

Pontage du 1,6-dithiényl hexa-1,3,5-triène : vers la rigidification de polyènes

P. Blanchard, H. Brisset et J. Roncali*

*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, UMR 6501 du CNRS,
Université d'Angers, 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers cedex, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Les composés de structure **2**, analogues rigidifiés du 1,6-dithiényl hexa-1,3,5-triène **1**, ont été synthétisés. Une étude comparative montre que la rigidification permet à la fois de diminuer les potentiels d'oxydation et de stabiliser les espèces oxydées. Une amélioration de la délocalisation électronique et une exaltation de la photoluminescence sont également observées.

Mots-clés : Systèmes Conjugués Rigides, Photoluminescence.

ABSTRACT

The synthesis of compounds **2**, covalently bridged analogues of 1,6-dithienyl hexa-1,3,5-triene **1**, is described. A comparative study shows that rigidification leads to a decrease of the oxidation potentials and to the stabilization of the oxidized species. An enhancement of π electron delocalization and an exaltation of the photoluminescence efficiency are also observed.

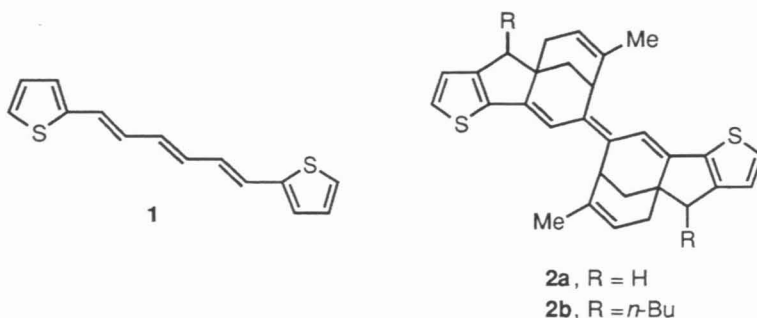
Key words : Bridged Conjugated Systems, Photoluminescence.

INTRODUCTION

La synthèse de systèmes conjugués linéaires offrant une délocalisation optimale des électrons π le long d'une chaîne carbonée, revêt un intérêt particulier pour l'élaboration de composants électroniques, de diodes électroluminescentes et de matériaux actifs en optique non linéaire [1]. Nous avons déjà montré que la

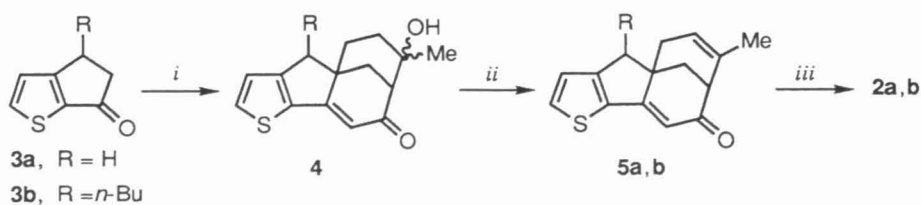
rigidification par pontage du dithiényléthylène permet de diminuer de manière significative la largeur de gap du polymère correspondant [2-4].

Afin d'étendre cette approche au cas des polyènes, nous décrivons ici le pontage du 1,6-dithiényl hexa-1,3,5-triène **1** pour conduire aux composés **2**. Les effets de la rigidification sur la valeur de l'écart HOMO-LUMO, ainsi que sur les propriétés de photoluminescence sont discutés à partir d'une étude comparative des composés **1** et **2**.



EXPERIMENTAL

Les composés cibles **2a** et **2b** ont été préparés respectivement à partir des cétones **3a** et **3b**. Après une réaction de double annelation de Robinson [5] en milieu basique et en présence de méthyl vinyl cétone, ces cétones conduisent aux dérivés alcools **4a** et **4b**, qui sont alors déshydratés pour donner les composés **5a** et **5b**. L'étape ultime consiste à dimériser les cétones **5** selon une réaction de McMurry pour fournir les produits désirés **2a** et **2b**.



Conditions : i Méthyl vinyl cétone, ii H_2SO_4 , iii $TiCl_4/Zn$.

RESULTATS

La figure 1 représente les voltampérogrammes cycliques (VC) des composés **1** et **2a**. Le VC de **1** présente une vague quasi irréversible à 0,95 V correspondant à la formation du radical cation. La comparaison avec le VC de **2a** montre que la rigidification du système conjugué conduit à une forte diminution du premier potentiel d'oxydation (0,65 V) tandis que les deux vagues d'oxydation successives correspondant à la formation du radical cation et du dication deviennent parfaitement réversibles. Ces résultats montrent que la rigidification permet d'élever le niveau énergétique de la HOMO du système conjugué. D'autre part, le pontage produit un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de 381 nm pour **1** à 398 nm pour **2b**, indiquant une réduction du gap HOMO-LUMO.

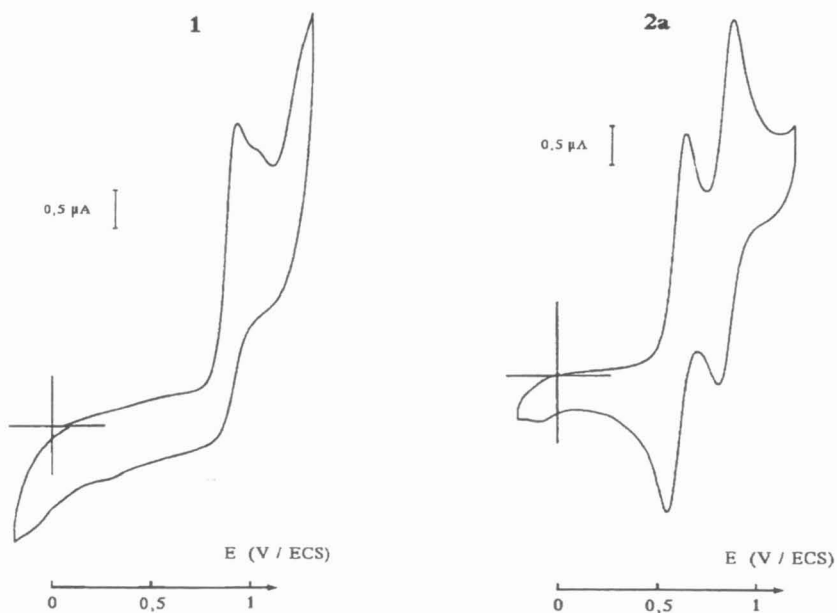


Figure 1 : Voltampérogrammes cycliques de **1** et **2a** (10^{-3} M). Electrodes de platine, ECS, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M), CH_2Cl_2 , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Comme dans le cas des dithiényléthylènes pontés [6], le pontage de **1** conduit à une amélioration importante des propriétés de photoluminescence (Fig. 2) avec un accroissement d'un facteur 3,2 du rendement quantique de fluorescence.

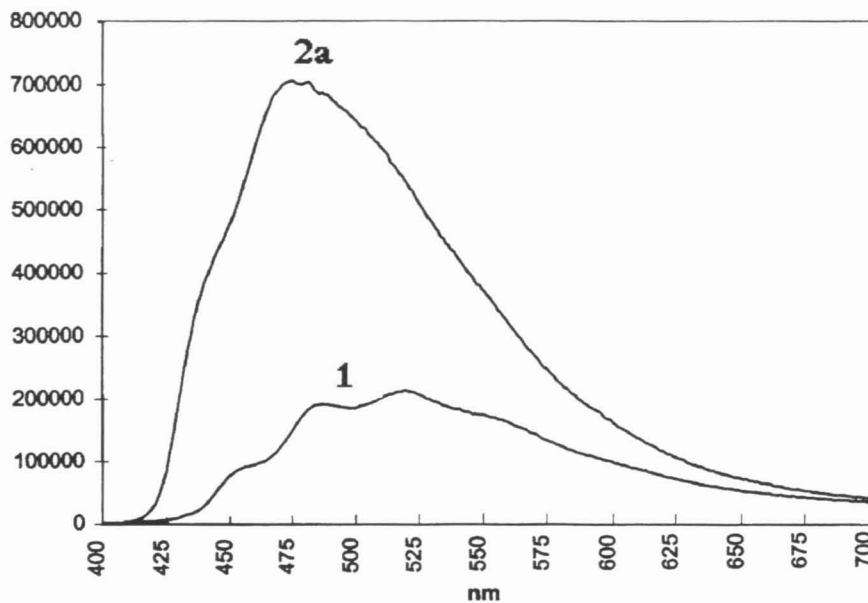


Figure 2 : Spectres d'émission des composés **1** et **2a**.

CH_2Cl_2 , $\lambda_{exc} = 392$ nm, $DO = 0,1$ à 392 nm.

REFERENCES

- 1 Roncali J (1997) *Chem. Rev.* 97, 173.
- 2 Roncali J, Thobie-Gautier C, Elandaloussi EH, Frère P (1994) *Chem. Commun.* 2249.
- 3 Brisset H, Blanchard P, Illien B, Riou A, Roncali J (1997) *Chem. Commun.* 569.
- 4 Blanchard P, Brisset H, Illien B, Riou A, Roncali J (1997) *J. Org. Chem.* 62, 2401.
- 5 Gawley RE (1976) *Synthesis* 777.
- 6 Roncali J, Brisset H (1997) *L'Act. Chim.* 5, 8.