ред. В.Ф. Разумсова, М.В. Ключева. // Иваново. - Иван. гос. ун-т, 2013, 512 с.

[54] Парашук Д. Ю., Кокорин А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии. // *Рос. хим. ж.* – 2008. - т. LII, № 6 – С.107-117

[55] Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation // *MRS Bullet.* - 2005. - V. 30. - P.10-15.

[56] Jenny Nelson, Organic photovoltaic films. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* – 2002 – V.6(1) – P. 87-95

-
- [57] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt; “Nonexponential blinking kinetics of single CdSe quantum dots: A uni-versal power law behaviour” *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 7, 3117-3120.
- [58] M. Kuno, et al., *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, **2001**, pp. 1028-1040.<http://dx.doi.org/10.1063/1.1377883>
- [59] L. Meitner, “Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung“, *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*, **1922**, 11, 35-54.
- [60] Y.-C. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qin, B. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 15372.
- [61] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3791.
- [62] Z. R. Grabowski, A. Grabowska. “The Förster cycle reconsidered”, *Z Phys Chem, Neue Folge*, **1976**, 101, 197-208.
- [63] Rambo, M. D. Smith, J. J. Lavigne, *Chem. Commun.* **2005**, 4342 – 4344.
- [64] Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. DFiorio, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4936 – 4943.
- [65] a) N. FarfEn, H. HNpfl, V. Barba, M. E. Ochoa, R. Santillan, E. GOMEZ, A. Gutimrrez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 581, 70 – 81; b) H. HNpfl, N. FarfEn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 71 – 77.
- [66] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. KhiPmyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8728 –
- [67] Zhang J., Yan C., Wang W., Xiao Y., Lu X., Barlow S., Parker T.C., Zhan X., Marder S.R., Panchromatic Ternary Photovoltaic Cells Using a Nonfullerene Acceptor Synthesised Using C-H Functionalization, *Chemistry of Materials*, **2018**, 30:309.
- [68]. Fernández-Ariza J., Urbani M., RodríguezMorgade M.S., Torres T., Panchromatic Photosensitizers Based on Push–Pull, Unsymmetrically Substituted Porphyrazines, *Chemistry – A European Journal*, **2018**, 24:2618.
- [69]. List N.H., Zalesny R., Murugan N.A., KongstedJ., Bartkowiak W., Ågren H., Relation between Nonlinear Optical Properties of Push-Pull Molecules and Metric of Charge Transfer Excitations, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2015**, 11:4182
- [70]. Bodio E., Goze C., Investigation of B-F substitution on BODIPY and aza-BODIPY dyes: Development of B-O and B-C BODIPYs, *Dyes and Pigments*, **2019**, 160:700
- [71]. Cheng H.B., Zhang S., Bai E., Cao X., Wang J., Qi J., Liu J., Zhao J., Zhang L., Yoon J., Future pi Oriented Advanced Diarylethene Photoswitches: From Molecular Design to Spontaneous Assembly Systems, *Advanced Materials*, **2022**, 34:2108289

-
- [72]. Zardi P., Caselli A., Macchi P., Ferretti F., Gallo E., Synthesis of biologically relevant compounds by ruthenium porphyrin catalyzed amination of benzylic C-H bonds, *Organometallics*, **2014**, 33:2210
- [73]. Cariati E., Lanzeni V., Tordin E., Ugo R., Botta C., Giacometti Schieron A., Sironi A., Pasini D., Efficient crystallization induced emissive materials based on a simple push-pull molecular structure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13:18005
- [74]. Yao C., Zhou S., Kang X., Zhao Y., Yan R., Zhang Y., Wen L., A Cationic Zinc-Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites as an Efficient Solvent-Free Catalyst: CO₂ Fixation and Knoevenagel Condensation Reaction, *Inorganic Chemistry*, **2018**, 57:11157
- [75]. Kumar R., Sankar M., Synthesis, spectral, and electrochemical studies of electronically tunable β -substituted porphyrins with mixed substituent pattern, *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53:12706
- [76]. Knoevenagel E., Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1994**, 27:2345
- [77]. Fioravanti S., Pellacani L., Tardella P.A., Vergari M.C., Facile and highly stereoselective one-pot synthesis of either (E)- or (Z)-nitro alkenes, *Organic Letters*, **2008**, 10:1449
- [78]. Yanai H., Egawa S., Yamada K., Ono J., Aoki M., Matsumoto T., Taguchi T., 1,1-Bis(triflyl)alkadienes: Easy-to-handle building blocks for strongly acidic carbon acids, *Asian Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 3:556
- [79]. Pigot C., Noirbent G., Peralta S., Duval S., Bui T.T., Aubert P.H., Nechab M., Gimes D., Dumur F., New push-pull dyes based on 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[b]naphthalen-1-ylidene) malononitrile: An amine-directed synthesis, *Dyes and Pigments*, **2020**, 175:108182.
- [80]. Reja S.I., Gupta N., Bhalla V., Kaur D., Arora S., Kumar M., A charge transfer based ratiometric fluorescent probe for detection of hydrazine in aqueous medium and living cells, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 222:923.
- [81]. Singh A., Lim C.K., Lee Y.D., Maeng J.H., Lee S., Koh J., Kim S., Tuning solid-state fluorescence to the near infrared: A combinatorial approach to Chemrak M.A., et al. / *Chem. Methodol.*, **2023**, 7(3) 223-236
- [82]. discovering molecular nanoprobe for biomedical imaging, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2013**, 5:8881.

[83]. Gai S., Li C., Yang P., Lin J., Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications, *Chemical Reviews*, **2014**, 114:2343,

[84]. Fei Z., Boufflet P., Wood S., Wade J., Moriarty J., Gann E., Ratcliff E.L., McNeill C.R., Siringhaus H., Kim J.S., Heeney M., Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro) thiophenes, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137:6866

[85]. Imon Marques P., Castán J.M.A., Raul B.A., Londi G., Ramirez I., Pshenichnikov M.S., Beljonne D., Walzer K., Blais M., Allain M., Cabanetos C., Triphenylamine/Tetracyanobutadiene-Based π Conjugated Push–Pull Molecules EndCapped with Arene Platforms: Synthesis, Photophysics, and Photovoltaic Response, *Chemistry – A European Journal*, **2020**, 26:16422

[85]. Luo J[87].., Lin F., Li Z., Li M., Kim T.D., Jang S.H., Jen A.K.Y., New push-pull polyene chromophores containing a Michler's base donor and a tricyanofuran acceptor: multicomponent condensation, allopolar isomerism and large optical nonlinearity, *Journal of Materials Chemistry C*., **2017**, 5:2230.

[86]. Roh Y., Bauld N.L., Block and Random Living, Ring-Opening Metathesis Copolymerization of Functionally Differentiated Carbazole-Containing Norbornene Monomers, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2002**, 344:192

[87]. Yeh S.C.A., Patterson M.S., Hayward J.E., Fang Q., Time-Resolved Fluorescence in Photodynamic therapy, *Photonics*, **2014**, 1:530

[88]. M.-M. Mroz, S. Benedini, A. Forni, C. Botta, D. Pasini, E. Cariatie, T. Virgili, Long-living optical gain induced by solvent viscosity in a push - pull molecule, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 18289 - 18296.

[89]. Y. Jiang, C.-M. Park and T.-P. Loh, *Org. Lett.* **2014**, 16, 3432.

[90]. G. Dickmeiss, K. L. Jensen, D. Worgull, P. T. Franke and K. A. Jørgensen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50,1580.

[91]. M.-B. Li, H. Li, J. Wang, C.-R Liu and S.-K. Tian, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8190.

[92]. M. D. Bachi and D. G. Lasanow, *Synlett* **1990**, 9, 551

[93]. R. Nallagonda, R. R. Reddy and P. Ghorai, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 14732.

-
- [94]. N. T. Vikas, N. P. Kavita, S. K. Harish and K. C. Hemchandra, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2213.
- [95]. Hendsbee, A. D., Sun, J.-P., Law, W. K., Yan, H., Hill, I. G., Spasyuk, D. M. and Welch, G. C., *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 7098-7109.
- [96]. Li, G., Zhao, Y., Li, J., Cao, J., Zhu, J., Sun, X. W. and Zhang, Q., *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, 80, 196-203.
- [97]. Joseph R. Lakowicz. *Topics in fluorescence spectroscopy; volume 4 : Probe design and chemical sensing.* Springer, 1999.
- [98]. H. Yanai, M. Fujita, A. Takahashi, M. Zhang, M. Mishima, A. Kotani, T. Matsumoto, T. Taguchi, *Molecules* **2013**, 18, 15531.
- [99]. H. Yanai, H. Ogura, H. Fukaya, A. Kotani, F. Kusu, T. Taguchi, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11747
- [100]. Yurchenko, O.; Freytag, D.; ZurBorg, L.; Zentel, R.; Heinze, J.; Ludwigs, S.; *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 30-39;
- [101]. Klimovich, I. V.; Leshanskaya, L. I.; Troyanov, S.; Anokhin, D. A.; Novikov, D. V.; Ivanov, D. A.; Dremova N. N. and Troshin, P. A. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 7621-7631.
- [102]. Cho, N.; Paek, S.; Jeon, J.; Song, K.; Sharma, G. D.; Ko, J. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 12368–12379.
- [103]. A. Elmoussawi, P. Garra, F. Dummur, T. T. – Bui, F. Goubard, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, Novel carbazole skeleton-based photoinitiators for LED polymerization and LED projector 3D printing., *Molecules*, **2017**, 22, 1 – 14.