

N° d'ordre : 2427

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Karine DARRIET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

**DIFONCTIONNALISATION D'UN TRIARYLMETHANE PAR DES
CHAINES THIENYLENEVINYLENES : SYNTHESE ET ETUDE DE
NOUVEAUX INTERRUPTEURS MOLECULAIRES**

Soutenu le vendredi 30 Novembre 2001

Après avis de :

MM : **J. W. Hofstraat**, Professeur, Université d'Amsterdam
J. Delaire, Professeur, ENS Cachan

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM : **Y. Gnanou**, Directeur de Recherche, ENSCP Bordeaux
J. Delaire, Professeur, ENS Cachan
J. W. Hofstraat, Professeur, Université d'Amsterdam
A. Kuhn, Professeur, Université Bordeaux I
J.-P. Desvergne, Directeur de Recherche, Université Bordeaux I
D. M. Bassani, Chargé de Recherche, Université Bordeaux I

Président
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

A Alexandre

A mes parents

*A la mémoire de mon grand-père
A mes grands-mères
A toute ma famille*

REMERCIEMENTS

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été développés dans le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR-CNRS 5802) de l'Université Bordeaux I.

*Je tiens à remercier Monsieur **Jean-Pierre Desvergne**, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire et avoir dirigé ce travail. Ses précieux conseils et son optimisme constant m'ont beaucoup aidée pendant ces trois années.*

*Tous mes remerciements à Monsieur **Yves Gnanou**, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Monsieur **Jacques Delaire**, Professeur à L'Ecole Nationale Supérieure de Cachan et Directeur du Laboratoire de Photochimie et Photophysique Moléculaire a accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteur, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Tous mes sincères remerciements à Monsieur **J. W. Hofstraat**, Professeur à l'Université d'Amsterdam et Directeur du Département des Polymères Conducteurs du Centre de Recherche du groupe Philips à Eindhoven (Pays-Bas) pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur et pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour réaliser les mesures de conductivité. J'associe à ces remerciements le Docteur **Bart-Hendrik Huisman** pour son accueil chaleureux et le temps qu'il m'a accordé lors de mon séjour aux Pays-Bas.*

*Toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **Alexander Kuhn** pour avoir accepté d'être membre du jury.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **Dario Bassani**, Chargé de Recherche au CNRS, l'instigateur de ce sujet de recherche pour ses compétences, ses judicieux conseils, l'enthousiasme qu'il a pour deux ainsi que sa grande disponibilité.*

*Merci également à **Zac** qui a travaillé sur ce projet de recherche durant la dernière année. Merci pour ton excellent travail au Laboratoire, ta participation active lors du déménagement, tes succulents gâteaux et la bonne humeur dont tu as fait preuve durant tous ces mois.*

*Merci à **Vincent**, un ancien, pour les deux premières années passées au Laboratoire. Grâce à lui, j'ai pu m'intégrer rapidement et je n'oublierai jamais son côté râleur et coléreux (pauvre souris !!) mais surtout sa gentillesse, les bons moments que nous avons passé et nos éclats de rire malgré des circonstances difficiles.*

*Merci à **Céline** pour ces six dernières années, pour ton soutien, tes conseils et surtout ton amitié. A nos éclats de rire, à nos meilleurs moments (tu sais de quoi je parle...) et aux moins bons (idem).*

*Je remercie **Jaime Ruiz** grâce à qui j'ai pu réaliser les mesures de voltammétrie cyclique.
Un grand merci (et une heureuse retraite) à **Françoise Chardac** pour sa gentillesse, son aide dans le recherche bibliographique et la correction de ce manuscrit.*

*Mille mercis à **Fabrice** alias Nini, mon futur voisin, pour avoir installé le matériel audiovisuel et être resté présent durant la soutenance afin de prévenir tout incident.*

Je ne saurais conclure sans remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années : Sarah, Anthony, Paulette, Jean-Pierre (le père Noël), Delphine, Vincent (le remplaçant), Céline D., Saleh, Jocelyne, Xavier, Lionel, Frédéric, Jacky, Claudine, Thierry, Jean-Marc...et tant d'autres...

Je n'oublierai pas le soutien d'Alexandre dans les moments difficiles notamment lors de la rédaction du manuscrit et jusqu'à la soutenance.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à mes parents qui tout au long de ces années d'études n'ont cessé de m'encourager. C'est à eux que je dédie ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Généralités	7
I.1. GENERALITES	9
I.1.1. Les polymères conducteurs	9
I.1.2. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs	11
I.1.2.a. Conductivité ohmique	11
I.1.2.b. Bande interdite	12
I.1.2.c. Génération des porteurs de charge : le dopage	14
I.1.2.d. Mobilité des porteurs de charge	16
I.2. LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS	17
I.2.1. Quatre grandes familles de polymères conducteurs	18
I.2.1.a. Le polyacétylène	18
I.2.1.b. La polyparaphénylène	19
I.2.1.c. Le polythiophène et le polypyrrole	22
I.2.2. Modifications structurales et propriétés électroniques	25
I.2.2.a. Substitution	25
I.2.2.b. Rigidification de la structure	27
<i>Introduction d'espacesurs</i>	27
<i>Structures multicycliques compactes</i>	29
I.3. CONCEPTION D'UN PHOTOINTERRUPTEUR	30
I.3.1. Polymères photoconducteurs	30
I.3.1.a. Caractéristiques d'un photoconducteur	30
I.3.1.b. Mécanismes de la photoconductivité	31
<i>Photogénération des porteurs</i>	31
<i>Mobilité des porteurs</i>	32
I.3.2. Photocommutateurs	33
I.3.2.a. Photocommutateurs moléculaires	33
I.3.2.b. Photocommutateur dans un polymère	35
<i>Dopage du polymère</i>	35
<i>Insertion du photochrome dans le squelette du polymère</i>	35
I.3.3. Présentation du système envisagé	38
I.3.3.a. Choix du photochrome	39
I.3.3.b. Choix de l'unité conductrice	39
I.3.3.c. Système proposé	40
BIBLIOGRAPHIE	41

II.1. SYNTHÈSE DES OLIGOMÈRES THIENYLENEVINYLENE	52
II.1.1. Etude bibliographique	52
II.1.1.a. Méthodes indirectes	52
II.1.2.b. Méthodes directes	54
<i>Couplage de Kumada</i>	55
<i>Couplages catalysés par le palladium</i>	55
<i>Couplage de McMurry</i>	56
<i>Couplage de Wittig ou Wittig-Horner</i>	57
II.2.1. Synthèse des oligomères utilisée au Laboratoire	58
II.2.1.a. Synthèse des monomères	58
<i>Synthèse du 3,4-dihexylthiophène</i>	58
<i>Synthèse du 3,4-dipropyloxythiophène</i>	60
II.2.2.b. Synthèse des oligomères	60
II.2. SYNTHÈSE DES MOLECULES CIBLES ET DU POLYMERE	63
II.2.1. Synthèse linéaire des molécules cibles	63
II.2.1.1. Synthèse de la molécule de référence	63
II.2.1.2. Synthèse des molécules cibles	64
II.2.2. Synthèse convergente des molécules cibles	65
II.2.2.a. Synthèse du bis sel de phosphonium	65
II.2.2.b. Synthèse des molécules cibles	67
II.2.2.c. Synthèse du polymère	68
II.3. MODULATION DU GROUPE PARTANT	69
II.3.1. Synthèse des molécules halogénées	70
II.3.2. Synthèse des molécules triflate	70
II.4. CONCLUSION	71
BIBLIOGRAPHIE	73

III.1. RAPPELS SUR LA SOLVATOCHROMIE	77
III.2. DESCRIPTION GENERALE DES SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE DES MOLECULES CIBLES	78
III.2.1. Effet d'ionisation	78
III.2.2. Description générale des spectres UV des molécules cibles	81

III.3. VARIATION DU λ_{\max} SELON LE DEGRE DE CONJUGAISON	84
III.3.1. Oligomères	84
III.3.2. Molécules cibles	85
III.4. VARIATION EN FONCTION DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS	86
III.4.1. Substitution sur les sommets β des cycles thiophéniques	86
III.4.2. Substitution sur les sommets α des cycles thiophéniques	88
III.4.2.a. Oligomères	88
III.4.2.b. Molécules cibles	89
III.5. VARIATION DU λ_{\max} EN FONCTION DU SOLVANT	90
III.6. VARIATION DU λ_{\max} EN FONCTION DE L'ACIDE	92
III.7. CONCLUSION	94
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	95
<i>CHAPITRE IV : Propriétés Electroniques des Molécules Cibles</i>	97
IV.1. ETUDES EN VOLTAMMETRIE CYCLIQUE	100
IV.1.1. Procédure générale	100
IV.1.2. Résultats	100
IV.2. MESURES DE CONDUCTIVITE	101
IV.2.1. Appareillage	101
IV.2.1.a. Préparation des échantillons	101
IV.2.1.b. Types des mesures	102
IV.2.2. Mesure de l'effet transistor	103
IV.2.2.a. Cas de l'octamère 22	103
IV.2.2.b. Cas des composés 32 et Pol1	105
IV.2.3. Systèmes proposés comme commutateurs : étude électrique	105
IV.3. PROPRIETES DE COMMUTATION	108
IV.4. PHOTOIRRADIATION	109
IV.4.1. En solution	109
IV.4.2. En phase solide	110
IV.5. CONCLUSION	111
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	113
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	115

CHAPITRE V : Partie expérimentale	119
V.1. METHODES ET TECHNIQUES OPERATOIRES	121
V.2. SYNTHÈSE	124
V.2.1. Synthèse du 3,4-dihexylthiophène (4)	124
V.2.2. Synthèse du 3,4-dipropyloxythiophène (10)	126
V.2.3. Synthèse des oligomères (11 à 22 et 25, 26)	130
V.2.4. Synthèse linéaire des molécules cibles (23,24,27-31)	139
V.2.5. Synthèse convergente des molécules cibles (32 à 43)	144
V.2.6. Synthèse du polymère	149
V.2.7. Modulation du groupe partant des molécules cibles	150
<i>Abréviations</i>	151

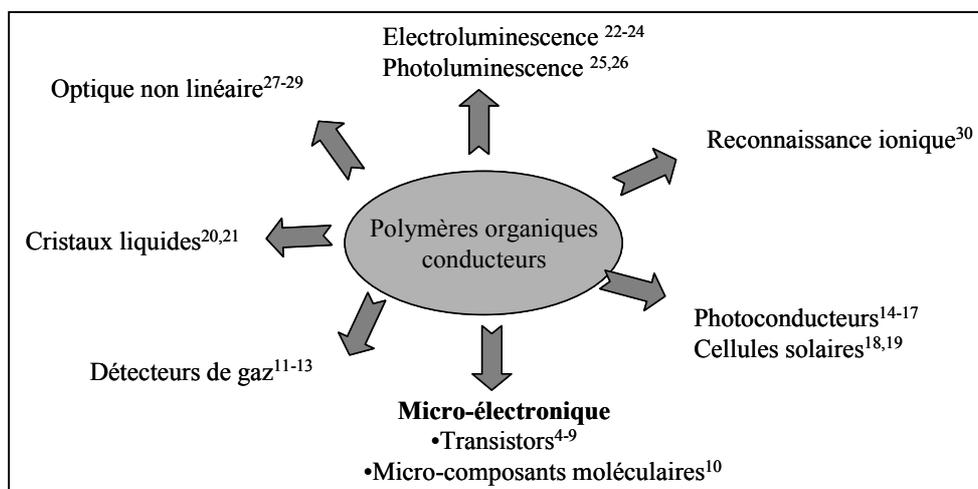
INTRODUCTION

Depuis la découverte, à la fin des années 70 d'une conductivité électrique de type métallique du polyacétylène¹, les polymères couramment appelés plastiques, ont suscité un intérêt tout particulier. En effet, qui aurait pu imaginer que ces composés jusque-là utilisés comme isolants pourraient se révéler utiles dans la fabrication de composants électroniques ?

Durant ces trente dernières années, une recherche des plus actives a été conduite sur ce thème^{2,3} : aussi bien au niveau de la conception et de la synthèse de nouveaux types de polymères qu'au niveau théorique sur les mécanismes de la conductivité dans ces matériaux. En l'an 2000, le prix Nobel de Chimie a récompensé les trois pionniers de ce domaine de recherche : Alan Heeger, Alan G. McDiarmid et Hideki Shirakawa.

Les polymères conducteurs pouvant être des matériaux de base pour un grand nombre de nanocomposants, leurs applications potentielles sont nombreuses et concernent essentiellement la micro-électronique et l'optique non linéaire comme schématisé dans la figure ci-dessous.

Figure : Applications des polymères organiques conducteurs



Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons concevoir des interrupteurs moléculaires d'un type nouveau dont la photosensibilité et la conductivité proviendraient de l'insertion de chromophores ionisables dans une chaîne conjuguée conductrice. La conception de tels substrats dont la conductivité ne nécessiterait pas l'injection de charge par dopage par exemple et de faible fatigabilité sera détaillée dans un premier chapitre. Celui-ci sera précédé de quelques généralités sur les polymères conducteurs et photoconducteurs, notamment sur les mécanismes de conductivité. Dans un deuxième chapitre, nous détaillerons la synthèse multiétape des molécules cibles. Les propriétés électroniques de ces composés inédits seront décrites dans les deux chapitres suivants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Chiang, C. K.; C. R. Fincher, J.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Diarmid, A. G. M. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- (2) Nalwa, H. S. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*; J. Wiley: Chichester, 1997.
- (3) Skotheim, T. A. *Handbook of conducting polymers*; M. Dekker: New York, 1986.
- (4) Brown, A. R.; Jarrett, C. P.; Leeuw, D. M. d.; Matters, M. *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37-55.
- (5) Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X.; Fichou, D. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592-594.
- (6) Garnier, F. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 253-262.
- (7) Katz, H. E. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 369-376.
- (8) Salih, A. J.; Marshall, J. M.; Maud, J. M. *J. Non-crystalline Solids* **1998**, *227-230*, 1240-1244.
- (9) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.
- (10) Sailor, M. J.; Curtis, C. L. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 688-692.
- (11) Blockhuys, F.; Peten, C.; Wit, M. D.; Geise, H. J. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 347-348.
- (12) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574.
- (13) Wit, M. D.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. *Sensors Actuators B* **1998**, *50*, 164-172.
- (14) Mühlbacher, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Kotov, B. V.; Berendyaev, V. I.; Rumyantsev, B. M.; Hummelen, J. C. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1609-1610.
- (15) Peeters, E.; Hal, P. A. v.; Knol, J.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10174-10190.
- (16) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S. *Materials today* **2001**, *3*, 5-8.
- (17) Nierengarten, J.-F. *Materials today* **2001**, *4*, 16-18.
- (18) Mikayama, T.; Matsuoka, H.; Ara, M.; Uehara, K.; Sugimoto, A.; Mizuno, K. *Solar Energy Materials & Solar cells* **2001**, *65*, 133-139.
- (19) Kodolbas, A. O.; Eray, A.; Öktü, Ö. *Solar Energy & Solar Cells* **2001**, 325-337.
- (20) Kobmehl, G.; Hppe, F. D. *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 137-144.
- (21) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 656-654.
- (22) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428.
- (23) Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 32-33.

- (24) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; DosSantos, D. A.; Brédas, J. L. *Nature* **1999**, 121-128.
- (25) McNeill, J. D.; O'Connor, D. B.; Adams, D. M.; Barbara, P. F.; Kämmer, S. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 76-82.
- (26) Kim, Y. H.; Jeoung, S. C.; Kim, D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1067-1070.
- (27) Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Michaux, L.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2000**, 1597-1598.
- (28) Ng, M.-K.; Wang, L.; Yu, L. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2988-2995.
- (29) Mladenova, M.; Ventelon, L.; Blanchard-Desce, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6923-6926.
- (30) Wang, B.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12-21.

CHAPITRE I

GENERALITES

I.1. GENERALITES

I.1.1. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être classés en deux catégories. Dans la première, on trouve des matériaux conducteurs tels ceux formés par insertion de noir de carbone, de paillettes ou de fibres métalliques dans une matrice polymérique¹. Le rôle essentiel de la matrice est de maintenir dans un même ensemble les éléments conducteurs. Ils sont attractifs en raison de :

- leur faible coût
- leurs caractéristiques physiques : légers, mécaniquement stables
- une mise en œuvre aisée de la matrice
- leur bonne conductivité

La deuxième catégorie regroupe tous les polymères dans lesquels le squelette, ou les groupes pendants, sont responsables de la génération ou de la propagation des porteurs de charge.

Leurs avantages potentiels sont les suivants :

- une conductivité modulable par le contrôle du degré d'oxydation (ou de réduction)
- la possibilité de choisir la nature de la majorité des porteurs de charge (trous, électrons,...)
- une réversibilité entre l'état conducteur et l'état isolant

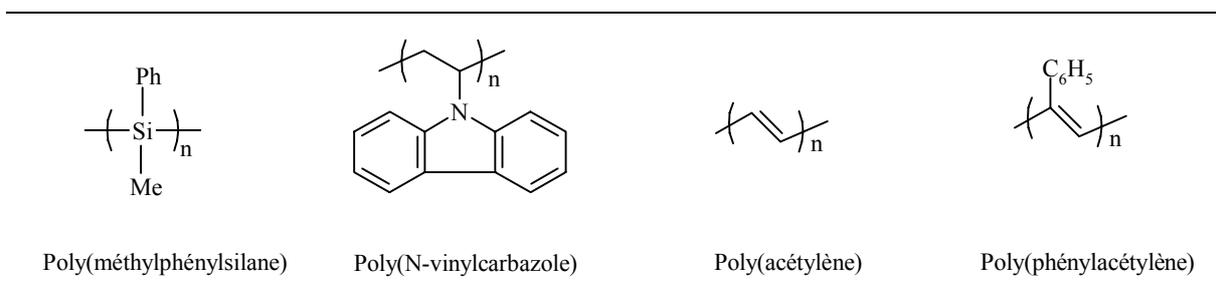
Ces composés sont à l'heure actuelle difficiles à mettre en œuvre et présentent de médiocres propriétés mécaniques associées à une faible stabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Notre travail concerne les matériaux appartenant à cette deuxième catégorie. Celle-ci inclut les polymères inorganiques² (polysulfonitrile,...), organométalliques^{3,4} (phthalocyanine,...) et organiques (polyacétylène, polythiophène,...).

Bien que de nombreux systèmes organiques (et inorganiques) puissent contenir des radicaux libres ou des espèces chargées, ils ne sont pas pour autant des conducteurs. Un matériau polymère conducteur doit posséder à la fois des porteurs de charge et un système orbitalaire suffisamment étendu pour permettre la mobilité des dits porteurs.

Trois familles de polymères conducteurs sont définies selon la nature du recouvrement orbitalaire :

- Les polymères avec un squelette σ -conjugué tels que les organopolysilanes⁵
- Les polymères avec un squelette saturé greffé d'unités aromatiques polynucléaires pendantes tels que le poly(N-vinylcarbazole)
- Les polymères présentant un fort degré de conjugaison π dans la chaîne principale (polyacétylène) ou des systèmes avec des groupes pendants π -conjugués [poly(phénylacétylène)].

Figure I.1 : Différents types de polymères conducteurs



I.1.2. Conductivité électrique des polymères organiques

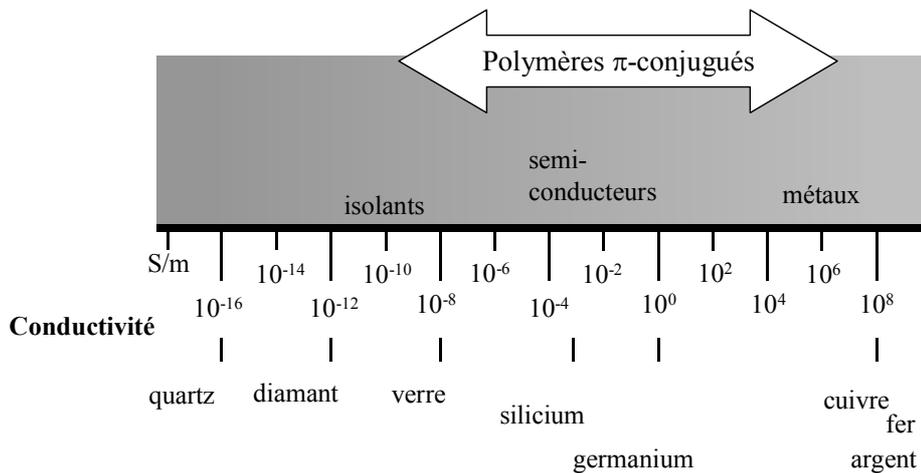
I.1.2.a. Conductivité ohmique

Dans les matériaux ohmiques, la résistance est proportionnelle à la longueur de l'échantillon et inversement proportionnelle à la section de l'échantillon. La conductivité σ (S/cm) dans un système peut être décrite par l'équation 1, où n représente le nombre total de porteurs, q la charge sur les porteurs et μ la mobilité des porteurs.

$$\sigma = nq\mu \quad \text{équation 1}$$

La figure I.1 situe la conductivité des polymères organiques par rapport à celle d'autres matériaux. Ces polymères après addition de dopants peuvent se transformer en matériaux de type semi-conducteur ou conducteur métallique.

Figure I.2 : Domaine de conductivité des polymères conjugués par rapport à divers matériaux

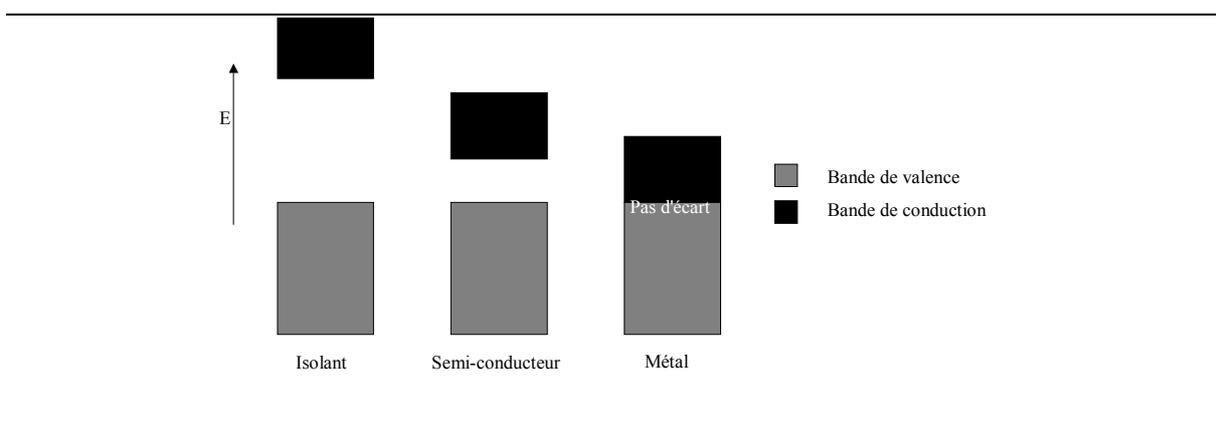


I.1.2.b. Bande interdite

Les propriétés électriques d'un matériau sont déterminées par sa structure électronique. Dans un métal, il existe une densité élevée d'états électroniques où les électrons ont des énergies de liaison faibles. Les électrons libres migrent facilement d'atome en atome sous l'effet d'un champ électrique. En effet, les orbitales d'un atome se recouvrent avec les orbitales équivalentes des atomes voisins, multidirectionnellement, pour former des orbitales similaires à celles que l'on rencontre dans des molécules isolées. Avec N orbitales atomiques en interaction, on formera N orbitales moléculaires. Dans le métal, ou dans toute structure continue de type état solide, N sera un nombre très grand. Avec un nombre N aussi élevé d'orbitales moléculaires en interaction, on obtient une bande d'énergie apparemment continue. L'écart énergétique entre la plus haute bande occupée (bande de valence, BV) et la plus basse inoccupée (bande de conduction, BC) est appelée bande interdite (BI).

Dans le cas d'un métal, la bande interdite est quasi-inexistante et dans le cas d'un isolant, la bande de valence et la bande de conduction sont très éloignées. Le semi-conducteur est un cas intermédiaire (figure I.3). La conductivité du matériau peut être mesurée par des procédures standards et une conductivité de 10^8 S/m a été déterminée pour le cuivre métallique.

Figure I.3 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur



Le dopage permet de diminuer l'amplitude de la BI, ainsi, un semi-conducteur pourra devenir conducteur et un isolant semi-conducteur voire conducteur. L'addition d'électrons (réduction) ou l'enlèvement d'électrons (oxydation) générée par le dopant peut engendrer la formation de porteurs de charge dont la nature est fonction du dopant, des conditions expérimentales et du substrat. Par analogie avec les systèmes organiques⁶, les transporteurs de

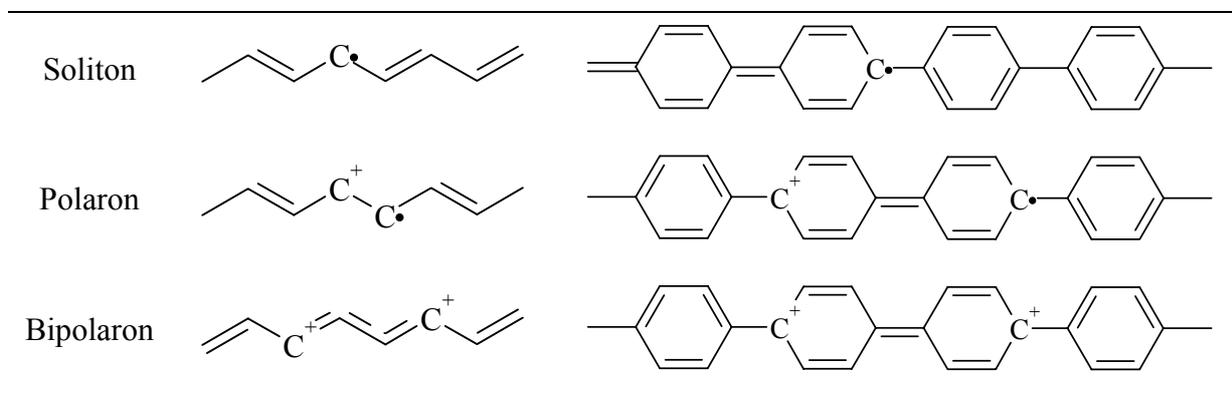
charge se présentent sous forme d'électrons non appariés (radicaux) ou ioniques. Dans le premier cas, les radicaux peuvent être neutres (appelés solitons, de l'anglais : « single electron hole ») ou chargés (analogues aux ions radicaux et appelés polarons, contraction de « polarized soliton »). Dans le cas des systèmes ioniques, les porteurs de charge, des ions, sont l'équivalent de deux polarons et sont appelés bipolarons.

En résumé :

- Un soliton a un spin $\frac{1}{2}$ (radical)
- Un polaron est chargé $+e$ (ou $-e$), a un spin de $\frac{1}{2}$, il correspond à un radical cation (ou radical anion)
- Un bipolaron est chargé $+2e$ ou $(-2e)$ mais n'a pas de spin, il s'agit donc d'un ion

Ainsi, les porteurs de charge sont soit des électrons (porteurs négatifs), soit des trous (porteurs positifs).

Figure I.4 : Représentation d'un soliton, d'un polaron et d'un bipolaron dans le polyacétylène et le polyparaphénylène



Polarons et bipolarons peuvent être générés par irradiation dans le cas des composés photoconducteurs (que nous présenterons ultérieurement), ou par dopage dans le cas de polymères conducteurs.

I.1.2.c. Génération des porteurs de charge : le dopage

Le seul polymère intrinsèquement conducteur connu à ce jour est $(SN)_x^2$. Il possède à la fois un large recouvrement orbitalaire le long de la chaîne et des électrons non appariés sur chaque atome d'azote. Les autres polymères sont généralement isolants ou au mieux semi-conducteurs à l'état neutre.

Pour générer des polymères hautement conducteurs il faut créer des porteurs mobiles. L'oxydation partielle (perte d'électrons) ou la réduction partielle (addition d'électrons) de la chaîne polymère à l'aide d'agents chimiques appropriés (dopants) ou par voie électrochimique, introduit des défauts de charge le long du squelette du polymère qui pourront se comporter comme des porteurs de charge.

Les matériaux dopés sont de deux types :

- les matériaux p-dopés (les plus courants), obtenus après addition de composés électroattracteurs (acides de Lewis) tels que I_2 , Br_2 , AsF_5 , $AsBr_5$,...
- les matériaux n-dopés (plus rares et moins stables), obtenus après addition de composés électrodonneurs (bases de Lewis) tels que Na, K, Li...

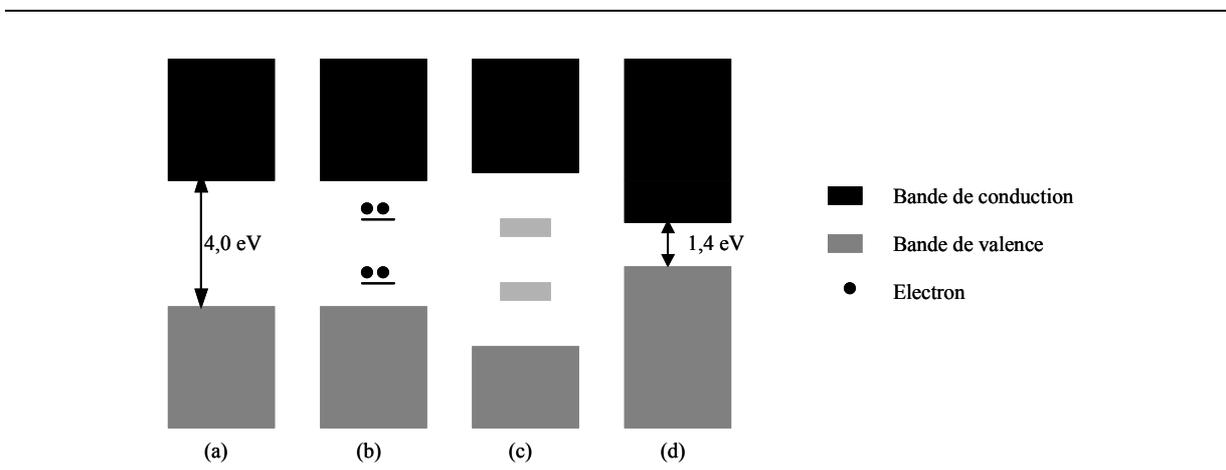
Le dopage peut être réalisé par exposition du polymère à des vapeurs du dopant ou par immersion du matériau dans une solution de l'espèce dopante ou directement dans le dopant à l'état liquide (tableau I.1).

Tableau I.1 : Exemples de dopants et des espèces dopantes correspondantes.

Réactif	Conditions expérimentales	Espèce dopante	Réactif	Conditions expérimentales	Espèce dopante
I_2	vapeur	I_3^- , I_5^-	$SnCl_4$	liquide	$SnCl_5^-$
ICl	vapeur			nitrométhane	
IBr	vapeur		$TiCl_4$	liquide	$TiCl_4^-$
AsF_5	vapeur	AsF_6^-	TiI_4	nitrométhane	TiI_4^-
WF_6	vapeur	WF_6^-	$Fe(ClO_4)_3$	toluène	ClO_4^-
OsF_6	vapeur	OsF_6^-	$NaC_{10}H_8$	THF	Na^+
$FeCl_3$	nitrométhane	$FeCl_4^-$	Na_2Ph_2CO	THF	Na^+
	toluène		$LiPh(CH_2)_6Ph$	pentane	Li^+

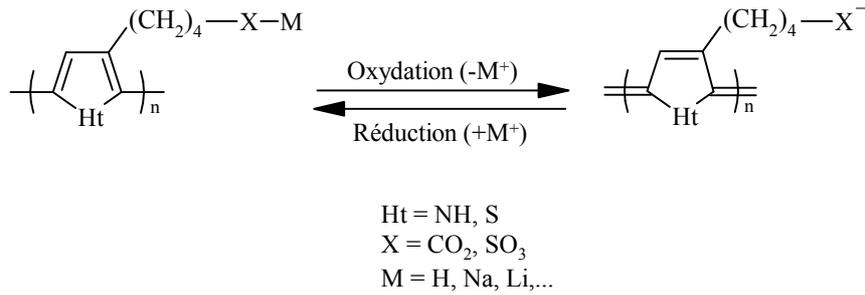
Le nombre et la nature des porteurs de charge sont déterminés par les conditions du dopage (nature du dopant, taux de dopage) et du matériau considéré. Les polymères faiblement dopés porteront essentiellement des polarons⁷ et pour des matériaux fortement dopés, on pourra observer des bipolarons⁸⁻¹⁰ issus de la combinaison de deux polarons. La présence de polarons ou de bipolarons déforme la chaîne conductrice : les simples liaisons sont raccourcies tandis que les doubles liaisons s'allongent¹¹ et font apparaître des niveaux d'énergie localisés entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure I.5).

Figure I.5 : Evolution de la structure de bande du polypyrrole dopé au sodium¹¹ : (a) non dopé, (b) taux de dopage intermédiaire, aucune interaction entre les bipolarons présents sur la chaîne, (c) taux de dopage de 33% par monomère, (d) 100% de dopage



Il existe également des polymères auto-dopés¹²⁻¹⁷ (schéma I.1) dans lesquels le contre-ion est lié de manière covalente au matériau et la charge générée est compensée par la migration d'un proton (ou de Li^+ ; Na^+ ,...). Dans le cas d'un dopage classique, l'étape limitante au niveau cinétique est la diffusion de l'espèce dopante dans le solide. Le proton étant l'ion le plus petit et le plus mobile, les cinétiques devraient donc être plus rapides pour ce type de matériaux. Autre propriété remarquable, ces polymères sont solubles dans l'eau.

Schéma I.1 : Exemple de polymères auto-dopés



I.1.2.d. Mobilité des porteurs de charge

La mobilité des porteurs de charge fait intervenir deux mécanismes :

- Le transport intrachaîne qui sera favorisé par un large recouvrement orbitalaire le long de la chaîne
- Le transport interchaîne¹⁸ : délocalisation de la charge entre deux chaînes voisines.

L'importance de ces deux types de transport varie selon la longueur de conjugaison du polymère. La mobilité le long de la chaîne est déterminante dans le cas de polymères présentant un haut degré de conjugaison. Par contre, la mobilité entre les chaînes devient essentielle à un bon transport quand le degré de polymérisation diminue. De nombreux facteurs peuvent en altérer la mobilité. Des facteurs structuraux^{19,20} tels que la planéité de la chaîne, le degré de cristallinité, l'enchevêtrement des chaînes²¹ et des liaisons interchaînes semblent jouer un rôle essentiel. Mentionnons aussi que les couplages électroniques entre chaînes peuvent être perturbés par la présence de l'ion dopant. La taille et la forme de ce dernier contrôlent en effet la structure du réseau dopant-polymère²², et par-là même contribuent à la diminution, ou à l'extension, du recouvrement orbitalaire.

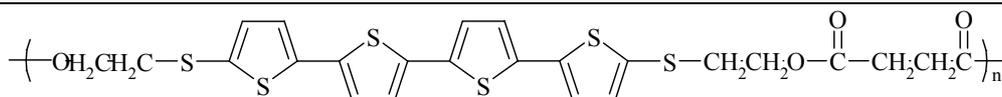
La fabrication de films de matériaux (dopés ou non) par les techniques de "spin-coating" ou "spin-casting" conduit à des microstructures complexes dans lesquelles des domaines microcristallins ordonnés sont enchâssés dans une matrice amorphe. Le désordre de la matrice limite la mobilité des porteurs²³. Brown, Friend *et coll.*²⁴ ont montré à travers l'étude de sexithiophènes que l'orientation des chaînes (parallèles ou normales par rapport au substrat) définie par la méthode de déposition, pouvait jouer sur la mobilité jusqu'à un facteur 100. Les auteurs ont également mis en évidence la présence de structures dimériques ou en tas

de type π découlant de fortes interactions π - π entre chaînes. Ces empilements qui favorisent les échanges électroniques (polarons) entre deux chaînes voisines peuvent être observés en solution ou à l'état solide comme le prouve la structure RX du dibutyldiphénylterthiophène ($D_2P_2T_3$) oxydé²⁵. La structure cristalline de $D_2P_2T_3^+$, PF_6^- montre des empilements d'ions radicaux légèrement décalés pour donner un arrangement "atome contre liaison".

Janssen *et coll.*²⁶ ont obtenu des agrégats moléculaires bien ordonnés en déposant sous forme de film une solution de polyalkylthiophènes régioirréguliers dopés. Il semble que l'agrégation existant en solution agit comme un noyau dans le développement de ces structures dans le solide.

L'inclusion de quaterthiophènes dans une chaîne principale non conjuguée (figure I.6) interdit toute conduction *via* des polarons ou des bipolarons²⁷. Cependant après oxydation, la conductivité qui atteint 0,8 S/cm suggère la présence d'agrégats, car dans cet exemple, seul un transfert intermoléculaire des charges est possible.

Figure I.6 : Polyester synthétisé par Hong et Miller²⁷

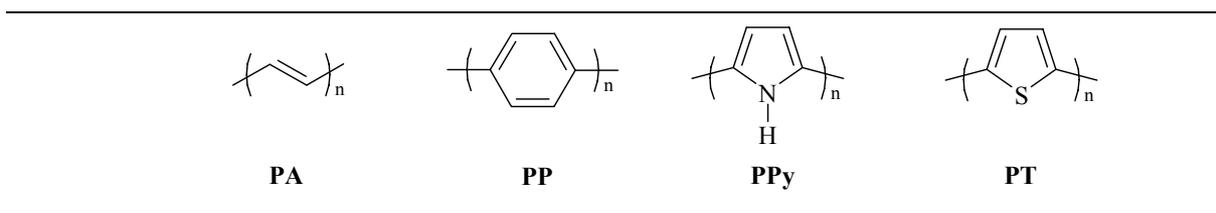


I.2. LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

La découverte à la fin des années 70 d'une conductivité électrique dans le polyacétylène²⁸ après traitement par un agent oxydant (dopage), a été l'amorce du développement des polymères organiques conducteurs. Une recherche intensive a permis d'importants progrès aussi bien au niveau de la synthèse d'une grande variété de polymères conducteurs et la conception de matériaux possédant des propriétés électroniques optimales.

Les polymères organiques conducteurs représentent une famille nombreuse de structures différentes. Nous allons nous limiter à l'examen de quatre grandes familles de polymères organiques conducteurs : le polyacétylène (PA), le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PT) (figure I.7).

Figure I.7 : Quatre grandes familles de polymères conducteurs



Nous présenterons ensuite les différentes transformations apportées à ces structures dans le but d'améliorer leurs propriétés chimiques et physiques et notamment les modifications structurales qui apportent de meilleures propriétés électroniques.

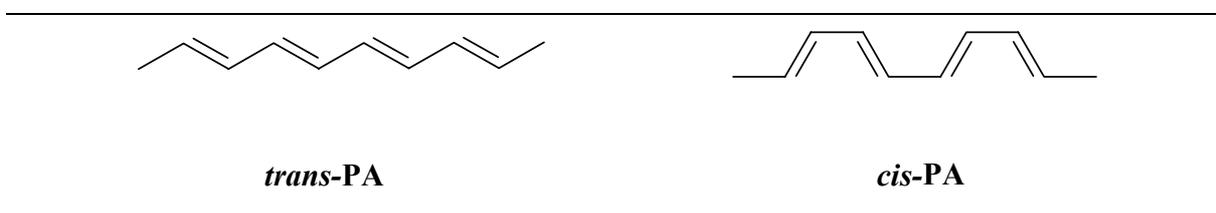
I.2.1. Quatre grandes familles de polymères conducteurs

I.2.1.a. Le polyacétylène

Le polyacétylène est le polymère π -conjugué possédant la structure la plus simple. Dans la chaîne, chaque atome de carbone est lié de façon covalente (σ) à un atome d'hydrogène et a pour voisins deux atomes de carbone, en accord avec une hybridation de type sp^2 .

Le PA existe sous deux formes : le *trans*-PA et le *cis*-PA (figure I.8).

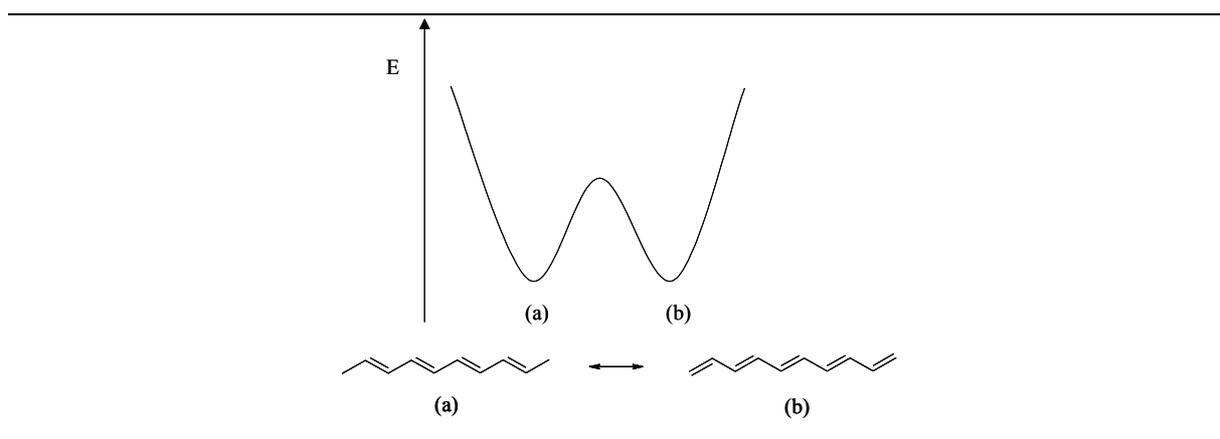
Figure I.8 : Isomères du polyacétylène



L'isomère *trans* est la forme thermodynamiquement la plus stable à température ambiante.

L'une des caractéristiques importante du PA est qu'il possède deux états fondamentaux dégénérés (les formules limites du PA étant isoénergétiques) (figure I.9).

Figure I.9 : Diagramme d'énergie des deux formes mésomères du *trans*-PA



L'inconvénient majeur du PA est sa faible stabilité, c'est pour cette raison qu'à la suite de la découverte de Heeger *et coll.* les recherches se sont étendues à d'autres types de polymères²⁹ tels que le PPP mais en raison d'un confinement des électrons π , ces systèmes montrent une rapide saturation de la conjugaison effective le long de la chaîne³⁰.

I.2.1.b. Le polyparaphénylène (PPP)

Depuis les années 50, le polyparaphénylène (PPP) a été l'un des polymères les plus étudiés en raison de ses propriétés chimiques et thermiques exceptionnelles. Le PPP est constitué de noyaux benzéniques liés entre eux au niveau des positions para.

Propriétés structurales

Comme pour la majorité des polymères conducteurs, les propriétés des PPP sont fortement liées à leur masse moléculaire, à l'amplitude de la conjugaison et/ou à la présence de défauts. Elles dépendent donc de la méthode de synthèse utilisée. La synthèse des PPP peut se faire par voie chimique ou électrochimique.

Les voies chimiques utilisent principalement trois types de réaction :

- L'oxydation directe du benzène par un système catalyseur-oxydant adapté (méthode de Kovacic)
- Déshydrogénation thermique et catalytique du poly(1,3-cyclohexadiène)

CHAPITRE I : Généralités

- Réactions de couplage catalysées par un métal (Grignard, Ullman, Wurtz-Fittig, Suzuki, Yamamoto)

Les synthèses électrochimiques peuvent être classées en deux familles :

- Electropolymérisation oxydante
- Electropolymérisation réductrice

Ces processus électrochimiques reproduisent les conditions utilisées par les voies de Kovacic et de Yamamoto.

Les défauts rencontrés dans le matériau proviennent de la formation de liaisons ortho ou méta, de motifs hydrogénés ou substitués par un halogène. Certains auteurs ont également mis en avant la présence de liaisons interchaînes. La spectroscopie infrarouge (IR) s'avère être une méthode très efficace pour analyser la structure des PPP non substitués et juger de la qualité du matériau. En effet, la présence de bandes caractéristiques peut mettre en évidence la présence de liaison ortho (bande entre 850 et 900 cm^{-1}) ou de motifs hydrogénés (bande à 2900 cm^{-1}). Les spectres IR permettent également d'évaluer la masse moléculaire : la bande attribuée aux vibrations C-H hors du plan des cycles p-disubstitués est déplacée vers les faibles longueurs d'onde quand la masse moléculaire augmente. Les analyses structurales effectuées par IR peuvent être complétées ou confirmées par analyse élémentaire, spectroscopie Raman ou UV-Vis. Cette dernière technique permet notamment de déterminer la longueur de conjugaison³¹.

Le PPP dopé par AsF_5 ³² présente une conductivité comparable à celle du polyacétylène (500 et 1200 S/cm respectivement pour des polymères non orientés) malgré une structure non plane. En effet, on observe un angle d'environ 23° entre deux phényles voisins.

Propriétés physiques

Le PPP "idéal" est hautement cristallin, insoluble et infusible. A des températures voisines de 400 et 500°C et sous pression, certaines équipes ont réussi à fondre des PPP sous forme de disques ou de tubes présentant une surface lisse et régulière.

Le benzène est connu pour être stable thermiquement jusqu'à 530°C. Cependant la combinaison linéaire des noyaux benzéniques pour produire le PPP donne un polymère avec

une résistance à la température et à l'oxydation remarquable. Le point de fusion de p-oligophényles augmente de façon quasi linéaire du quaterphényle (320°C) au p-heptaphényle (545°C). Par extrapolation, il a été supposé que le PPP devrait être stable jusqu'à 800 ou 900°C. Cependant, à ces températures, il y a plus d'énergie que nécessaire pour rompre des liaisons C-C. En pratique, PPP est stable jusqu'à 550°C sous argon³³.

Absorption électronique

Le spectre UV du PPP a été enregistré par des techniques en solution et par réflectance. La longueur d'onde du maximum d'absorption dans la série des PPP augmente avec le nombre de noyaux aromatiques mais l'amplitude du déplacement décroît^{31,34,35}. Ceci montre que la conjugaison s'étend sur plusieurs noyaux benzéniques. Des calculs théoriques montrent que le λ_{max} approche une valeur limite de 339 nm dans le chloroforme et 327 nm dans l'hexane quand le nombre de noyaux s'approche de l'infini³⁶. Cependant des valeurs de 395 nm ont été reportées. Cette contradiction a été attribuée à la présence possible de liaisons de type p-quinoides ou à la présence de régions polynucléaires dans le polymère³⁷.

Propriétés conductrices

Après addition de dopants de type p ou n, le PPP forme des complexes de transfert de charge de conductivité élevée et modulable par ajustement de la concentration en espèce dopante.

Dopage de type p

A l'état neutre le PPP est isolant et possède une conductivité inférieure à 10^{-10} S/m. Shacklette *et coll.* ont réalisé le dopage par exposition d'une pastille de PPP à une pression de 450 Torr de AsF_5 , à température ambiante. L'évolution de la conductivité est fonction du temps d'exposition : après 5 heures, une valeur limite de $5 \cdot 10^4$ S/m est atteinte et est relativement stable au vide. Cependant le PPP dopé à AsF_5 n'est pas stable à l'air, Shacklette *et coll.*³⁵ ont en effet observé une diminution d'un facteur 2 de la conductivité après 5 heures d'exposition à une atmosphère humide mais, à ce stade, l'immersion du matériau dans l'eau ne conduit pas à une nouvelle décroissance. Cette propriété est très différente de ce qui est

observé dans le cas du graphite traité par AsF_5 qui se décompose à l'air et du PA dopé dont la conductivité décroît plus rapidement³².

Dopage de type n

Le PPP peut être dopé par des éléments électroaccepteurs. L'immersion de pastilles de PPP dans une solution de naphthalénure de potassium ou de sodium dans du THF conduit à une augmentation de la conductivité. Cependant les valeurs limites obtenues sont plus faibles (720S/cm), les meilleures conductivités sont obtenues avec le sodium et le temps d'exposition nécessaire (100 heures) est plus élevé que pour un dopage de type p³⁷.

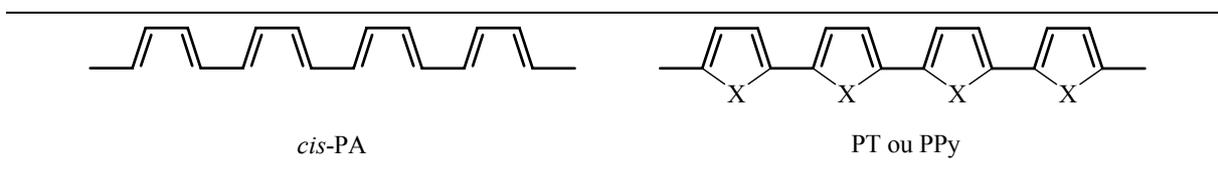
L'exposition d'un matériau ainsi dopé à des vapeurs d' AsF_5 diminue dans un premier temps la conductivité électrique d'un ordre de grandeur, puis la décroissance s'accélère et est ramenée à sa valeur initiale. Cette compensation chimique conduit à la formation de KAsF_6 cristallin.

Si l'on expose le PPP dopé à AsF_5 à un dopant de type opposé, la conductivité du PPP peut être modulée. Ainsi l'exposition du matériau ainsi dopé à des vapeurs d'ammoniac désactive l'espèce dopante.

I.2.1.c. Le polythiophène et le polypyrrrole

Les polymères hétérocycliques ont suscité un intérêt tout particulier pour des raisons pratiques et fondamentales. En effet, on peut considérer que le PT et le PPy sont des chaînes de *cis*-PA stabilisées par des atomes de soufre pontants ou des groupes NH respectivement (figure I.10).

Figure I.10 : Représentation du *cis*-PA, du PT ($X=\text{S}$) et du PPy ($X=\text{NH}$)



L'un des inconvénients majeurs des polymères dopés est une faible stabilité due au potentiel d'ionisation élevé du polymère ce qui conduit à une réaction entre le polymère ionisé et la vapeur d'eau, l'eau est oxydée tandis que le polymère est réduit et retourne à l'état

neutre. Pour diminuer le potentiel d'oxydation de tels matériaux deux possibilités : incorporer des substituants sur la chaîne ou introduire des hétérocycles facilement ionisables dans le squelette du polymère .

Ainsi, le PT et le PPy présentent plusieurs avantages par rapport au PA :

- Une plus grande stabilité par rapport au milieu sous forme neutre et dopée⁷.
- Le monomère thiophène peut être facilement substitué, d'où une modulation de la solubilité du polymère et de ses propriétés électroniques par l'insertion de fonctions adéquates. Dans le cas du PPy, la substitution de l'un des sommets nécessite la protection préalable de la fonction amine.
- Ils possèdent un état fondamental non dégénéré. Les deux formes limites mésomériques : forme aromatique et forme quinoïde (schéma I.2) ne sont pas isoénergétiques (figure I.11).

Schéma I.2 : Formes limites de PT (X = S) et PPy (X = NH)

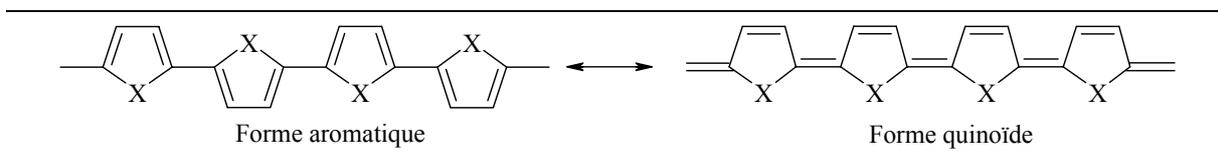
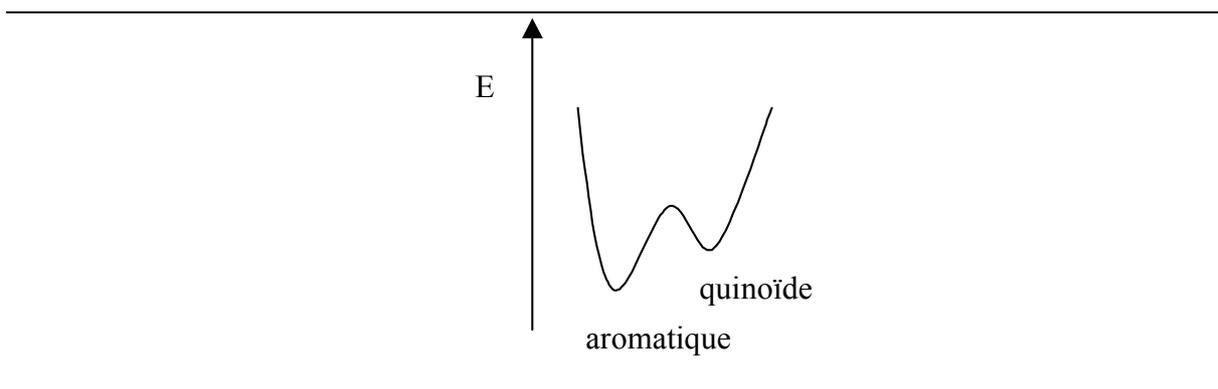


Figure I.11 : Diagramme d'énergie des formes aromatique et quinoïde



A l'état fondamental le PT et le PPy sont sous la forme aromatique, les hétéroatomes de deux cycles consécutifs sont en conformation anti l'un par rapport à l'autre³⁸. L'isomère le plus stable est généralement celui qui possède la bande interdite la plus large.

Le PT et le PPy peuvent être synthétisés chimiquement³⁹ ou électrochimiquement à partir du thiophène^{17,40-42} ou du pyrrole⁴³ respectivement. La voie chimique permet l'obtention d'oligomères de structure définie mais jusqu'à ce jour, les PT possédant les plus hauts degrés de conjugaison et les meilleures conductivités ont été obtenus par polymérisation électrochimique. L'inconvénient majeur de cette méthode est la formation possible de liaisons α - β' qui diminuent la longueur de conjugaison effective et perturbent la planéité de la structure.

En raison de sa rigidité, le PT non substitué est insoluble et infusible, ce qui rend difficile son analyse par des méthodes analytiques classiques.

Comme dans le cas des PPP on observe une augmentation du maximum d'absorption en augmentant la longueur de la chaîne⁴⁴. Dans le cas des PT, il semble que la longueur maximale de conjugaison soit atteinte pour 11 cycles thiophène, en effet les valeurs obtenues par Wynberg *et coll.*⁴⁵ pour l'undécamère sont comparables à celle de PT de structure aléatoire.

Pour améliorer les propriétés des PT et donc augmenter la régularité de la structure, de nombreuses équipes ont préféré polymériser des oligomères de thiophène plutôt que le thiophène lui-même mais compte tenu de leur potentiel d'oxydation plus élevé, l'électropolymérisation ne conduit pas toujours à des matériaux plus conjugués et plus conducteurs (tableau I.2).

Tableau I.2 : Comparaison des valeurs de conductivité de quelques PT obtenus par électropolymérisation.

Monomère (concentration en M)	Solvant	Electrolyte	Conditions électriques	Conductivité (S/cm)
Bithiophène ⁴⁶ (0,1)	MeCN	HSO ₄ ⁻	1,17 V/SCE	0,1
Bithiophène ⁴⁷ (0,1)	MeCN	LiClO ₄	2 mA/cm ²	2,8
Bithiophène ⁴⁷ (0,1)	PhNO ₂	Bu ₄ NClO ₄	2 mA/cm ²	2.10 ⁻²
Terthiophène ⁴⁷ (0,066)	MeCN	LiClO ₄	2 mA/cm ²	2.10 ⁻²
Terthiophène ⁴⁷ (0,066)	PhNO ₂	Bu ₄ NClO ₄	2 mA/cm ²	5.10 ⁻³

Le PT et le PPy sont généralement des conducteurs de type p qui peuvent présenter une conductivité de type métallique⁴⁸. Récemment, Bongini *et coll.*⁴⁹ ont synthétisé un conducteur de type n en introduisant dans le PT des unités S,S-dioxydethiophène ; le matériau obtenu est alors plus facilement réduit qu'oxydé.

I.2.2. Modifications structurales et propriétés électroniques

Afin de mieux comprendre les relations entre structure et propriétés, les chercheurs ont modifié la structure des polymères conducteurs pour leur apporter une meilleure solubilité et ainsi permettre une identification plus aisée de la structure et des défauts éventuels. Pour évaluer les réelles propriétés, ils ont synthétisé des oligomères à la structure bien définie afin d'éliminer tous les défauts inhérents à un polymère (impuretés chimiques, défauts de couplage,...) et effectuer diverses modifications structurales afin de modifier les propriétés électriques et optiques en fonction des applications envisagées.

L'un des objectifs dans la synthèse des polymères conducteurs a été pendant très longtemps la réduction de l'amplitude de la bande interdite, autrement dit, le déplacement de l'absorption du polymère non dopé de la région visible vers le proche infrarouge. En effet, un polymère possédant un faible gap est plus facile à doper, possède une meilleure photoconductivité et de plus grands coefficients d'hyperpolarisabilité. Nous allons décrire les principales modifications structurales apportées au polythiophène afin de modifier ses propriétés électroniques⁵⁰. Ces changements peuvent être appliqués à diverses classes de polymères conducteurs. Nous ne considérerons pas ici les copolymères du type polythiophène / polyphénylène par exemple.

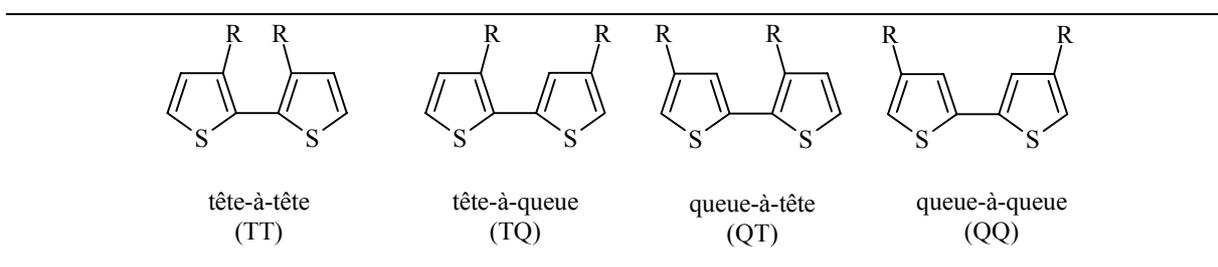
I.2.2.a. Substitution

De nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à la substitution du polythiophène⁴² pour augmenter sa solubilité dans les solvants organiques et simultanément améliorer ses propriétés conductrices. Une grande famille est rapidement apparue : la famille des 3-alkylthiophènes⁵¹⁻⁵³. La substitution du thiophène sur le sommet 3 par un groupement

alkyle augmente considérablement la solubilité du polymère ou des oligomères obtenus dans les solvants organiques. De plus, sa substitution par un groupe électrodonneur tel qu'un groupement alkyle, alkoxy ou thioalkyle diminue l'énergie de l'orbitale LUMO et donc contribue à minimiser la bande interdite.

La monosubstitution limite les défauts de couplage du type α - β mais fait apparaître un nouveau type de défauts α - α . En effet, des couplages tête-tête (TT), tête-queue (TQ ou QT), ou queue-queue (QQ) sont possibles (figure I.12).

Figure I.12 : Différents types de dimères pour les thiophènes monosubstitués



La gêne stérique inhérentes aux systèmes substitués, induit une distorsion de structure et limite l'extension de la conjugaison le long de la chaîne⁵⁴. Les couplages de types TQ diminuent ces interactions, beaucoup d'efforts ont donc été effectués pour obtenir des composés avec un haut degré de stéréorégularité⁵⁵⁻⁵⁹, soit un fort pourcentage de couplage TQ. La disubstitution du monomère exclut la formation de défauts de couplage de type α - α ou α - β mais la distorsion est telle que les propriétés électroniques sont limitées⁶⁰.

La meilleure conductivité a été obtenue pour le poly(3-méthylthiophène) (750 S/cm)⁶¹ mais pour que les propriétés de solubilité soient nettement améliorées, le groupe latéral doit contenir plus de trois atomes de carbone. Le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne latérale influe sur la structure macroscopique de la chaîne.

Des poly(3-alkylthiophènes) ou des poly(3-alkoxythiophènes) ont montré des propriétés optiques inhabituelles. Lors du chauffage du système, le désordre des chaînes latérales est élevé et provoque l'augmentation des forces de torsion de la chaîne principale⁶². Un matériau qui porte un groupe alkyle sur un sommet β possède un rendement quantique de photoluminescence plus élevé et pourrait donc présenter des applications dans le domaine des composants électroluminescents⁶³.

La substitution par des chaînes alkyles des positions terminales α de sexithiophènes donne des films plus lisses, dans lesquels les chaînes sont parallèles les unes aux autres et perpendiculaires à la surface du substrat, de plus, les domaines ordonnés sont plus étendus car la formation de dimère de type π est favorisée. La conductivité est ainsi plus élevée et moins sensible à la présence d'impuretés^{21,63}.

I.2.2.b. Rigidification de la structure

L'extension de la conjugaison étant liée à une augmentation de la planéité, des travaux ont été entrepris pour rigidifier la structure du PT. Deux voies ont été développées : l'introduction d'espaceurs conjugués et la synthèse de structures multi-cycliques compactes « fused-ring ».

Introduction d'espaceurs

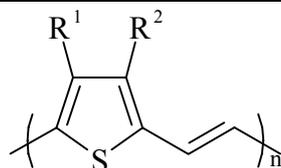
L'insertion de groupes vinyloxy ou acétyléniques^{64,65} permet de diminuer les interactions stériques entre deux cycles aromatiques successifs, l'espaceur conjugué permet ainsi d'augmenter le degré de coplanéité de la chaîne conjuguée.

Elsenbaumer *et coll.*⁶⁶ ont fait varier le pourcentage de doubles liaisons par rapport au nombre de cycles thiophéniques, l'énergie de la BI diminue quand le nombre de doubles liaisons diminue et une valeur optimale est obtenue pour un taux égal à 0,5 soit pour le composé de la famille des poly(thiénylènevinylènes) (PTV).

Les PTV comme les polyphénylènevinylènes (PPV) reçoivent un grand intérêt, la BI de ces composés étant de plus faible énergie (-0,3 eV) que leur parent respectif le PT et le PPP⁶⁷. Ce résultat est la conséquence d'un changement conformationnel de la structure moléculaire, notamment une modification de l'angle de torsion entre les cycles voisins de thiophène⁶⁸. La distance entre voisins étant plus grande, l'effet d'encombrement de la mono- ou de la disubstitution du cycle est réduit. Par suite, l'angle de torsion devient négligeable et ainsi la longueur effective de conjugaison est plus grande et la BI de plus faible amplitude.

Dans le tableau I.3 suivant sont rassemblées quelques valeurs de conductivité.

Tableau I.3 : Valeurs de conductivité et amplitude de la bande interdite de quelques PTV ; (-) : valeur non spécifiée



Références	Nature du polymère	Nature du dopage	Conductivité (S/cm)	Bande interdite (eV)
Koβmehl ⁶⁹	R ¹ = R ² = H	I ₂	3,8.10 ⁻⁸	-
Musco ⁷⁰	R ¹ = H, R ² = C ₁₀ H ₂₁	I ₂	10 ⁻²	1,7
	R ¹ = R ² = Bu	I ₂	10 ⁻²	1,7
Blohm ⁷¹	R ¹ = R ² = OBu	FeCl ₃ /CH ₃ NO ₂	10 ⁻⁵	1,62
Blohm ⁶⁷	R ¹ = R ² = OBu	FeCl ₃	1,0	-
Saito ⁷²	R ¹ = R ² = H	I ₂	100	-
Shirakawa ⁷³	R ¹ = H, R ² = Hex	I ₂	0,4	-
Geise ⁷⁴	R ¹ = R ² = H	I ₂	49	-
Elsenbaumer ⁷⁵	R ¹ = H, R ² = OEt	FeCl ₃	1,8	-
Elsenbaumer ⁷⁶	R ¹ = R ² = H	I ₂	62	-
		FeCl ₃	56	-

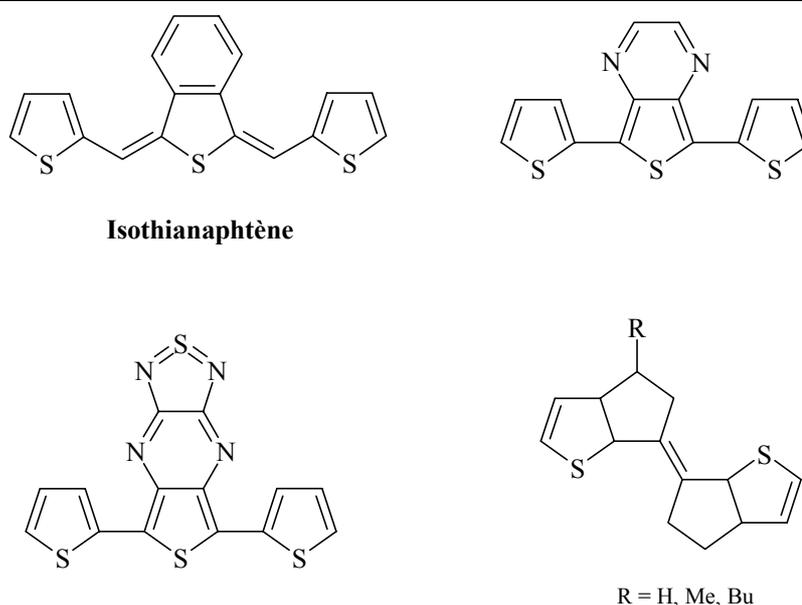
Les PTV ont la plus grande longueur de conjugaison effective et la plus basse BI parmi les oligomères π-conjugués de taille similaire⁷⁷. Il semblerait que l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO convergerait pour l'oligomère de rang 20.

Structures multicycliques compactes

Certaines structures multicycliques s'appuient sur la forme quinoïde du polythiophène. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.2.1.c., la BI de la forme quinoïde est moins élevée, on peut donc supposer que ce type de polymère va être oxydé plus facilement sous l'action d'un composé électrodonneur. En effet, quand la contribution de la forme quinoïde augmente, le sommet de la HOMO monte en énergie tandis que le LUMO diminue d'une même quantité, cette structure possède à la fois un potentiel d'ionisation plus faible que la forme aromatique et une affinité électronique plus élevée⁷⁸.

Le poly(isothianaphtène)⁷⁹ est l'un des premiers essais et surtout l'un des plus réussis dans la réduction de la bande interdite. Par la fusion de cycles de benzène et de thiophène le caractère quinoïde du squelette PT est exacerbée tandis que l'aromaticité diminue. A partir de ce modèle de nombreuses structures ce sont développées⁸⁰, quelques unes sont représentées dans le figure I.13.

Figure I.13 : Exemples de structures multi-cycliques



Nous avons vu dans la paragraphe précédent que l'introduction d'un espaceur vinyle entre deux cycles thiophéniques (PTV) réduit la BI. L'équipe de Roncali *et coll.*⁸¹ ont choisi de rigidifier plus encore cette structure afin d'obtenir une réduction supplémentaire de la BI. Les résultats sont ceux attendus, cependant la solubilité du matériau diminue notablement d'où l'introduction de groupements solubilisants^{82,83}.

I.3. CONCEPTION D'UN PHOTOINTERRUPTEUR

I.3.1. Polymères photoconducteurs

En 1957, Hoegl a découvert que le poly-N-vinylcarbazole (PVK) et que le PVK "sensibilisé" possédaient un degré de photoconductivité suffisamment élevé pour être utilisés dans des procédés électrophotographiques. Cette découverte a généré une recherche active sur les polymères formés par polymérisation de sous-unités vinyle substituées par des groupes pendants aromatiques ou hétérocycliques, les résultats de ces travaux ont généralement été brevetés.

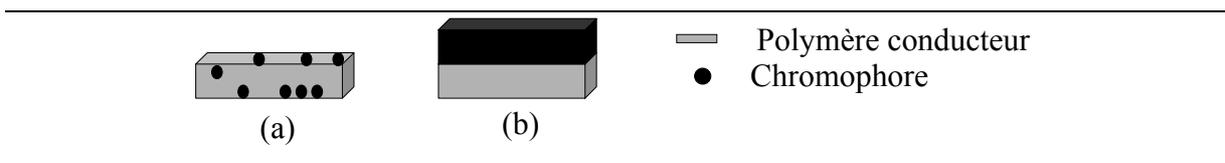
I.3.1.a. Caractéristiques d'un matériau photoconducteur^{84,85}

La conductivité électrique d'un matériau photoconducteur augmente sous irradiation lumineuse. Le système doit être isolant à l'obscurité et conducteur sous irradiation à une longueur d'onde définie. Idéalement, le changement de résistivité doit être de plusieurs ordres de grandeur.

Rares sont les matériaux intrinsèquement photoconducteurs, dont le squelette leur permette à la fois de générer et de transporter la charge créée. En général, la charge est générée par une source extrinsèque⁸⁶⁻⁸⁹ et migre dans la matrice : les unités photosensibles peuvent être soit déposées sous forme de film à la surface d'une couche de polymère conducteur (figure I.14b), soit dispersées dans le film (figure I.14a)

Figure I.14 : Représentation schématique de photoconducteurs "sensibilisés"

(a) sensibilisateur dispersé (b) sensibilisateur à la surface du matériau



Le développement des photoconducteurs organiques et leur utilisation croissante comparés à leurs analogues inorganiques s'expliquent par :

- Une moindre toxicité (absence de sélénium par exemple)
- Une fabrication facile de films aux propriétés optiques modulables par le choix du matériau et la nature du sensibilisateur
- De bonnes propriétés diélectriques des films organiques qui maintiennent des champs électriques élevés nécessaires à des applications dans le domaine de l'électrophotographie

I.3.1.b. Mécanismes de la photoconduction

L'amélioration de la conductivité d'un matériau est nécessairement due à une plus grande mobilité des porteurs de charge et à une augmentation de la densité de ces derniers. Ces deux processus peuvent être photoinduits.

Photogénération des porteurs

La photogénération des porteurs peut être, comme nous venons de le voir, intrinsèque ou extrinsèque. Une photogénération intrinsèque fait intervenir une transition interbande, processus analogue à l'excitation électronique d'une molécule simple.

Si le mécanisme est extrinsèque plusieurs processus peuvent intervenir, notamment :

- Dissociation d'exciton⁹⁰⁻⁹³
- Complexe de transfert de charge⁹⁴⁻⁹⁶
- Injection de porteurs à partir de l'électrode⁹¹
- Ionisation d'impuretés
- Libération optique de charges bloquées^{97,98}

Les porteurs de charge (électrons ou trous) sont générés par des réactions de transfert électronique entre les états excités de la molécule photosensible et le matériau conducteur. Selon les niveaux d'énergie mis en jeu entre le sensibilisateur et le polymère, des électrons ou des trous pourront être injectés.

En comparant les cinétiques du déclin de fluorescence et de l'accumulation de paires de polarons, Frankevich *et coll.*⁹⁸, ont pu établir le scénario des événements qui ont lieu après absorption d'un photon : formation intrachaîne d'excitons singulet et d'états de complexe de charge interchaîne ou des paires de polarons prébloqués, puis thermalisation ou blocage de ces paires de polarons. Ils ont ainsi montré que la formation de paires de polarons se réalisait dans deux domaines de temps : lors de l'excitation (échelle de temps <1ps) mais aussi après transfert de charge intrachaîne d'excitons. Ces paires de polarons peuvent se recombiner (fluorescence retardée à l'échelle de la nanoseconde), la recombinaison semblant dépendante de la morphologie du matériau et de la température⁹⁹. La dissociation de ces paires, induite par la température ou le champ électrique, la recombinaison entre paires et / ou une réaction aux électrodes pourront générer les polarons libres. Ces travaux sont en accord avec les résultats de l'étude d'un cristal de sexithiophène obtenus par l'équipe d'Horowitz⁹⁵.

Reynolds *et coll.*¹⁰⁰ ont étudié des films de pentacène et polythiénylènevinylène et ont montré que les mécanismes mis en jeu étaient indépendants de la nature de l'échantillon ou de la méthode de déposition.

Mobilité des porteurs

La mobilité des porteurs¹⁰¹ est plus faible que pour des matériaux inorganiques en raison de l'existence d'interactions intermoléculaires de type Van der Waals dans un solide organique.

Les mobilités varient en fonction^{23,99,102} :

- du champ électrique¹⁰²
- de la température¹⁰²
- de l'état physique du système¹⁰³⁻¹⁰⁵

Si la mobilité apparente peut être limitée par la recombinaison de porteurs^{93,99}, il faut aussi savoir que le transport est plus efficace à la surface du film plutôt qu'à l'intérieur de la couche. Les mobilités les plus élevées ont été obtenues pour des films à surfaces régulières ou présentant un ordre quasi-cristallin²³.

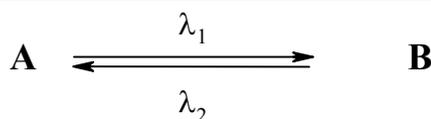
I.3.2. Photocommutateurs

La propriété fondamentale d'un commutateur moléculaire est la bistabilité, c'est-à-dire l'existence de deux formes différentes d'une même molécule qui s'interconvertissent sous l'action d'un stimulus extérieur (lumière, chaleur, pression, champ électrique ou magnétique, variation du pH, réaction chimique). La bistabilité peut être basée sur un transfert électronique, une isomérisation ou une modification du pouvoir complexant.

Nous avons ciblé notre étude sur les variations des propriétés électrochimiques ou conductrices sous photoirradiation, entre les états A et B de systèmes de ce type.

Schéma I.3 : Photocommutation d'une molécule bistable entre ses états A et B.

A et B sont les deux formes stables d'une même molécule, λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde qui permettent la transformation de A en B et inversement.



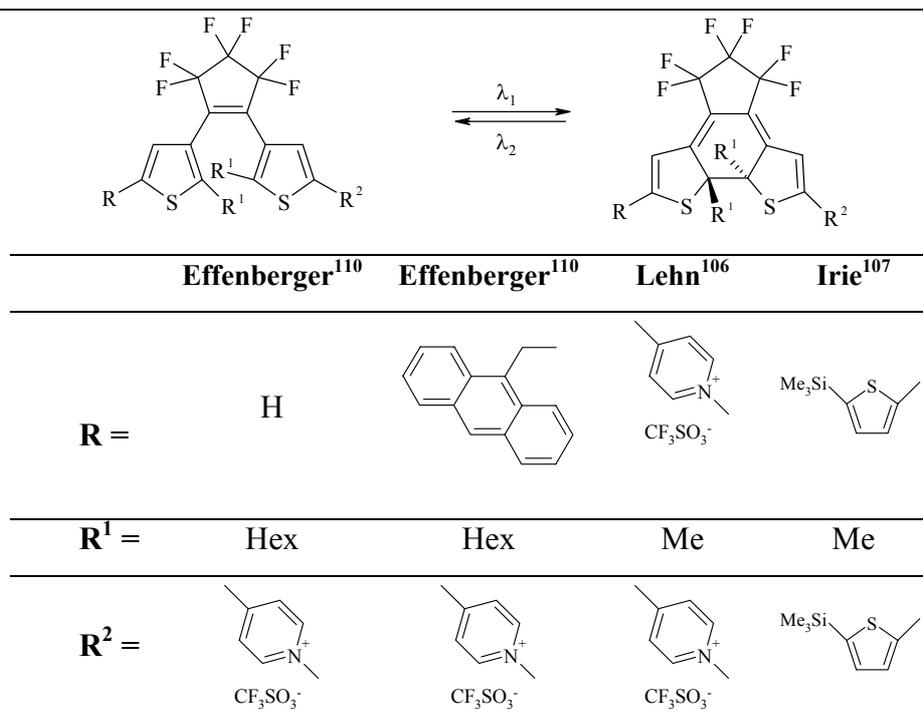
I.3.2.a. Photocommutateurs moléculaires

Différentes équipes, notamment celles de Lehn¹⁰⁶, Irie¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ et Effenberger¹¹⁰ ont synthétisé des systèmes moléculaires dans lesquels le flux des électrons est contrôlé par la longueur d'onde d'irradiation. (schéma I.4)

Les systèmes développés par Lehn *et coll.*¹⁰⁶ sont basés sur l'insertion d'une unité photochromique de type dithiényléthylène entre deux groupes pyridinium. Dans l'état "OFF", on n'observe aucune interaction électronique entre les deux pyridiniums, par contre après irradiation dans l'UV, la cyclisation du photochrome conduit à un système conjugué où les électrons peuvent se délocaliser entre ces deux pyridiniums, c'est l'état "ON". Cette modification est caractérisée par une plus grande longueur d'onde d'absorption et l'apparition d'une réduction monoélectronique réversible à un potentiel $E_{1/2} = -230\text{mV}$ (pour le système de Lehn) par rapport à l'électrode standard au calomel. Le système est réversible puisque par irradiation dans le visible ou par traitement thermique, le système retourne à l'état "OFF".

En faisant varier la nature des substituants, Lehn et Irie ont ainsi obtenu une série de composés qui répondent dans une large gamme de longueur d'onde.

Schéma I.4 : Systèmes moléculaires commutables proposés par les équipes de Lehn, Effenberger et Irie



Des systèmes photoconducteurs complexes ont été préparés par insertion d'un film très fin de diaryléthènes entre une électrode métallique et un polymère organique conducteur¹¹¹. L'injection de charge (du métal vers la couche organique) est contrôlée par la lumière, car le transport n'est possible que si le diaryléthène est sous forme cyclique, ceci se traduit par une augmentation très nette de l'intensité du courant.

I.3.2.b. Photocommutateur dans un polymère

Afin d'obtenir des polymères aux propriétés modulables, deux voies ont été développées : le dopage de polymères par des photochromes ou l'insertion de tels composés dans la chaîne du matériau.

Les travaux dans le domaine concernent essentiellement les propriétés photochromes liées à une modification de l'indice de réfraction¹¹²⁻¹¹⁴ et peu d'auteurs ont étudié leurs propriétés conductrices.

Dopage du polymère

Comme dans le cas de photoconducteur sensibilisé, certains auteurs ont préparé des films de polymères dopés par des photochromes, c'est le cas notamment de Koshido *et coll.* qui ont dopé un poly(9,9-dihexadécylfluorène)¹¹⁵ (PDAF-16) et un polythiophène¹¹⁶ par le *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thiényl)éthène (CMTE). Ces auteurs ont mis en évidence des effets de photomémoire divers tels que des changements photo-induits de la photoconductivité, des propriétés diélectriques ou de la luminescence en présence de 10 % de photochrome. Toutes ces variations sont liées à l'état ouvert ou fermé du CMTE. La forme rouge du CMTE conduit à une réponse plus faible que la forme jaune de la photoconductivité en raison du déplacement de la HOMO et par les variations de la probabilité de l'effet de trapping des porteurs de charge photogénérés sur le système π de PDAF-16 qui seront plus facilement captées par l'orbitale HOMO du CMTE dans sa forme fermée.

Insertion du photochrome dans le squelette du polymère

Suite aux travaux de Chan et Liao¹¹⁷, Ikeda *et coll.*¹¹⁸ ont montré que la conductivité de polythiophènes substitués en position 3 et de manière covalente à des chromophores de type azobenzène pouvait être contrôlée réversiblement par l'isomérisation de l'unité photosensible (schéma I.5).

Schéma I.5 : Contrôle de la conductivité de polythiophènes par des unités photosensibles de type azobenzène

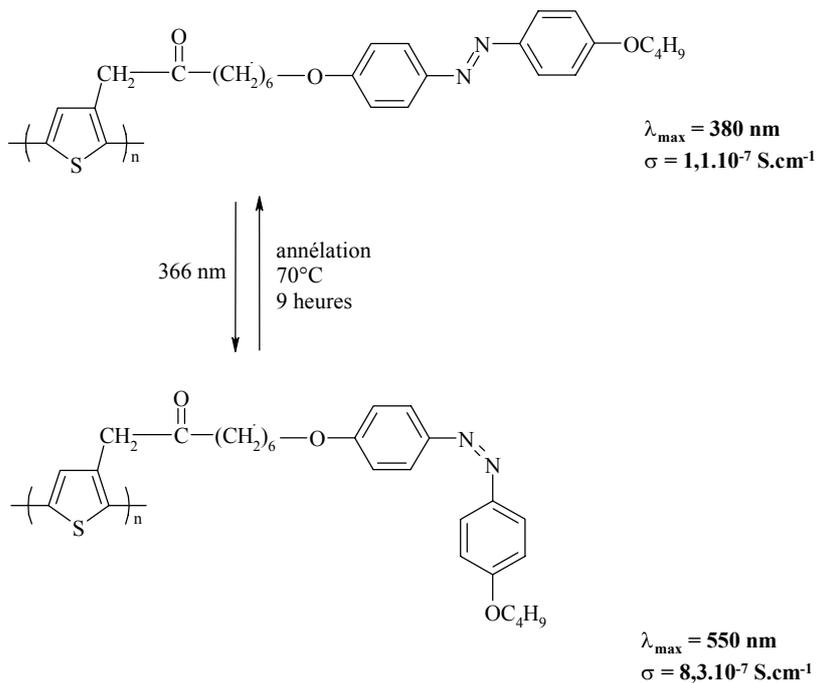
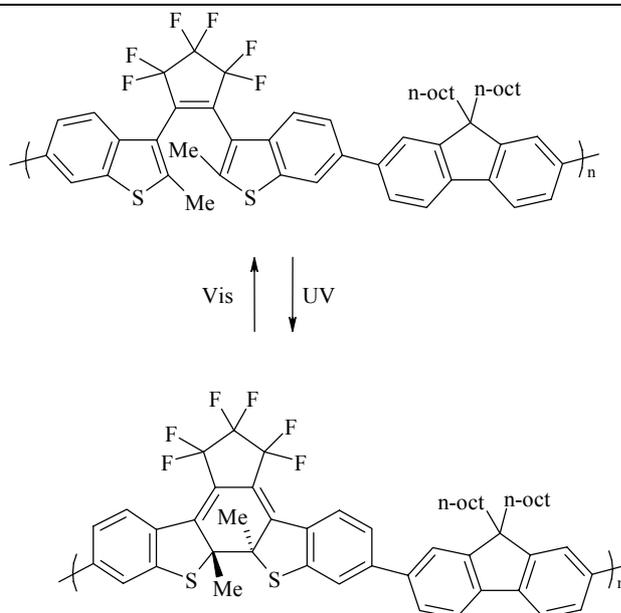


Schéma I.6 : Contrôle de la conductivité par cyclisation

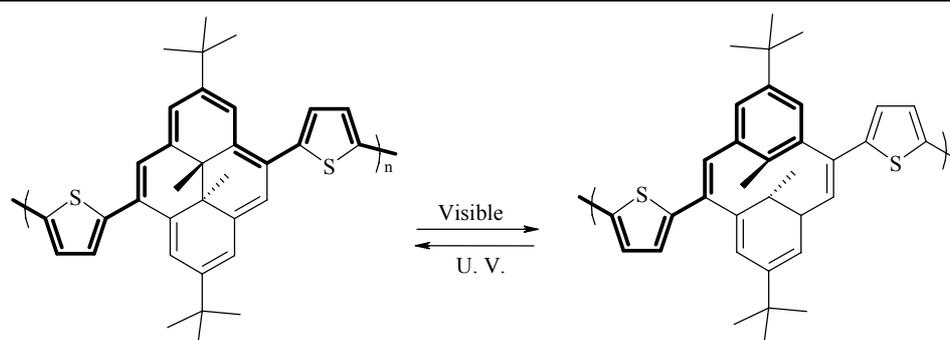


A la suite des premiers travaux sur les polymères dopés, Kawai *et coll.* ont intégré directement le chromophore dans la chaîne du polymère conducteur, ici le 9,9-di-n-octylfluorène (PDAF-8). La conductivité du copolymère diaryléthène / 9,9-di-n-octylfluorène (PDAF-8) non dopé est deux fois supérieure à l'état photo-stationnaire¹¹⁹ (35% de diaryléthènes sous forme cyclique) qu'avant irradiation. Dans l'état photo-stationnaire on n'observe que 35% de diaryléthènes sous forme cyclique bien qu'un polymère uniquement constitué de diaryléthènes a un rendement quantique de cyclisation voisin de 86%¹²⁰.

En 1994, Irie *et coll.*¹⁰⁹ ont rapporté la synthèse d'oligomères de thiophène dans lesquels des DTE ont été insérés et ils ont observé un large déplacement du maximum d'absorption vers le rouge et du potentiel d'oxydation vers la région cathodique sous l'effet de la photocyclisation des DTE. Aucune mesure de conductivité n'a été effectuée.

Plus récemment, Mitchell *et coll.*¹²¹ ont décrit la synthèse d'un copolymère polythiophène / diméthylhydropyrène. L'irradiation dans l'UV conduit à une extension de la conjugaison et donc de la conductivité. Cependant, la faible solubilité du matériau ainsi qu'une réponse relativement lente limitent son étude et ses applications.

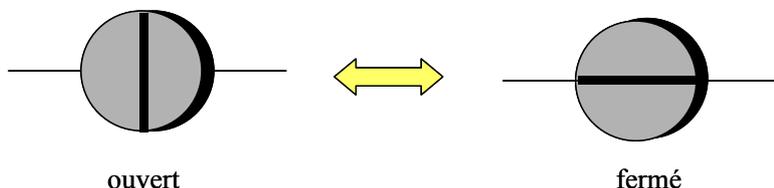
Schéma I.7 : Contrôle de la conductivité par cyclisation¹²¹ : (—) : extension de conjugaison



Chacune de ces méthodes présente des inconvénients : si le photochrome est incorporé comme un additif, sa concentration doit être relativement faible pour préserver l'homogénéité optique du film. Dans le second cas, par contre, les propriétés physiques du polymère sont inchangées mais les rendements quantiques liés aux propriétés photochromiques peuvent être diminués.

I.3.3. Présentation du système envisagé

Figure I.15 : Représentation d'un photointerrupteur



Une des étapes la plus importante est la réalisation d'un commutateur capable de moduler la conductivité. Nous souhaitons donc réaliser un système qui se comporterait comme un photointerrupteur. Si les molécules que nous avons décrites dans le paragraphe précédent sont capables de modifications structurales et d'induire des fonctions logiques par des réactions redox sous l'action de la lumière, elle ne sont toutefois pas connectées à des "fils électriques". Nous proposons donc un système qui serait modulable sous l'action de la lumière et qui serait capable dans l'état "ON" (interrupteur fermé) de transporter l'information (courant électrique) *via* une chaîne conjuguée. Un tel système pourrait s'intégrer dans un microcircuit électronique, directement entre deux nanocomposants. Pour cela nous nous proposons d'intégrer des chromophores ionisables dans une chaîne polymère conjuguée. Contrairement aux systèmes décrits précédemment, nous souhaitons mettre en œuvre un système intégrant à la fois une photoinjection de transport de charge et une photomodulation de la mobilité de ces derniers.

Pour qu'un tel système puisse fonctionner, il doit répondre à trois critères importants :

- Le rendement quantique d'ionisation doit être élevé
- Le polymère doit être transparent dans la zone d'absorption du chromophore
- L'ionisation du chromophore doit conduire à la génération de porteurs de charge mobiles le long de la chaîne

L'avantage d'un tel système par rapport à ceux existants repose sur une injection de charge produite directement dans la chaîne, une propagation de charge à travers la matrice polymère comme dans le cas de PVK dispersé n'étant pas nécessaire pour amorcer la

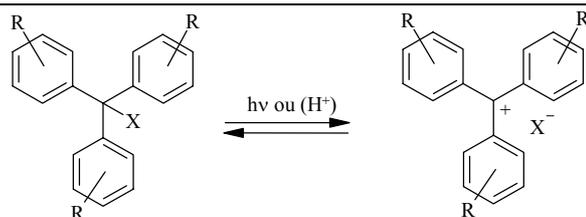
conductivité. De plus, ces systèmes peuvent être assimilés à des matériaux auto-dopés car l'unité dopante est liée à la chaîne conductrice.

I.3.3.a. Choix du photochrome

Le photochrome doit absorber dans une gamme spectrale où le polymère est transparent et il doit avoir un rendement quantique d'ionisation élevé. Les composés de la famille des triarylméthanés qui répondent à de telles contraintes ont été très étudiés. La nature de l'ion partant peut être ajustée pour moduler la rapidité de la photoréponse, et la variation de la nature des groupements aryles ou de leurs substituants permet de déplacer aisément la longueur d'onde maximum d'absorption.

Du point de vue pratique, il nous a semblé que ces groupes pouvaient être facilement intégrés dans la chaîne polymère.

Schéma I.8 : Composés de la famille des triarylméthanés



Leucobase

X = Cl, Br, OTos, OTf, CN, (ou OH)...

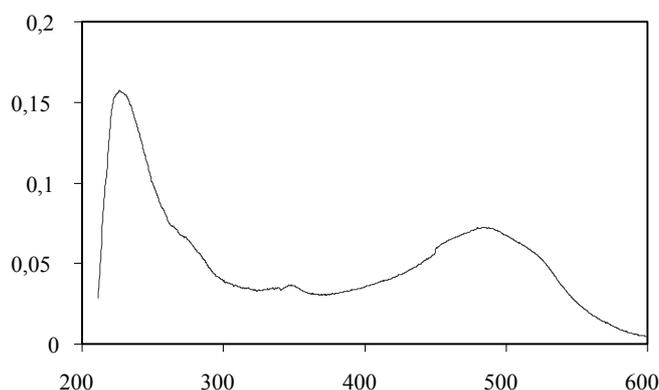
I.3.3.b. Choix de l'unité conductrice

Le polymère doit être facilement mis en œuvre, avoir une bonne stabilité environnementale et une structure bien définie.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le PT est un polymère très étudié en raison d'une bande de valence relativement faible (1,7-1,8 eV) et est relativement stable. Cependant l'incorporation de substituants pour augmenter sa solubilité conduit non seulement à une distorsion de structure, mais aussi à la formation de défauts de couplage lors de sa synthèse électrochimique ce qui en limitent ses propriétés conductrices. Nous avons choisi le polythiénylènevinylène comme unité conductrice, en effet l'insertion d'espaceurs vinyles entre deux thiophènes permet d'augmenter la conjugaison et de rigidifier la structure, et dans ce cas l'insertion de groupes solubilisants n'altère pas la planéité de la chaîne. De plus, ce matériau

peut-être synthétisé par une voie chimique qui permettra un contrôle rigoureux de son degré de polymérisation et de la stéréochimie des doubles liaisons. Ci-dessous (figure I.16) est représenté le spectre UV du PTV dans le THF ; le matériau n'absorbe que faiblement entre 300 nm et 400 nm, ce qui va nous guider pour affiner le choix du chromophore.

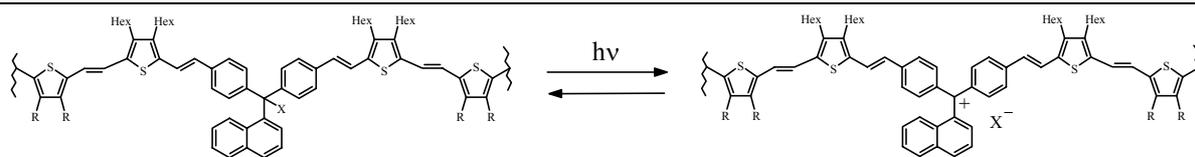
Figure I.16 : Spectre UV du PTV dans le THF



I.3.3.c. Système proposé

Le système proposé est représenté dans le schéma I.9.

Schéma I.9 : Représentation du système proposé à l'état fondamental et excité



A l'état fondamental, le système n'est pas conjugué puisqu'il y a succession de deux liaisons σ et un carbone sp^3 portant le groupe partant.

Après irradiation, le départ du contre-ion conduit à une extension de la conjugaison, le carbone est hybridé sp^2 et on observe la formation d'un polaron.

Les points que nous devons étudier sont les suivants :

- Mettre en évidence l'injection de charge dans les systèmes
- Etudier si une mobilité des porteurs en résulte
- Evaluer les propriétés de commutation

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Aneli, J. N.; Zaikov, G. E.; Khananashvili, L. M. *J. Appl. Pol. Sci.* **1999**, *74*, 601-621.
- (2) Labes, M. M.; Love, P.; Nichols, L. F. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 1-15.
- (3) Schön, J. H.; Kloc, C.; Bao, Z.; Batlogg, B. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1539-1542.
- (4) Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1274-1278.
- (5) Yatabe, J. O.; Shimomura, M.; Kaito, A.; Minami, B.; Tanabe, Y. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 72-76.
- (6) Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148-13168.
- (7) Bäuerle, P.; Segelbacher, U.; Gaudl, K.-U.; Huttenlocher, D.; Mehring, a. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76-78.
- (8) Brédas, J. L.; Thémans, B.; André, J. M. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 7827-7830.
- (9) Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, H.; Ohta, N.; Ito, S. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2673-2677.
- (10) van Haare, J. A. E. H.; Havinga, E. E.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.; Cornil, J.; Brédas, J.-L. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509-1522.
- (11) Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 1023-1025.
- (12) Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Basescu, N.; Colaneri, N.; Chen, J.; Wudl, F. *Synth. Met.* **1987**, *20*, 151-159.
- (13) Patil, A. O.; Wudl, I. F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1858-1859.
- (14) Yue, J.; Wang, Z. H.; Cromack, K. R.; Epstein, A. J.; McDiarmid, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2665-2671.
- (15) Yue, J.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2800-2801.
- (16) Delabouglise, D.; Garnier, F. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 233-234.
- (17) Havinga, E. E.; van Horssen, L. W. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1989**, *24*, 67-76.
- (18) Cornil, J.; Beljonne, D.; Calbert, J.-P.; Brédas, J.-L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-1067.

- (19) Kaiser, A. B. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 927-941.
- (20) Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X. Z.; Fichou, D. *Synth. Met.* **1991**, *45*, 163-171.
- (21) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721.
- (22) Baughman, R. H.; Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Elsenbaumer, R. L.; Shacklette, L. W. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 209-222.
- (23) Salih, A. J.; Marshall, J. M.; Maud, J. M. *J. Non-crystalline Solids* **1998**, *227-230*, 1240-1244.
- (24) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; deLeeuw, D. M. *Nature* **1999**, 686-687.
- (25) Miller, L. L.; Mann, K. R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423.
- (26) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1594-1597.
- (27) Hong, Y.; Miller, L. L. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1999-2003.
- (28) Chiang, C. K.; C. R. Fincher, J.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Diarmid, A. G. M. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- (29) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774-10784.
- (30) Joachim, C.; Launay, J. P.; Woitellier, S. *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 131-141.
- (31) Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 109-114.
- (32) Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Baughman, R. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1506-1507.
- (33) Shacklette, L. W.; Echardt, H.; Chance, R. R.; Miller, G. G.; Ivory, D. M.; Baughman, R. H. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4098-4102.
- (34) Froyer, G.; Pelous, Y.; Maurice, F.; Petit, M. A.; Digua, A.; Fauvarque, J. F. *Synth. Met.* **1987**, *21*, 241-247.
- (35) Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Baughman, R. H. *Synth. Met.* **1979**, 307-320.
- (36) Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
- (37) Pelous, Y.; Froyer, G.; Hérold, C.; Lefrant, S. *Synth. Met.* **1989**, *29*, E17-E22.

- (38) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2836-2838.
- (39) Armour, M.; Davies, A. G.; Upadhyay, J.; Wasserman, A. *J. Polym. Sci. Part A1* **1967**, *5*, 1527-1538.
- (40) Kaneto, K.; Kohno, Y.; Yoshino, K.; Inuishi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 382-383.
- (41) McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93-116.
- (42) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
- (43) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635-636.
- (44) Rentsch, S.; Chosrovian, H.; Grebner, D. *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 4740-4746.
- (45) ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887-5889.
- (46) Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459-1469.
- (47) Roncali, J.; Garnier, F.; Lemaire, M.; Garreau, R. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 323-325.
- (48) Kanazawa, K. K.; Dia, A. F.; Geiss, R. H.; Gill, W. D.; Kwak, J. F.; Logan, J. A.; Rabolt, J. F.; Street, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 854-855.
- (49) Bongini, A.; Barabarella, G.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Soavi, F. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 13-14.
- (50) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
- (51) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70-72.
- (52) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4910-4911.
- (53) McCullough, R. D.; Williams, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11608-11609.
- (54) Naudin, E.; Mehdi, N. E.; Soucy, C.; Breau, L.; Béranger, D. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 634-642.
- (55) Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Torreilles, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 129-1258.
- (56) Bäuerle, P.; Pfau, F.; Schlupp, H.; Würthner, F.; Gaudl, K.-U.; Caro, M. B.; Fischer, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 489-494.
- (57) McCullough, R. D.; Loewe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904-912.

- (58) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250-253.
- (59) Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088.
- (60) Nakayama, J.; Ting, Y.; Sugihara, Y.; Ishii, A. *Heterocycles* **1997**, *44*, 75-81.
- (61) Hotta, S. *Synth. Met.* **1987**, 103-113.
- (62) Faïd, K.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 962-963.
- (63) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9155-9159.
- (64) Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376-1387.
- (65) Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4722-4729.
- (66) Fu, Y.; Cheng, H.; Elsenbaumer, R. L. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1720-1724.
- (67) Blohm, M. L.; Pickett, J. E.; van Dort, P. C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2704-2710.
- (68) Onoda, M.; Morita, S.; Iwasa, T.; Nakayama, H.; Yoshino, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8584-8591.
- (69) Koßmehl, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 417-426.
- (70) Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R.; Bolognesi, A.; Destri, S.; Catellani, M.; Mascherpa, M.; Zhuo, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 364-365.
- (71) van Dort, P. C.; Pickett, J. E.; Blohm, M. L. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 2305-2308.
- (72) Tokito, S.; Momii, T.; Murata, H.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Polymer* **1990**, *31*, 1137-1141.
- (73) Toyoshima, R.; Akagi, K.; Shirakawa, H. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 431-432.
- (74) Wit, M. D.; Vanneste, E.; Blockhuys, F.; Geise, H. J. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1303-1304.
- (75) Jen, K.-Y.; Eckhardt, H.; Jow, T. R.; Shacklette, L. W.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 215-217.
- (76) Jen, K.-Y.; Maxfield, M.; Shacklette, L. W.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 309-311.
- (77) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147-156.
- (78) Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2809-2811.
- (79) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382-3394.
- (80) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 599-600.

- (81) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandalousi, E. H.; Frère, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2249-2250.
- (82) Blanchard, P.; Brisset, H.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401-2408.
- (83) Brisset, H.; Blanchard, P.; Illien, B.; Riou, A.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1997**, 569-570.
- (84) Nespurek, S. *Synth. Met.* **1993**, *61*, 55-60.
- (85) Nespurek, S. In *Photoactive Organic Materials*; Kajzar, F., Ed.; Kluwer Academic Publishers, 1996.
- (86) Lee, C. H.; Yu, G.; Moses, D.; Pakbaz, K.; Zhang, C.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15425-15433.
- (87) Mattousi, H.; Rubner, M. F.; Zhou, F.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Chiang, L. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1540-1542.
- (88) Dutta, A. K.; Pal, A. J.; Misra, T. N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3576-3580.
- (89) Mühlbacher, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Kotov, B. V.; Berendyaev, V. I.; Romyantsev, B. M.; Hummelen, J. C. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1609-1610.
- (90) Frolov, S. V.; Wei, X.; Gellerman, W.; Vardeny, Z. V.; Ehrenfreund, E. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 125-131.
- (91) Hertel, D.; Schweitzer, B.; Bäessler, H.; Tillman, H.; Hörhold, H. H. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 179-190.
- (92) Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Barth, S.; Bäessler, H. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8207-8214.
- (93) Wohlgennant, M.; Graupner, W.; Leising, G.; Vardeny, Z. V. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5321-5330.
- (94) Lanzani, G.; Cerullo, G.; Stagira, S.; Silvestri, S. D.; Garnier, F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6474-6480.
- (95) Horowitz, G.; Kouki, F.; Valat, P. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10651-10656.
- (96) Cha, Y.-H.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 159-163.
- (97) Kraabel, B.; Klimov, V. I.; Kohlman, R.; Xu, S.; Wang, H.-L.; McBranch, D. W. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8501-8515.

- (98) Frankevich, E.; Ishii, H.; Hamanaka, Y.; Yokoyama, T.; Fujii, A.; Li, S.; Yoshino, K.; Nakamura, A.; Seki, K. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 495-498.
- (99) Misurkin, I. A.; Titov, S. V.; Trakhtenberg, L. I.; Bondarenko, V. E.; Zhuravleva, T. S.; Ivanova, O. P. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 449-450.
- (100) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 703-704.
- (101) Chan, W. K.; Gong, X.; Ng, W. Y. .
Appl. Phys. Lett. **1997**, *71*, 2919-2921.
- (102) Godlewski, J.; Jarosz, G.; Signerski, R. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *175-176*, 344-350.
- (103) Lüer, L.; Ehelhaaf, H.-J.; Oelkrug, D. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 621-622.
- (104) Hoofman, R. J. O.; Gelinck, G. H.; Siebbeles, L. D. A.; deHaas, M. P.; Warman, J. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9289-9297.
- (105) Ochse, A.; Kettner, A.; Kopitzke, J.; Wendorff, J. H.; Bäessler, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1757-1760.
- (106) Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1439-1442.
- (107) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
- (108) Yamaguchi, T.; Inagawa, T.; Nakazumi, H.; Irie, S.; Irie, M. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 869-871.
- (109) Saika, T.; Irie, M.; Shimidzu, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2123-2124.
- (110) Endtner, J. M.; Effenberger, F.; Hartschuh, A.; Port, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3037-3046.
- (111) Nakashima, N.; Nakanishi, T.; Nakatani, A.; Deguchi, Y.; Murakami, H.; Sagara, T.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1997**, 591-592.
- (112) Tian, H.; Tu, H.-Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1597-1599.
- (113) Yassar, A. E.; Moustrou, C.; Youssoufi, H. K.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Garnier, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 471-472.
- (114) Moustrou, C.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Dubest, R.; Garnier, F. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1887-1893.
- (115) Kawai, T.; Koshido, T.; Nakazano, M.; Yoshino, K. *Chem. Lett.* **1993**, 397-700.
- (116) Koshido, T.; Kadai, T.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **1995**, *73*, 257-260.
- (117) Chen, S. A.; Liao, C. S. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 69-70.

- (118) Mochizuki, H.; Nabeshima, Y.; Kitsunai, T.; Kanazawa, A.; Shiono, Y.; Ikeda, T.; Hiyama, T.; Maruyama, T.; Yamamoto, T.; Koide, N. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2215-2219.
- (119) Kawai, T.; Kunitake, T.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, 905-906.
- (120) Stellacci, F.; Bertarelli, C.; Toscano, F.; Gallazzi, M. C.; Zotti, G.; Zerbi, G. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 292-295.
- (121) Marsella, M. J.; Wang, Z.-Q.; Mitchell, R. H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2979-2982.

CHAPITRE II

SYNTHESE DES MOLECULES CIBLES

ET DU POLYMERE

Afin d'évaluer les potentialités du système proposé, nous avons synthétisé des molécules modèles constituées d'une unité photochrome reliée à deux chaînes conductrices de longueur définie.

Le choix des chaînes conductrices s'est porté sur des oligomères de la famille des polythiénylènevinylènes (PTV) car comme décrit dans le premier chapitre, ils possèdent de nombreux avantages par rapport aux PT :

- La bande interdite des PTV est inférieure à celle des PT
- La substitution des PTV n'induit pas de distorsion structurale grâce à la présence des espaceurs vinylènes
- Les PTV sont relativement stables vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau
- Le spectre d'absorption des PTV répond aux exigences du système proposé

Après un examen des méthodes couramment employées pour synthétiser les PTV et la description de celle utilisée au Laboratoire, nous détaillerons le couplage des unités thiénylènevinylène avec l'unité chromophorique.

II.1. SYNTHÈSE DES OLIGOMÈRES DE THIENYLENEVINYLENE

II.1.1. Etude bibliographique

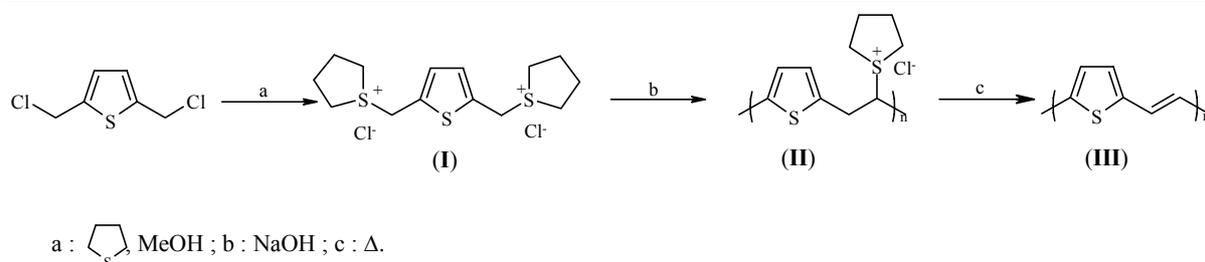
Deux approches, méthodes directes ou indirectes, peuvent être appliquées à la synthèse de polymères conjugués tels que les PTV.

II.1.1.a. Méthodes indirectes

Les méthodes indirectes reposent sur la synthèse de précurseurs polymériques non conjugués, qui par traitement thermique ou chimique conduisent à des films de polymères conjugués. Ces méthodes seront privilégiées dans les cas de PTV non substitués, en raison de la grande insolubilité des substances obtenues.

En 1987, Elsenbaumer *et coll.*¹ ont décrit la synthèse de PTV ayant une masse moléculaire élevée (schéma II.1).

Schéma II.1 : Synthèse de PTV par la voie du précurseur hydrosoluble



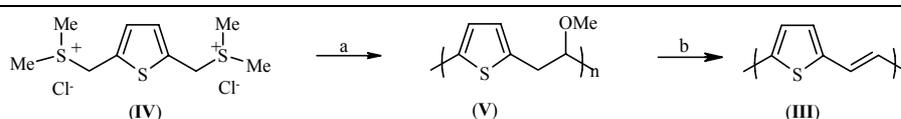
Du chlorure de 2,5-bis(tétrahydrothiophénium méthyle)thiophène (I) en solution dans l'eau est ajouté à 0°C sous argon à un équivalent de soude. En quelques secondes, il se forme une solution visqueuse du polyélectrolyte (II). Après déposition, un film du polyélectrolyte est chauffé à 60°C sous pression réduite puis est soumis à un traitement thermique à 150°C pour conduire au PTV (III). Le film obtenu est brillant et de couleur dorée.

Cette réaction s'effectue par élimination de tétrahydrothiophène et de chlorure d'hydrogène du polyélectrolyte (II) à des températures relativement basses.

En faisant varier les conditions thermiques, on peut modifier la densité du polymère obtenu. Ainsi, un chauffage rapide du pré-polymère conduit à des films de PTV de faible densité, tandis qu'un chauffage modéré suivi d'une augmentation lente de la température donne des films plus denses aux reflets dorés.

Différentes équipes de recherche²⁻⁸ ont développé par la suite une voie de synthèse en modifiant la nature des groupes partants, les sels de sulfonium étant substitués par des fonctions méthoxyles. Le précurseur présente l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques et d'être stable à l'air en-dessous de 100°C.

Schéma II.2 : Synthèse de PTV par la voie du précurseur méthoxylé



a : Me_4NOH , H_2O : $MeOH$ (1 : 2), $-20^\circ C$, 6h ; b : $250^\circ C$, 5h.

Dans le cas des PTV, Saito *et coll.*³ n'ont pu isoler le polymère portant les fonctions sulfonium. Le polymère (V) est préparé à partir de (IV) en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium dans un mélange eau : méthanol (1 : 2). La présence d'eau conduit à la formation de défauts dans le polymère (V). Il contient environ 10% de fonctions hydroxyle caractérisables en IR. De plus, la conversion totale n'est pas atteinte. Les spectres IR des films ainsi obtenus mettent en évidence la présence de groupes méthoxyle résiduels. Preuve supplémentaire, les bandes d'absorption visible qui reflètent l'extension de la conjugaison sont situées à des longueurs d'ondes plus courtes de 20 à 50 nm que pour les films de PTV préparés par la méthode d'Elsenbaumer *et coll.*

Ni l'élévation de la température ni l'augmentation de la durée du traitement thermique n'ont d'influence sur le taux de conversion. Cependant Saito *et coll.* ont constaté que l'utilisation d'un catalyseur acide conduisait à une amélioration très nette de la réaction d'élimination.

En 1998, Geise *et coll.*⁷ ont testé les effets de différentes techniques de polymérisation et ont ainsi étudié les relations structure / conductivité des polymères obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.1. L'échantillon 1 a été polymérisé par chauffage progressif ($10^\circ C$ par minute) jusqu'à $100^\circ C$ et cette température a été maintenue pendant 15 min. Les

échantillons 2 et 3 ont subi le même traitement thermique : chauffage à 130°C pendant 30 minutes, la seule différence entre les deux composés étant l'épaisseur du film.

Tableau II.1 : Caractéristiques des échantillons synthétisés par Geise

M_n et M_w sont les masses moléculaires moyennes en nombre et en masse ; I_p l'indice de polydispersité.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Masses Molaires			
Mn	26 000	53 000	62 000
Mw	192 000	164 000	151 000
I_p	7,6	3,1	2,5
Epaisseur du film (nm)	70	150	325
Conductivité après dopage (S/cm)	49	3,3	3,1

Les auteurs ont constaté que la conductivité dépendait de la longueur de conjugaison et non de la distribution de la masse molaire.

L'un des inconvénients majeurs de la synthèse de PTV par voie indirecte est l'élimination incomplète des volatils ; de plus, comme il n'y a pas de contrôle sur la régiosélectivité, les PTV monosubstitués peuvent présenter un fort pourcentage de défauts de couplage. Il est donc préférable d'utiliser dans ce cas des méthodes directes de synthèse.

II.1.1.b. Méthodes directes

Dans le cas des méthodes directes, le polymère conjugué est formé en une étape par polymérisation du monomère adéquat. Afin d'obtenir des oligomères de taille définie, la synthèse se déroulera par étapes successives.

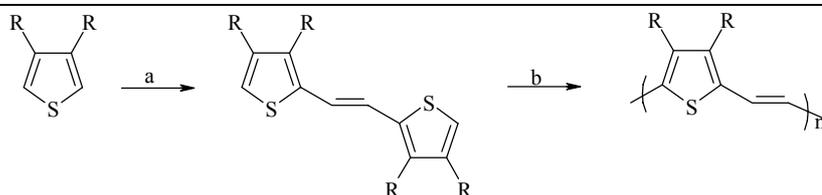
Cette méthode de synthèse s'applique aussi bien aux PTV mono- ou disubstitués, qu'aux oligomères courts non substitués.

Deux monomères sont généralement utilisés : le thiophène ou le 2-thiophènescarboxaldéhyde.

Couplage organomagnésien - Couplage de Kumada

Des oligomères ou des polymères de thiénylvinylène (TV) peuvent être obtenus par une réaction de couplage de Grignard catalysée par le nickel. J.-P. Monthéard et J.-C. Dubois⁹ ont développé cette méthode pour la synthèse du 1,2-bis(2-thiényl)éthène. Par la suite, d'autres équipes¹⁰⁻¹⁶ ont repris cette voie pour la synthèse de PTV mono- ou disubstitués. Geise *et coll.*¹⁷ ont étudié la dilithiation du composé **2** en mesurant la quantité de butane gazeux dégagé. Ils ont observé que 2 équivalents de butyllithium étaient insuffisants et qu'il ne fallait pas moins de 7 équivalents de BuLi pour obtenir une dilithiation quantitative.

Schéma II.3 : Synthèse de PTV par couplage organomagnésien

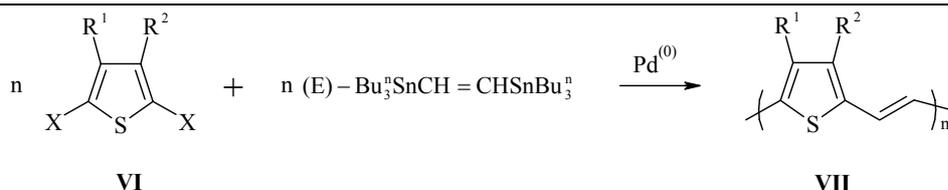


a : 1. n-BuLi, 2. MgBr₂, 3. t-CICH=CHCl, 0,002 éq. NiCl₂dppp
 b : 1. n-BuLi, 2. MgBr₂, 3. t-CICH=CHCl, 0,01 éq. NiCl₂dppp

Couplages catalysés par le palladium

Galarini *et coll.*^{18,19} ont étendu la réaction de Stille à la synthèse des PTV par réaction du 2,5-dihalogénothiophène **VI** avec le *E*-1,2-bis(tributylstannyl)éthylène. L'espèce catalytique active Pd(0) est formée *in situ* à partir de (η³-C₄H₇PdOAc)₂ et du ligand phosphoré adéquat, soit le 1,1'-bis(diphénylphosphino)-ferrocène (DPPF) (schéma II.4).

Schéma II.4 : Synthèse de PTV par extension de la voie de Stille



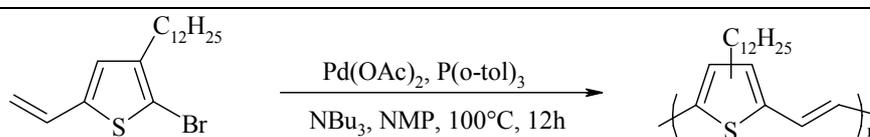
VIa : R¹ = R² = H ; X = Br
VIb : R¹ = n-décyle ; R² = H ; X = I
VIc : R¹ = R² = n-butyle ; X = I

VIIa : R¹ = R² = H
VIIb : R¹ = n-décyle ; R² = H
VIIc : R¹ = R² = n-butyle

Dans le cas du monomère monosubstitué **VIIb**, le PTV obtenu est régioaléatoire. Le spectre RMN révèle l'existence de trois types de couplage : tête-tête, tête-queue ou queue-tête et queue-queue dans des proportions 1:2:1.

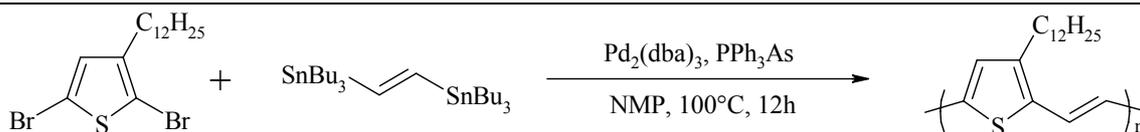
Pour éliminer la formation de produits non désirés et ainsi optimiser les propriétés électroniques du PTV liées à la régularité du polymère, Mc Cullough *et coll.*²⁰ ont effectué une polymérisation de Heck sur le 2-bromo-3-dodécyl-5-vinylthiophène (schéma II.5) mais ils n'ont pas atteint l'objectif escompté. En plus des défauts précédemment cités, ils ont observé la présence de couplages de type α interchaînes, inhérents à la réaction de Heck.

Schéma II.5 : Synthèse de PTV par la voie de Heck



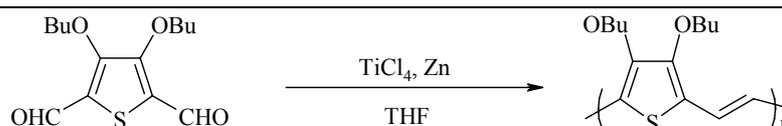
En revanche, de meilleurs résultats ont été obtenus par polymérisation de Stille du 2,5-dibromo-3-dodécylthiophène en présence de *E*-1,2-bis(tributylstannyl)éthylène et de Pd(0) dans la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), le PTV obtenu est régiorégulier à plus de 90% (schéma II.6).

Schéma II.6 : Synthèse de PTV par la voie de Stille



Couplage de McMurry

Schéma II.7 : Synthèse de PTV par la voie de McMurry

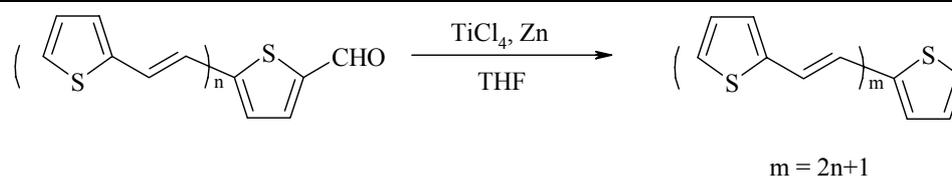


De nombreuses équipes ont utilisé le couplage de McMurry pour synthétiser des oligomères²¹⁻²³ ou des polymères de PTV²⁴ (schéma II.7).

Cette réaction conduite en présence de tétrachlorure de titane(IV), de zinc métallique et du monomère formylé ou diformylé, dans le THF, conduit à un mélange d'isomère *E* et *Z*, *E* étant le composé majoritaire (schéma II.8). Les stéréoisomères peuvent être séparés par recristallisation dans le cas d'oligomères courts non substitués ou par purification sur colonne de chromatographie ouverte dans le cas d'oligomères substitués.

Par cette méthode, seuls des oligomères de rang pair peuvent être obtenus.

Schéma II.8 : Synthèse d'oligomères de TV par la voie de McMurry

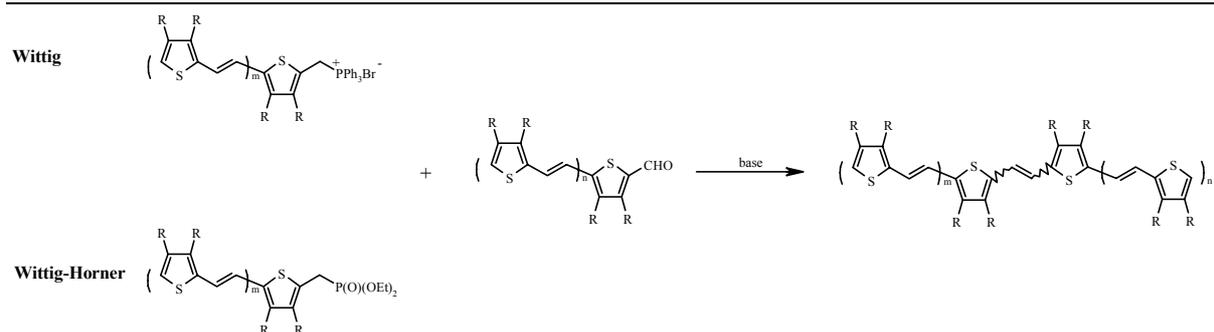


Cette méthode réalisée avec de bons rendements offre l'avantage par rapport au couplage de Stille, vu précédemment, d'obtenir des oligomères monoformylés régioréguliers. L'inconvénient majeur rencontré par l'équipe de Roncali est qu'il est impossible d'obtenir l'oligomère de rang 4 ($n = 3$) monoformylé. Pour poursuivre l'extension de la conjugaison, il est donc préférable d'utiliser d'autres voies telles que le couplage de Wittig-Horner.

Couplage de Wittig ou Wittig-Horner

Les couplages de Wittig ou Wittig-Horner ont l'avantage par rapport au couplage de McMurry de conduire à des oligomères de rang pair ou impair et d'obtenir une meilleure stéréosélectivité (Wittig-Horner). En revanche, le nombre d'étapes est supérieur car il est nécessaire d'obtenir le sel de phosphonium (Wittig) ou le phosphonate (Wittig-Horner) désiré. C'est Kossmehl en 1970 qui, le premier, a publié la synthèse de TV, jusqu'à l'heptamère par une succession de formylations et de réactions de Wittig²⁵. Nakayama, Roncali *et coll.*^{22,26,27} ont préféré la réaction de Wittig-Horner pour pallier les inconvénients liés à la voie McMurry, et Geise a ainsi pu synthétiser des oligomères hétéroarylénevinylènes²⁸.

Schéma II.9 : Synthèse d'oligomères de TV par les voies de Wittig et Wittig-Horner



Dans le cas des PTV mono- ou disubstitués, les deux approches peuvent être envisagées. Pour les PTV monosubstitués, les voies directes qui permettent d'obtenir des polymères régioréguliers seront privilégiées.

II.2.1 Synthèse des oligomères utilisée au Laboratoire

En raison de l'insolubilité des PTV dès l'oligomère de rang 4, nous avons choisi de disubstituer le thiophène en position β par des groupements hexyles puis par des groupes propyloxyles pour en augmenter la solubilité dans les solvants organiques. Il sera ainsi possible de comparer les effets de ces groupes électrodonneurs sur les systèmes que nous avons préparés.

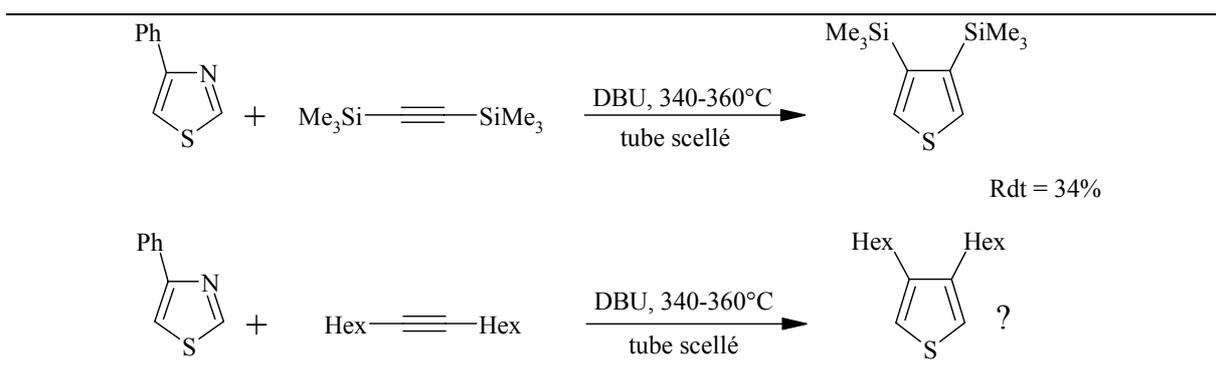
II.2.1.a. Synthèse des monomères

Synthèse du 3,4-dihexylthiophène

Le 3,4-dihexylthiophène est généralement synthétisé en une étape à partir du 3,4-dibromothiophène, mais devant le coût du composé de départ nous avons dû nous diriger vers une autre voie de synthèse.

La première voie que nous avons suivie s'appuyait sur les travaux de Wong *et coll.*^{29,30} qui a décrit la synthèse d'un thiophène substitué en position 3 et 4 par des groupes triméthylsilyle à partir du 4-phénylthiazole (schéma II.10).

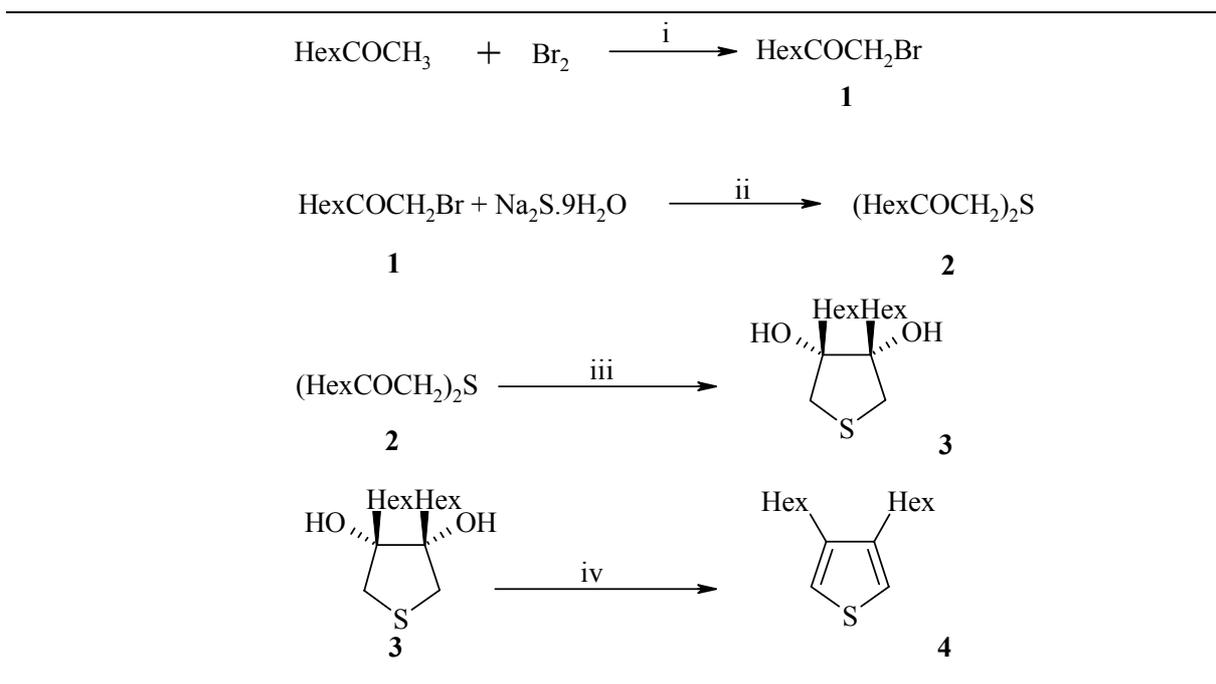
Schéma II.10 : Synthèse de Wong d'un thiophène 3,4-disubstitué



Après quelques essais infructueux, nous avons développé une synthèse en quatre étapes à partir de la 2-octanone (schéma II.11).

Schéma II.11 : Synthèse du 3,4-dihexylthiophène

Conditions expérimentales : i) urée, DMF. ii) Me₂CO, EtOH, H₂O, 20%. iii) Zn, TiCl₄, THF, -18 à -10°C, 80%. iv) APTS, C₆H₆, 80%.



La 2-octanone est bromée sélectivement sur le groupe méthyle en présence de dibrome et d'urée dans le DMF. En accord avec les travaux de Zavyalov³¹ la quantité d'urée mise en jeu semble jouer un rôle déterminant sur la régiosélectivité de la bromation.

La 3-thiopentane-1,5-dione **2** est obtenue par réaction de la 1-bromo-2-octanone en présence de sulfure de sodium suivant le mode opératoire donné par Nakayama *et coll.*³².

Nous avons obtenu des rendements très variables pour cette étape. Il semble que la température et le temps de réaction soient des facteurs déterminants. Les différents essais que nous avons effectués indiquent que la température doit être maintenue à 0°C et le temps de réaction le plus court possible. On peut suivre visuellement l'évolution de la réaction car le produit désiré précipite dans le milieu réactionnel.

Suivant une réaction de type McMurry stoppée à l'étape intermédiaire en maintenant la température aux alentours de -10°C, on obtient le *cis*-diol **3** avec un rendement compris entre 60 et 80%. La stéréochimie du diol est déterminée par la géométrie de l'état de transition où le titane (0) ou (II) est coordonné aux deux atomes d'oxygène³³⁻³⁵.

Après une double déhydroxylation dans le benzène en présence d'acide (APTS), on obtient le 3,4-dihexylthiophène **4** avec un rendement global d'environ 10%. Le rendement est faible mais les composés utilisés sont peu coûteux.

Synthèse du 3,4-dipropyloxythiophène

A partir de malonate de diéthyle **5** et du thiolane **6**, on obtient le thiophène tétrasubstitué **7** portant des groupes hydroxyle sur les positions β et des fonctions esters sur les positions α . Après une réaction de Williamson réalisée en présence de n-bromopropane et de carbonate de sodium dans le DMF puis hydrolyse des fonctions ester en fonctions acide carboxylique, la molécule **9** est décarboxylée par chauffage à 240°C en présence d'une quantité catalytique d'oxyde de cuivre (II). Après distillation sous pression réduite, on obtient le 3,4-dipropyloxythiophène **10** sous forme d'aiguilles blanches. Les produits intermédiaires de cette synthèse ne nécessitent aucune purification particulière et la synthèse peut être réalisée à l'échelle de la mole.

II.2.2.b. Synthèse des oligomères

Les oligomères ont été synthétisés par une succession de formylations de type Vilsmeier-Haack et de couplages de McMurry (schéma II.13).

Schéma II.12 : Synthèse du 3,4-dipropyloxythiophène (10)

Conditions expérimentales : i) EtOH, toluène, Δ , 69%. ii) Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$, Me_2CO , 92%. iii) EtONa, EtOH, 70%. iv) *n*-PrBr, K_2CO_3 , DMF, 74%. v) NaOH_{aq} , EtOH, 95%. vi) Cu_2O , Δ , 81%.

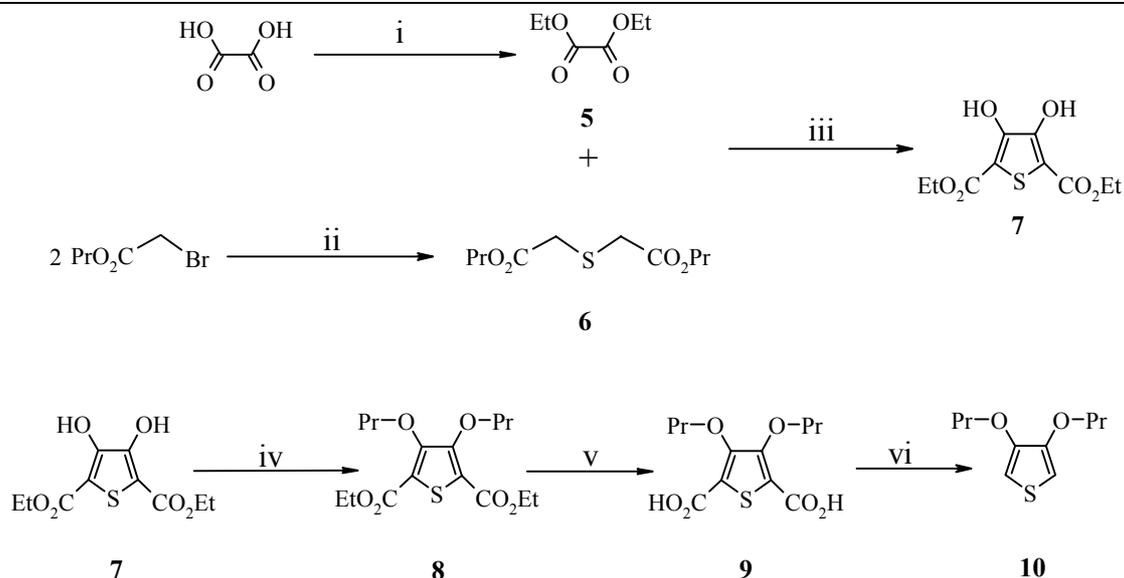
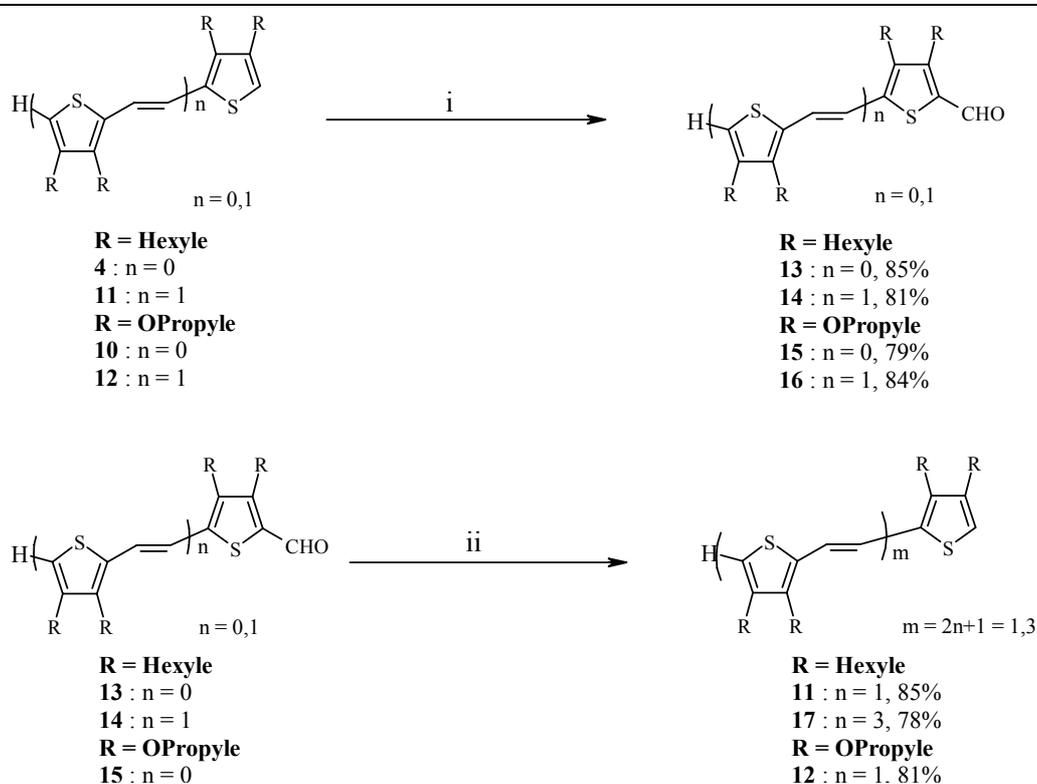


Schéma II.13 : Synthèse des oligomères de TV suivie au Laboratoire

Conditions expérimentales : i) POCl_3 , DMF, DCE. ii) TiCl_4 , Zn, THF.



Cette méthode présente les avantages suivants :

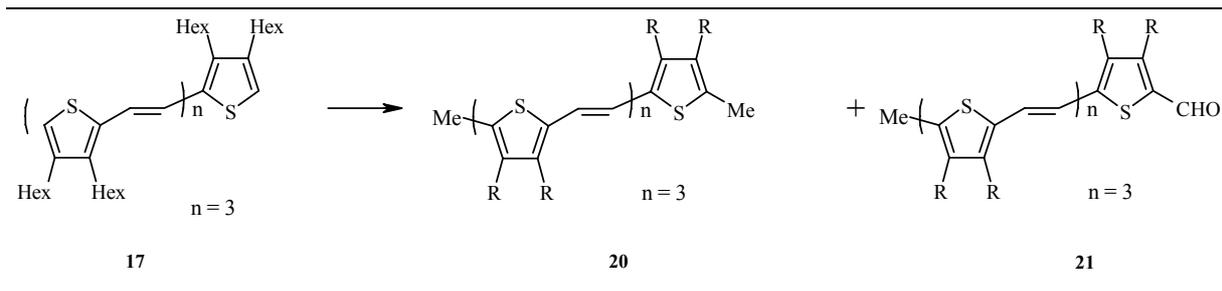
- Contrôle de la taille des oligomères.
- Contrôle de la stéréochimie des oligomères.
- Les oligomères formylés seront utilisés lors de la synthèse des molécules modèles.

Le N,N-diméthylformamide (DMF) est couramment utilisé lors de la formylation, mais nous avons obtenu de meilleurs rendements en le remplaçant par le 1,2-dichloroéthane (DCE). De plus, le DCE rend l'extraction du produit plus aisée en raison de sa non-miscibilité avec les phases aqueuses.

Nous avons appliqué les mêmes modes opératoires que Roncali *et coll.* pour réaliser les couplages de McMurry. Comme eux nous n'avons pu obtenir sélectivement l'oligomère de rang 4 ($n=3$) monoformylé. La réaction conduit à un mélange de trois produits : le composé de départ, les oligomères mono- et diformylés (**18** et **19** respectivement) qui s'avèrent très difficiles à séparer. Pour pallier cette difficulté et obtenir un oligomère de rang 4 monoformylé, nous avons, avant formylation, méthylé l'une des positions α après lithiation et traitement à l'iodure de méthyle (schéma II.14). La séparation du tétramère diméthylé **20** et de l'oligomère **21** est relativement facile à réaliser par purification sur colonne ouverte de silice.

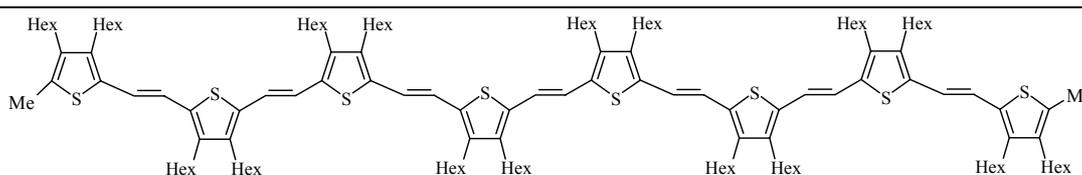
Schéma II.14 : Monoformylation du composé **17**

Conditions expérimentales : i) a : *n*-BuLi, THF, -78°C ; b : MeI. ii) DMF, POCl₃, DCE



Par couplage de McMurry de cette molécule, nous avons obtenu l'oligomère **22** de rang 8 et diméthylé en position α (figure II.1).

Figure II.1 : Octamère α,α -diméthylé **22**



II.2. SYNTHÈSE DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES

La caractérisation analytique directe et l'étude physique d'un polymère π -conjugué ayant une masse moléculaire élevée est souvent difficile en raison de la faible solubilité du polymère considéré.

Les défauts structuraux inhérents aux polymères représentent également un obstacle courant pour obtenir des données physiques fiables. L'étude systématique d'oligomères monodisperses, de taille, de conformation et de stéréochimie définies permet très souvent d'obtenir des prédictions sur les propriétés chimiques et physiques éventuelles du polymère analogue. C'est pourquoi nous avons choisi de synthétiser et d'étudier des molécules modèles constituées d'un chromophore et de deux chaînes TV. La stéréochimie et la longueur des unités TV étant bien définies, l'étude de ces molécules modèles nous permettra de déterminer si le système proposé possède bien des propriétés conductrices modulables par la lumière ; de plus ce sont des nanocomposants potentiels en nanoélectronique

II.2.1. Synthèse linéaire

II.2.1.a. Synthèse de la molécule de référence

Afin de mettre en évidence l'effet du greffage de chaînes conjuguées sur le photochrome : (i) délocalisation de la charge créée par ionisation, (ii) augmentation de la conductivité, nous avons synthétisé une molécule de référence **23**, en une étape, par un échange halogène/lithium sur le 4-bromotoluène, en présence de *n*-butyllithium dans le THF à -78°C , suivi d'un couplage du lithien avec le naphthanoate d'éthyle. Le composé **23**,

chromophore substitué par deux méthyles, est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement voisin de 75% (schéma II.15).

II.2.1.b. Synthèse des molécules cibles

Nous avons synthétisé les premières molécules cibles de façon similaire. La première étape est une réaction de Wittig entre le sel de phosphonium de 4-bromobromure de benzyle **24** et l'oligomère formylé. Cette réaction réalisée avec de bons rendements en présence de *tert*-butanoate de potassium, ou de sodium, dans le THF à température ambiante conduit aux stéréoisomères *E* et *Z*. L'isomère *E* est obtenu sélectivement après isomérisation en présence d'une quantité catalytique de diiode dans le benzène. L'étape suivante consiste en la formation du lithien suivi d'un couplage avec le naphthanoate d'éthyle. Pour éviter toute réaction secondaire lors de la lithiation, nous avons utilisé des oligomères méthylés. Cette dernière réaction n'a pas conduit au produit **32** souhaité dans le cas du substrat **21** ; pour cette raison et compte tenu des faibles rendements 11% et 5% obtenus respectivement pour les molécules **30** et **31**, nous avons dû envisager une nouvelle voie de synthèse.

Les faibles rendements peuvent être en partie attribués à la dégradation des composés lors de la purification sur colonne ouverte de silice.

Schéma II.15 : Synthèse de la molécule de référence **23**

Conditions expérimentales : i) *n*-BuLi, THF, -78°C. ii) *l*-NpCO₂Et, 60%.

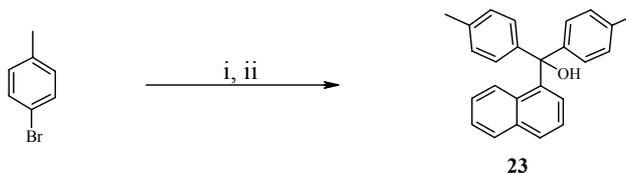
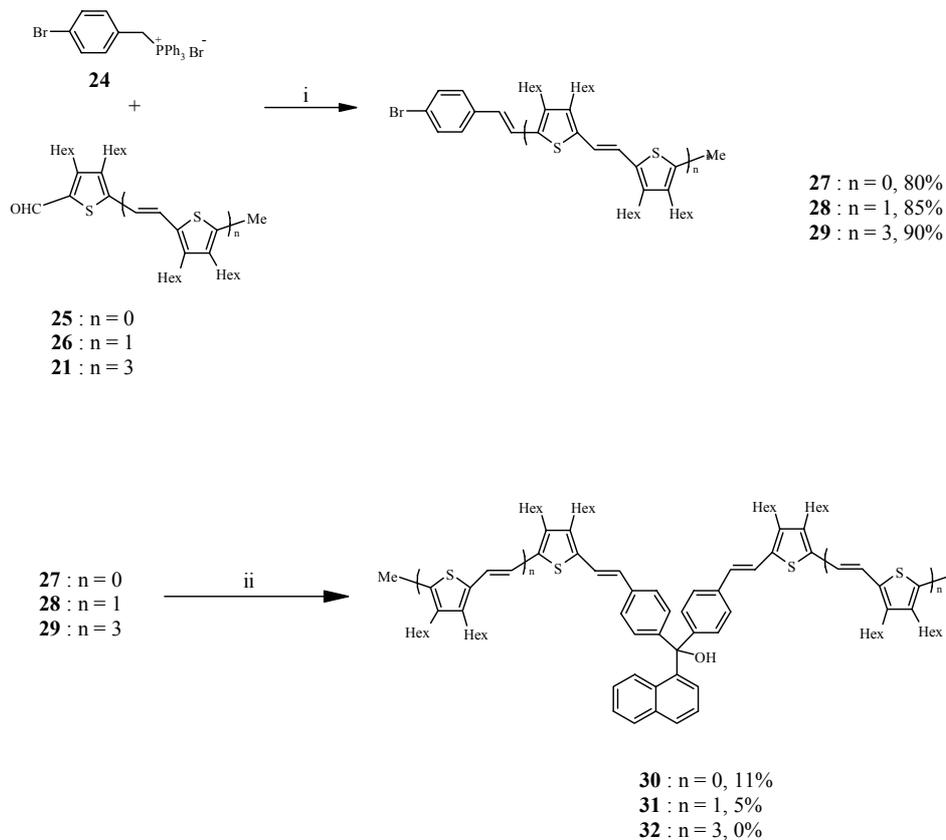


Schéma II.16 : Synthèse linéaire des molécules cibles **30**, **31** et **32**

Conditions expérimentales : i) *t*-BuONa, THF, t.a.. ii) a) *n*-BuLi, THF; b) 1-NpCO₂Et.



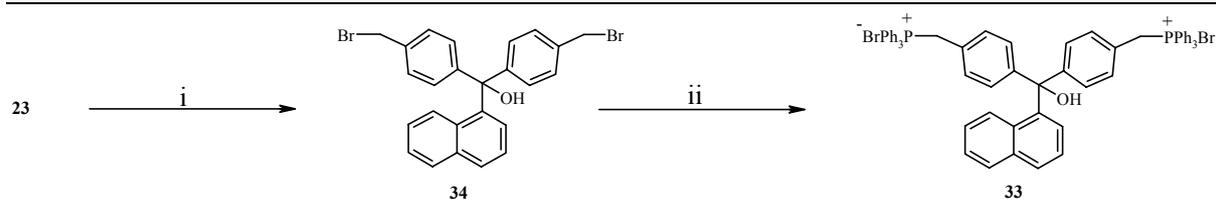
II.2.2. Synthèse convergente des molécules cibles

La synthèse convergente résulte du couplage du bis sel de phosphonium du chromophore avec l'oligomère formylé ou diformylé.

II.2.2.a. Synthèse du bis sel de phosphonium

Schéma II.17 : Synthèse du bis sel de phosphonium du chromophore **33**

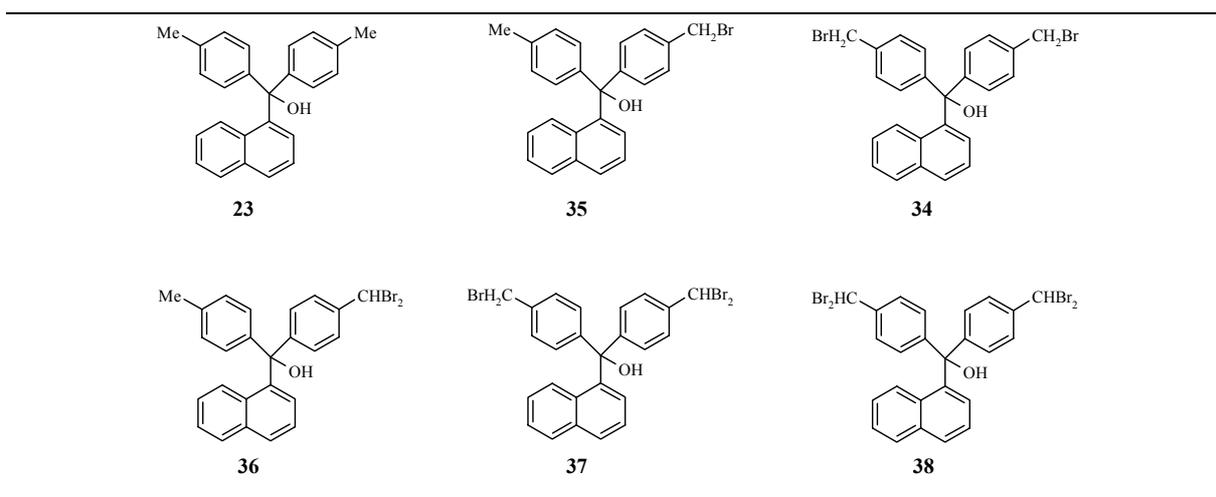
Conditions expérimentales : i) NBS, AIBN, AcOEt, 53%. ii) PPh₃, DMF, 40°C, 80%.



La synthèse du bis sel de phosphonium est effectuée en deux étapes à partir de la molécule de référence **23** dont la synthèse est détaillée dans ce chapitre (cf. II.2.1.a).

La bromation de chaque groupe méthyle est réalisée dans l'acétate d'éthyle en présence de N-bromosuccinimide (NBS) et d'un amorceur, l'azobisdiisobutyronitrile (AIBN). Cette réaction peut conduire à une série de dérivés bromés et du produit de départ représentés dans le tableau ci-dessous.

Figure II.2 : Représentation des produits possibles lors de la réaction de **23** avec NBS



Notre principal souci a été d'éliminer les produits qui comportaient des méthyles non bromés. En effet, nous avons supposé que les produits dibromés sur un même site **37**, **38** pourrait être éliminés à la suite de la synthèse du sel de phosphonium. Par contre, il fallait impérativement exclure les produits portant des méthyles résiduels **23**, **35** et **36**. Dans ce but, nous avons modifié la nature du solvant (acétate d'éthyle, éthanol), la température (50°C, 80°C) et le temps de réaction (entre 3 et 8 heures) ainsi que les quantités de NBS introduites (de 1 à 4 équivalents molaires). Les meilleurs résultats ont été obtenus après deux bromations successives dans les conditions suivantes : **34** (1 éq.), NBS (1 éq.).

Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux blancs.

Le sel de phosphonium **33** est obtenu après réaction de **34** avec la triphénylphosphine, pendant trois jours dans le DMF à 40°C.

II.2.2.b. Synthèse des molécules cibles

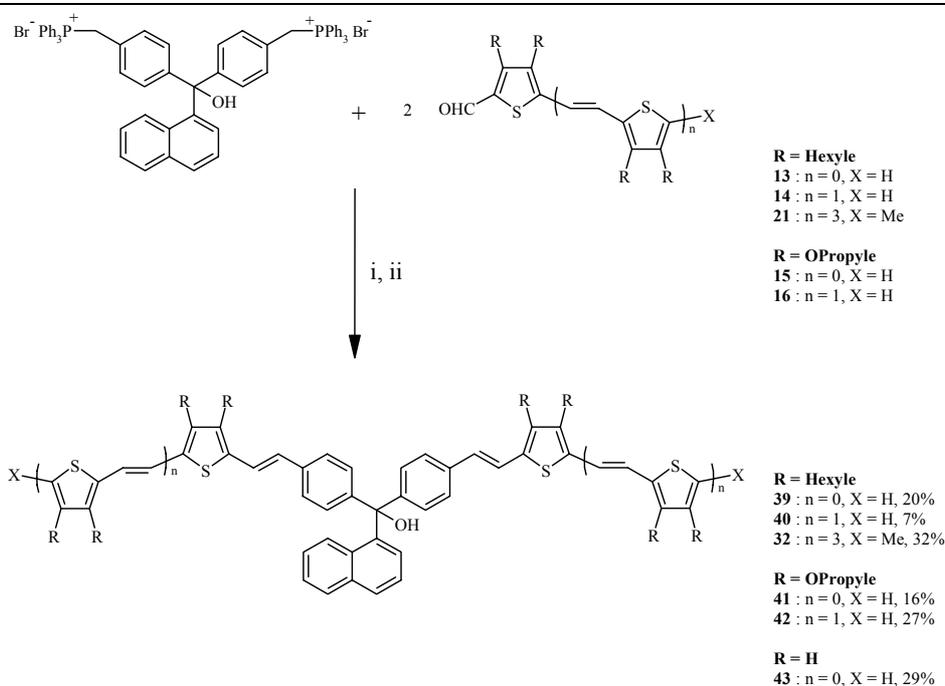
L'étape clé de cette synthèse est une réaction de Wittig entre le bis sel de phosphonium **33**, précédemment décrit, et l'oligomère formylé. La réaction a été conduite dans différentes conditions opératoires dans la cas du 2-thiophèncarboxaldéhyde. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.2 suivant.

Tableau II.2 : Rendements de la réaction de Wittig entre le 2-Thiophèncarboxaldéhyde et le composé **33** en fonction de la base utilisée

Base	Solvant	Temps de réaction (heures)	Rendement (%)
tBuOK	THF	16	55
tBuONa	THF	16	60
EtOLi	THF	24	40

Schéma II.18 : Synthèse convergente des molécules cibles

Conditions expérimentales : i) *t*-BuONa, THF, t.a.. ii) I₂, benzène.



Les meilleurs rendements ont été obtenus en utilisant le *tert*-butylate de sodium comme base et le THF comme solvant. Quel que soit l'oligomère considéré, les mêmes

conditions opératoires (nature de la base et du solvant) ont été reproduites, les temps de réaction sont variables et ont été déterminés par un suivi CCM de l'avancement de la réaction. Comme dans le cas de la synthèse linéaire, nous avons observé la formation de liaisons *E* et *Z*, l'isomère *E,E* souhaité est obtenu après isomérisation par le diiode. Nous avons également observé la dégradation des produits sur la silice.

II.2.2.c. Synthèse du polymère

Sur le même schéma, nous avons synthétisé un polymère résultant du couplage de Wittig du tétramère diformylé **19** et du bis sel de phosphonium du chromophore **33**.

Schéma II.19 : Synthèse de l'oligomère

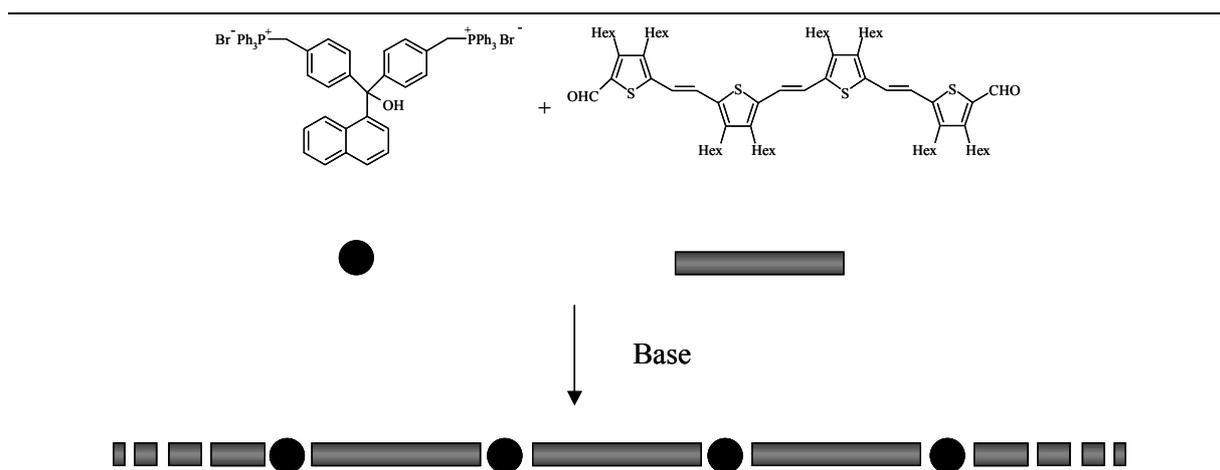
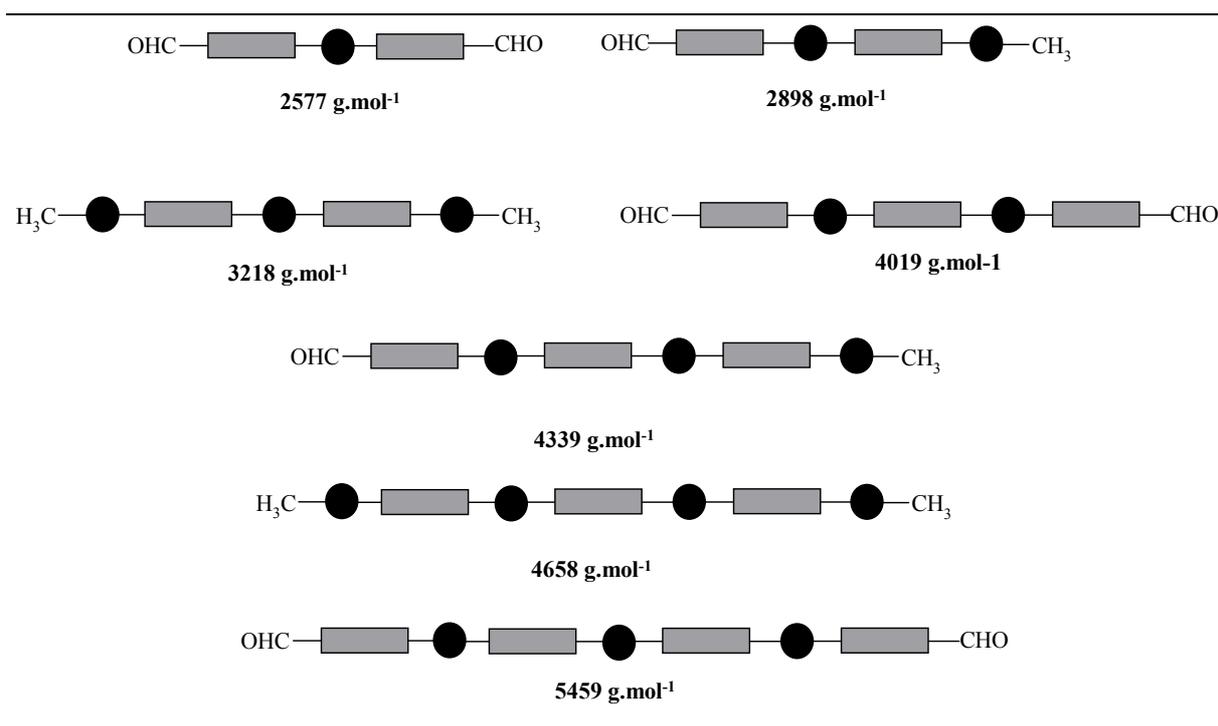


Figure II.3 : Représentation schématique des différents pics observés par Maldi-Tof



L'oligomère (**Pol1**) obtenu est très soluble dans les solvants organiques tels que l'éther diéthylique, le dichlorométhane, le THF et l'hexane. Il a été caractérisé par RMN du proton, GPC et spectrométrie de masse Maldi-tof. L'analyse GPC indique une masse molaire en masse de 4150 g.mol^{-1} et un indice de polydispersité égal à 1,41. Les principaux pics observés par spectrométrie de masse sont schématisés dans la figure II.3 :

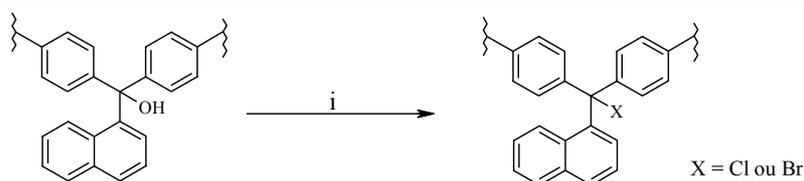
II.3. MODULATION DE L'UNITE PHOTOREACTIVE

Les diphenylcarbinols s'ionisent très rapidement en présence d'acide, en revanche, sous l'action unique de la lumière, cette réaction est très lente et nécessite plusieurs jours. Afin d'observer les propriétés de photoionisation des molécules modèles, nous avons substitué le groupement hydroxyle par deux groupements photolabiles: un halogène (chlore ou brome) ou un groupe triflate.

II.3.1. Synthèse des molécules halogénées

Schéma II.20 : Synthèse des dérivés halogénés des molécules cibles

Conditions expérimentales : i) CH_3COCl ou CH_3COBr , benzène, Δ .



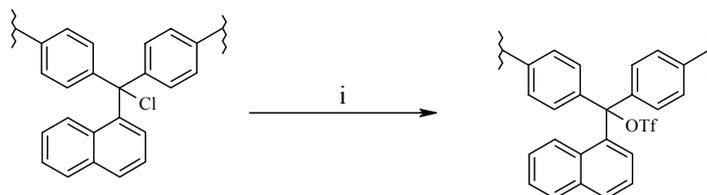
La synthèse des molécules halogénées est réalisée dans le benzène au reflux en présence de chlorure d'acétyle (ou de bromure d'acétyle). Après concentration du milieu réactionnel sous pression réduite puis sous vide plus poussé, on obtient le produit halogéné avec un rendement quantitatif.

II.3.2. Synthèse des molécules triflate

Le produit désiré est obtenu après addition de triflate d'argent à une solution de la molécule chlorée dans l'acétonitrile. La réaction est très rapide et est caractérisée par un changement de couleur du milieu réactionnel.

Schéma II.21 : Synthèse des dérivés trifliques des molécules cibles

Conditions expérimentales : i) $AgTf$, acétonitrile, t.a., quantitatif.



II.4. CONCLUSION

Nous avons synthétisé une série de molécules nouvelles combinant un chromophore et des unités thiénylènevinylène π -conjuguées.

Grâce à la modulation du groupe partant, nous pourrions étudier, par des analyses spectroscopiques, l'influence de la présence d'acide si $X = OH$ ou de lumière si $X = Cl$ ou CF_3SO_3H sur ces systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Jen, K.-Y.; Maxfield, M.; Shacklette, L. W.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 309-311.
- (2) Murase, I.; Ohnishi, T.; Noguchi, T.; Hirooka, M. *Pol. Commun.* **1987**, 28, 229-231.
- (3) Tokito, S.; Momii, T.; Murata, H.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Polymer* **1990**, 31, 1137-1141.
- (4) Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 32-33.
- (5) Kim, D. Y.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Synth. Met.* **1995**, 69, 497-498.
- (6) Wit, M. D.; Vanneste, E.; Blockhuys, F.; Geise, H. J. *Synth. Met.* **1997**, 85, 1303-1304.
- (7) Wit, M. D.; Vanneste, E.; Geise, H. J.; Nagels, L. J. *Sensors Actuators B* **1998**, 50, 164-172.
- (8) Mertens, R.; Nagels, P.; Callaerts, R. *Synth. Met.* **1997**, 84, 977-978.
- (9) Monthéard, J.-P.; Dubois, J.-C. *J. Heterocyclic Chem.* **1985**, 22, 719-720.
- (10) Fu, Y.; Cheng, H.; Elsenbaumer, R. L. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1720-1724.
- (11) Jen, K.-Y.; Eckhardt, H.; Jow, T. R.; Shacklette, L. W.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 215-217.
- (12) van Dort, P. C.; Pickett, J. E.; Blohm, M. L. *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2305-2308.
- (13) Blohm, M. L.; Pickett, J. E.; van Dort, P. C. *Macromolecules* **1993**, 26, 2704-2710.
- (14) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 703-704.
- (15) Lowe, J.; Bartels, C.; Holdcroft, S. *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1524-1529.
- (16) Toyoshima, R.; Akagi, K.; Shirakawa, H. *Synth. Met.* **1997**, 84, 431-432.
- (17) Blockhuys, F.; Peten, C.; Wit, M. D.; Geise, H. J. *Synth. Met.* **1997**, 84, 347-348.
- (18) Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R.; Bolognesi, A.; Destri, S.; Catellani, M.; Mascherpa, M.; Zhuo, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 364-365.
- (19) Bolognesi, A.; Catellani, M.; Porzio, W.; Speroni, F.; Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R. *Polymer* **1993**, 34, 4150-4155.
- (20) Loewe, R. S.; McCullough, R. D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3214-3221.
- (21) Onoda, M.; Morita, S.; Iwasa, T.; Nakayama, H.; Yoshino, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8584-8591.
- (22) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774-10784.

- (23) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stievenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150-8158.
- (24) Iwatsuki, S.; Kubo, M.; Itoh, Y. *Chem. Lett.* **1993**, 1085-1088.
- (25) Kossmehl, V. G.; Härtel, M.; Manecke, G. *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 15-36.
- (26) Nakayama, J.; Fujimori, T. *Heterocycles* **1991**, *32*, 991-1002.
- (27) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942-945.
- (28) Van der Looy, J. F. A.; Thys, G. J. H.; Dieltiens, P. E. M.; DeSchrijver, D.; Alsenoy, C. V.; Geise, H. J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15069-15084.
- (29) Ye, X.-S.; Wong, H. N. C. *Chem. Commun.* **1996**, 339-340.
- (30) Ye, X.-S.; Yu, P.; Wong, N. C. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 459-466.
- (31) Zavyalov, S. I. *Akad. Nauk. USSR, Ser. Khim.* **1989**, *10*, 2392-2396.
- (32) Nakayama, J.; Konishi, T.; Ishii, A.; Hoshino, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2608-2612.
- (33) Fürstner, A.; Bogdanovic, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442-2469.
- (34) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
- (35) Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **1998**, 2549-2554.

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES CIBLES

III.1. RAPPELS SUR LA SOLVATOCHROMIE¹

Les spectres d'absorption d'un composé sont plus ou moins sensibles à la nature du milieu et donc du solvant utilisé ; ce phénomène, appelé solvatochromie se traduit par une modification de l'intensité et / ou de la forme des transitions électroniques. Les composés ont été classés en trois catégories selon leur réponse.

- Pour les composés appartenant au premier groupe, le changement de solvant influence peu ou pratiquement pas le spectre d'absorption.

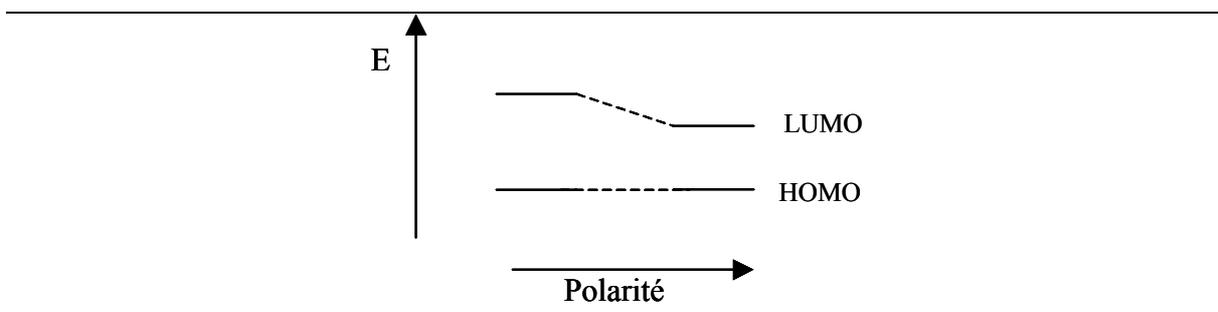
- La bande d'absorption des composés du deuxième groupe est déplacée vers les grandes longueurs d'onde (bathochromisme) quand la polarité du solvant augmente. Ce phénomène est appelé solvatochromie positive.

- A l'inverse, la bande d'absorption des composés du troisième groupe se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes (hypsochromisme) quand la polarité du solvant s'accroît, ce phénomène est alors appelé solvatochromie négative.

Dans le cas d'une solvatochromie positive, l'état électronique excité est plus fortement dipolaire que l'état fondamental. L'état excité est par conséquent mieux stabilisé par les interactions avec les molécules de solvant que l'état fondamental et on observera alors un

déplacement bathochrome de la bande d'absorption (solvatochromie positive) provenant d'une diminution de la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental (figure III.1).

Figure III.1 : Evolution des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO en fonction de la polarité du solvant



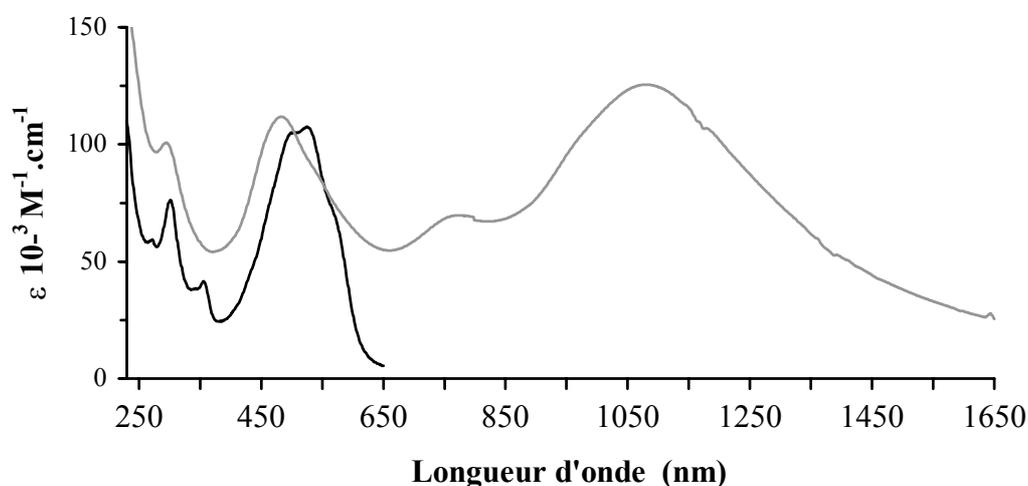
III.2. DESCRIPTION GENERALE DES SPECTRES D'ABSORPTION ELECTRONIQUE DES MOLECULES CIBLES

III.2.1. Effet d'ionisation

Les spectres d'absorption des molécules cibles sont très sensibles à la présence d'acide protonique (acide trifluoroacétique ou acide triflique). On observe en effet, un fort déplacement bathochromique dû à l'ionisation de la molécule.

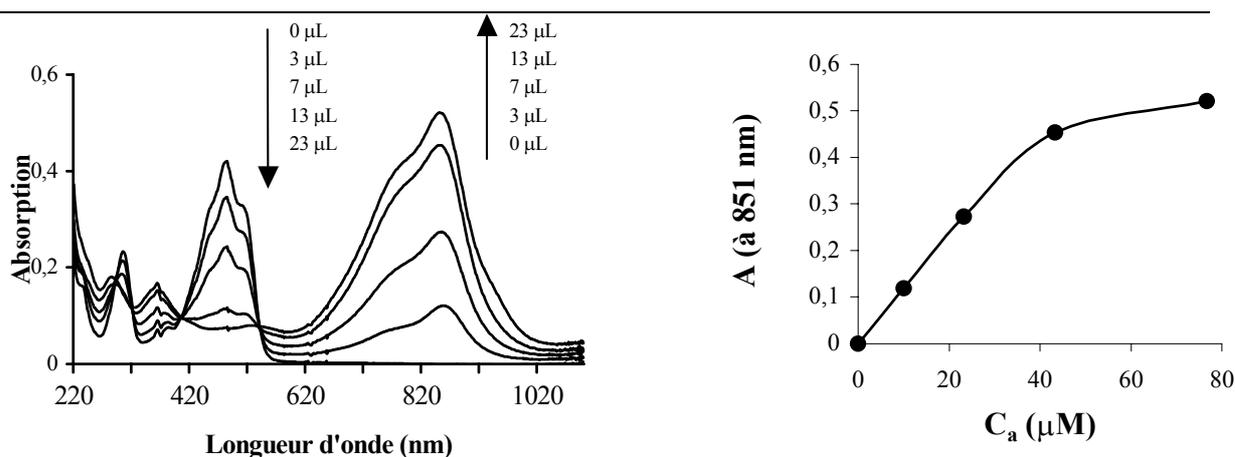
Dans le cas du composé **32**, par exemple, l'addition d'acide provoque l'apparition d'une nouvelle bande dans le proche infra-rouge (vers 1080 nm, figure III.2). Cette bande a été attribuée à la formation d'un dérivé cationique **32+** provenant soit de la protonation des chaînes TV, soit de la protonation du groupe hydroxyle, suivie du départ d'une molécule d'eau.

Figure III.2 : Spectre électronique de la molécule **32** dans l'acétonitrile : (—) en absence d'acide, (—) en présence d'acide triflique.



Afin de déterminer sur quel site s'effectuait l'ionisation, nous avons traité le tétramère **17** avec différentes quantités d'acide triflique et comparé les spectres obtenus avec celui donné par la molécule **32** (pris comme modèle).

Figure III.3 : Spectre UV de la molécule **17** dans l'acétonitrile en fonction du volume d'acide triflique ajouté (à gauche). Courbe de variation de l'absorbance à 851 nm en fonction de la concentration d'acide ajouté (à droite)



Consécutivement à l'ajout d'acide, on observe la disparition progressive de la bande à 485 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 851 nm (figure III.3). Comme cette dernière

bande ne correspond pas à l'absorption de l'acide triflique ($\lambda_{\text{max}} < 280 \text{ nm}$), elle a été attribuée à la formation d'une espèce chargée correspondant à la protonation d'une double liaison de la chaîne conjuguée. Le tétramère **17** est donc ionisé après ajout d'une quantité suffisante d'acide triflique. On note qu'à concentration égale en tétramère et en composé **32**, il faut environ 45 fois moins d'acide pour ioniser **32** que **17**.

Schéma III.1. : Protonation de l'oligomère **17** en présence d'acide

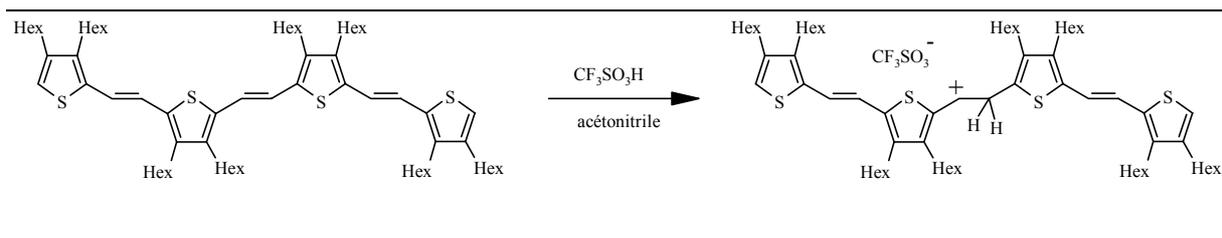
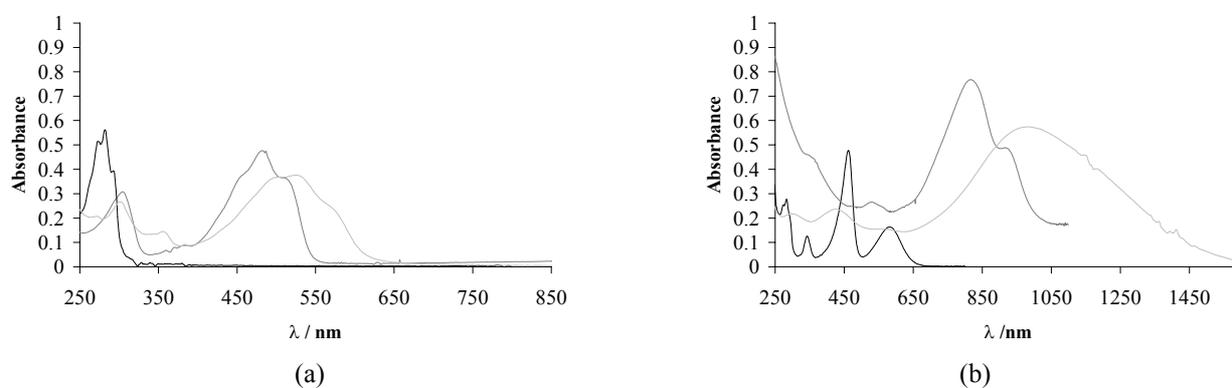


Figure III.4 : Comparaison des spectres d'absorption de **23**, **17** et **32** : (a) sous forme neutre et (b) sous forme ionisée ; • : composé **23**, ● : composé **17**, ● : composé **32**.

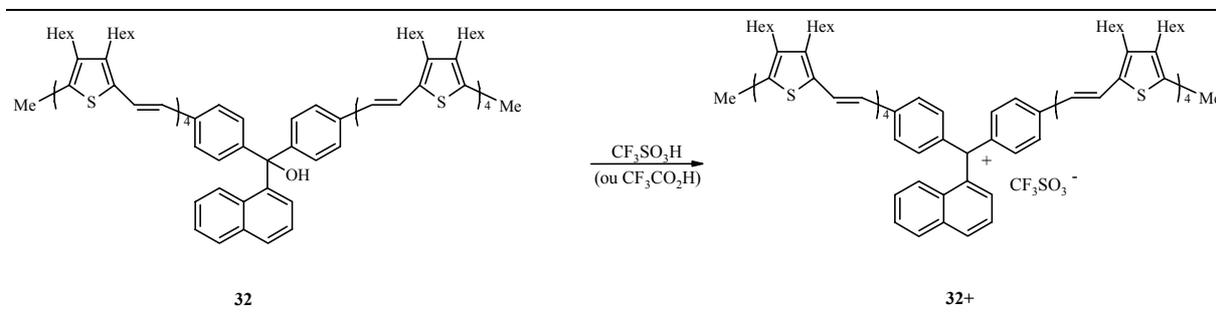


Dans la figure III.4, nous avons superposé les courbes du chromophore diméthylé (composé **23**), de l'oligomère **17** et de la molécule cible **32**. On retrouve la bande du naphthalène dans le spectre de la molécule **32** ionisée. La présence des substituants thiénylènevinylènes sur le chromophore induit une délocalisation importante de la bande d'absorption lors de l'ionisation.

Compte tenu de ces résultats, il est raisonnable d'attribuer le déplacement du maximum d'absorption des molécules cibles à une ionisation qui s'effectuerait au niveau du

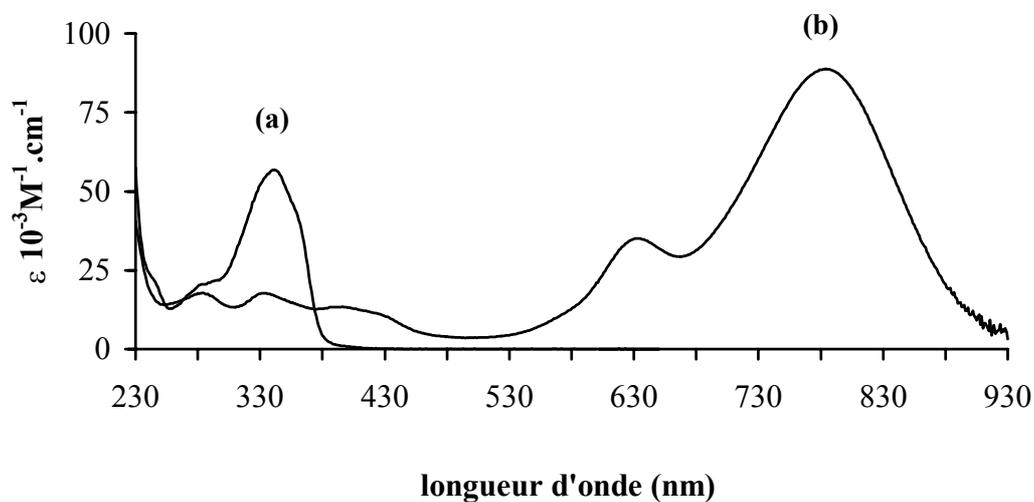
chromophore (triaryle), résultant du départ du groupement hydroxyle après protonation (schéma III.2), l'énergie de la transition diminuant avec la conjugaison de la molécule.

Schéma III.2 : Ionisation des molécules cibles en présence d'acide, cas de **32**



III.2.2. Description générale des spectres UV des molécules cibles

Figure III.5 : Spectre UV de la molécule **39** dans l'acétonitrile : (a) en absence d'acide, (b) : en présence d'acide triflique



A l'exemple du spectre du composé **39** réalisé dans l'acétonitrile (figure III.4), les caractéristiques des courbes d'absorption des différentes molécules cibles sont les suivantes :

- La forme neutre des molécules cibles absorbe dans l'UV, ou le visible, selon l'extension de la conjugaison des chaînes TV. Le composé **39** absorbe à 342

nm avec un épaulement à 358 nm et une deuxième bande d'absorption à 280 nm. Cette dernière bande correspond à l'absorption du noyau naphthalénique.

- L'addition d'acide entraîne un déplacement vers le rouge, jusqu'au proche IR selon la molécule considérée. Pour le composé **39+** par exemple, on observe deux bandes d'absorption, l'une à 785 nm et l'autre à 633 nm.

Cette nouvelle transition électronique à basse énergie pourrait provenir d'un transfert de charge intramoléculaire consécutif à l'ionisation. Pour comprendre la nature de la transition observée, nous avons simulé à l'aide de calculs semi-empiriques INDO / SCF-CI (ZINDO), le spectre électronique d'un analogue simplifié de la molécule **40+** (figure III.5) que nous noterons **44+**.

Expérimentalement, nous obtenons une valeur supérieure pour l'absorption maximale : (la différence énergétique entre les valeurs théoriques et expérimentales est de l'ordre de 0,6 eV), mais dans le calcul nous n'avons pris en compte ni l'influence du solvant, ni l'effet de la substitution par les groupes alkyles, ce qui pourrait expliquer en partie ce décalage. Comme indiqué dans le tableau III.1., la bande considérée résulte de l'interaction de différentes transitions, majoritairement la transition 113-114 (HOMO-LUMO, 70%) (figure III.6).

Figure III.6 : Simulation du spectre électronique du composé **44+**

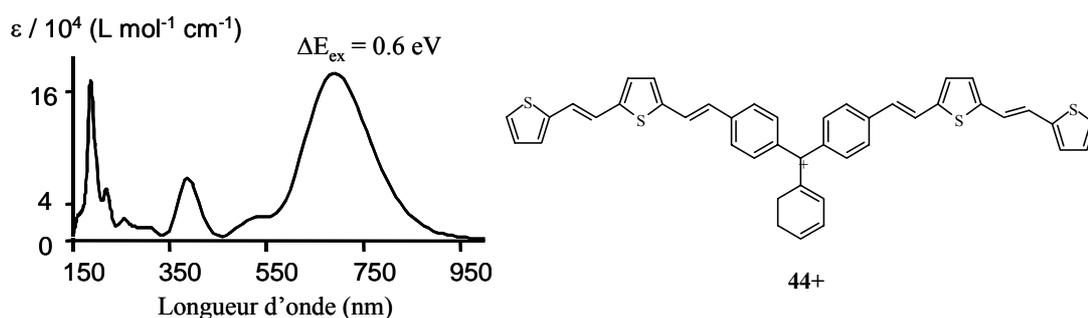


Figure III.7 : Distribution énergétique des orbitales moléculaires de la molécule analogue à **44+** (calculs INDO / SCF-CI)

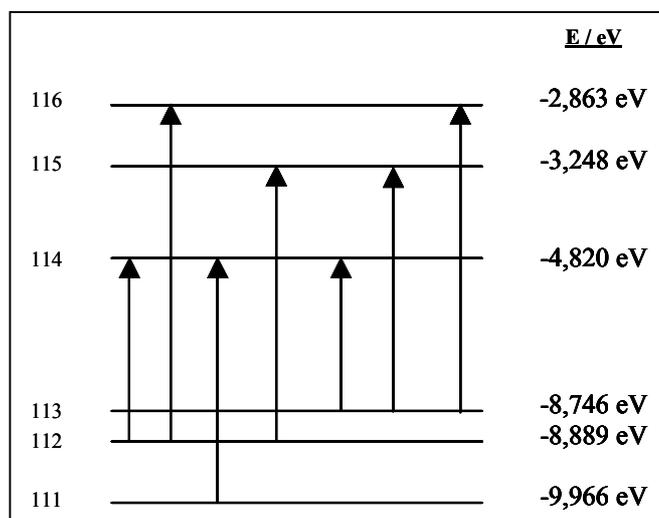
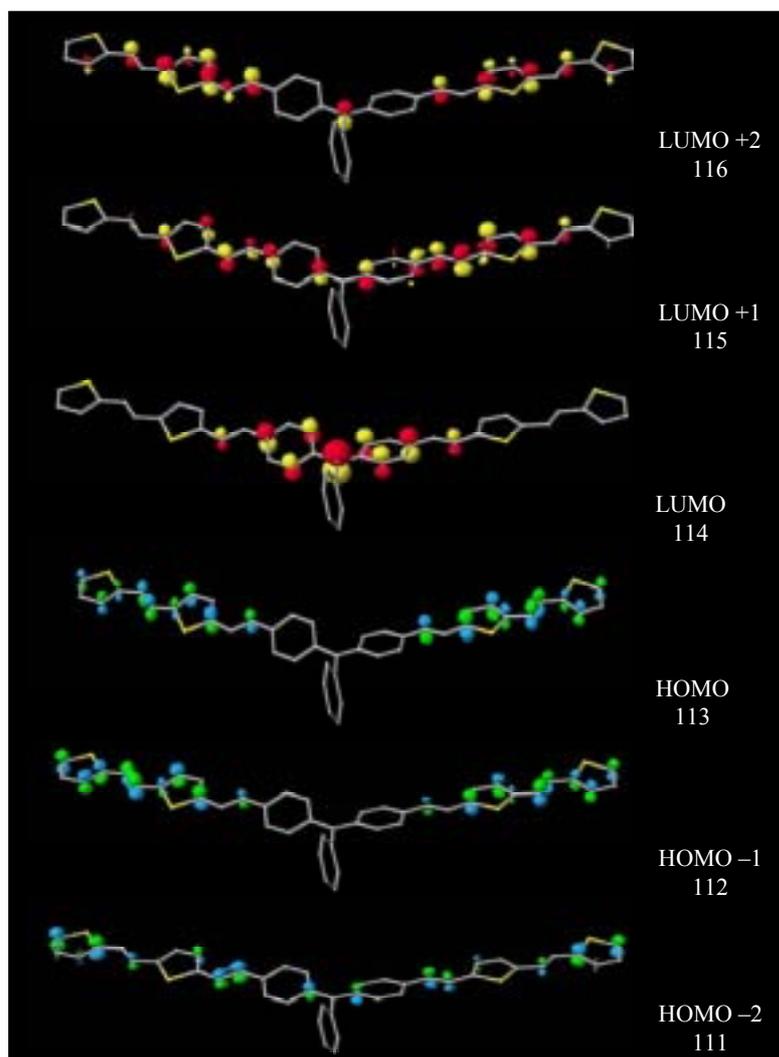


Tableau III.1 : Contribution (en %) de chaque transition en fonction de la bande considérée pour la molécule **44+** (calculs ZINDO)

	Contribution transition (%)						
	111→114	112→114	112→116	112→116	113→114	113→115	113→116
Bande à 700 nm	13	-	10	-	70	-	3
Bande à 525 nm	-	75	-	4	-	10	-

De plus, la description des orbitales (figure III.7) nous indique que la densité électronique de l'orbitale moléculaire HOMO est principalement localisée sur les chaînes TV et la LUMO sur le centre cationique. Dans la molécule, l'absorption de lumière s'accompagne donc d'un transfert de charge des chaînes conductrices vers le centre cationique. Puisque cette transition se déplace vers les énergies plus faibles (bathochromie) en incrémentant le nombre de groupement TV, nous pouvons donc conclure à ce stade que l'ionisation conduit, comme nous l'espérons, à la délocalisation des électrons π . Cependant nous ne pouvons pas encore déterminer si ceci s'accompagne d'une augmentation de la conductivité des systèmes.

Figure III.8 : Modélisation des orbitales moléculaires du composé **44+**

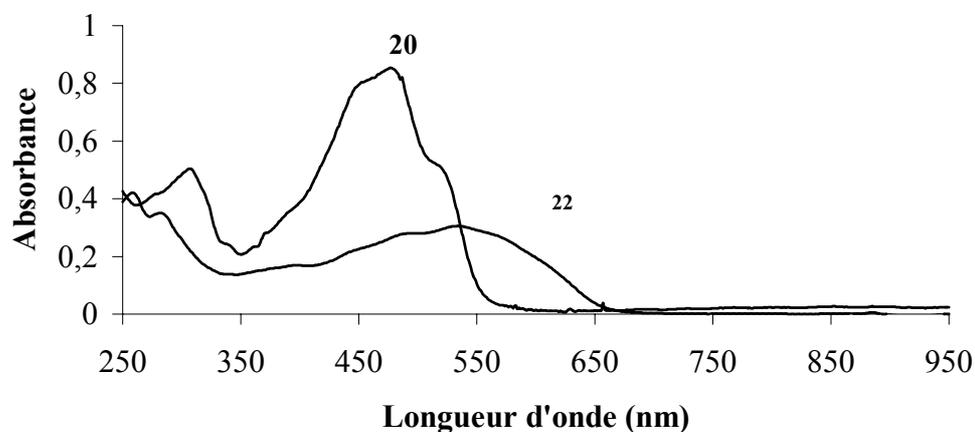


III.3. VARIATION SELON LE DEGRE DE CONJUGAISON

III.3.1. Oligomères

A l'état neutre, les composés **20** et **22** absorbent respectivement à 477 nm et 534 nm. Cette différence est due à l'extension de la conjugaison. La spectroscopie UV est une technique souvent employée pour estimer la longueur de conjugaison effective de polymères ou d'oligomères⁵⁻⁸.

Figure III.9 : Spectres d'absorption électronique des molécules **20** et **22** dans l'hexane



III.3.2. Molécules cibles

L'influence de la longueur des chaînes thiénylènevinylènes sur les spectres UV a été étudiée pour les molécules **23**, **30**, **31** et **32** et le polymère **Pol1**.

Ces mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane en présence d'acide trifluoroacétique.

L'ionisation engendre un fort déplacement bathochromique de la plus intense des bandes d'absorption vers le visible, voire le proche infra-rouge dans le cas des composés **30**, **31** et **32**.

Tableau III.2 : Valeurs des λ_{\max} pour les molécules **23**, **30**, **31**, **32** et le polymère **Pol1** sous formes neutre et ionisée et écart énergétique (en cm^{-1}) entre les deux formes

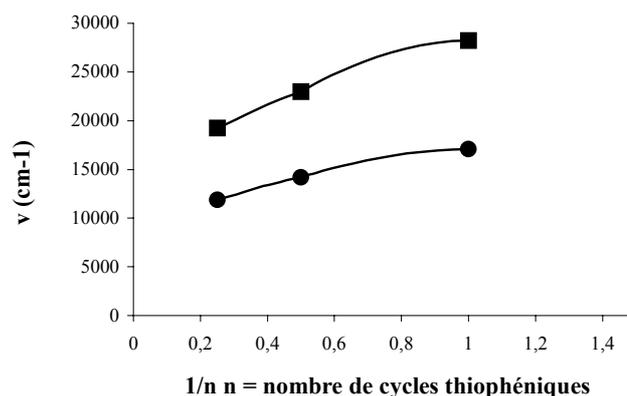
Molécules	λ_{\max} (nm)		$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})
	Forme neutre	Forme ionisée	
23	271	590	19951
30	354	895	17075
31	435	1135	14178
32	519	1354	11882
Pol1	524	1154	10418

Par rapport aux systèmes proposés par Meier *et coll.*⁹ (triphénylméthane trisubstitué par des chaînes phénylènevinylène), les molécules développées au Laboratoire présentent un déplacement bathochromique plus important et un meilleur rendement d'ionisation.

Le polymère **Poll** ionisé absorbe à des fréquences inférieures à celles du composé **32** mais proches de celles du composé **31** (8665 et 8810 cm^{-1} respectivement pour **Poll** et **31**) ce qui est cohérent par le fait que **31** est l'unité de répétition du polymère.

Nous avons tracé l'évolution des longueurs d'onde du maximum d'absorption en fonction de l'inverse du nombre de cycles thiophéniques (figure III.10). On observe une légère convergence mais compte tenu du nombre limité de valeurs, nous ne pouvons approximer que grossièrement les propriétés limites des molécules cibles.

Figure III.10 : Evolution du nombre d'onde des molécules neutres (●) et ionisées (■) en fonction de l'inverse du nombre des cycles thiophéniques



III.4. VARIATION DU λ_{max} EN FONCTION DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS

III.4.1. Substitution sur les sommets β des cycles thiophéniques

Afin d'étudier l'influence de la nature des substituants sur les positions β des cycles thiophéniques, nous avons comparé les spectres d'absorption électronique des molécules **43**, **39** et **41** substituées respectivement par des atomes d'hydrogène, des groupes hexyles et propyloxy.

A l'état neutre (figure III.11), les composés **39** et **41** (R = Hexyle et R = OPropyle respectivement) présentent des valeurs d'absorption maximum (λ_{max}) très proches, tandis que la molécule **43** (R = H) absorbe vers les plus courtes longueurs d'onde (≈ 4 nm). L'effet de la substitution dans la forme neutre est relativement peu important.

Figure III.11 : Spectres UV de **43**, **39**, **41** dans l'éther diéthylique

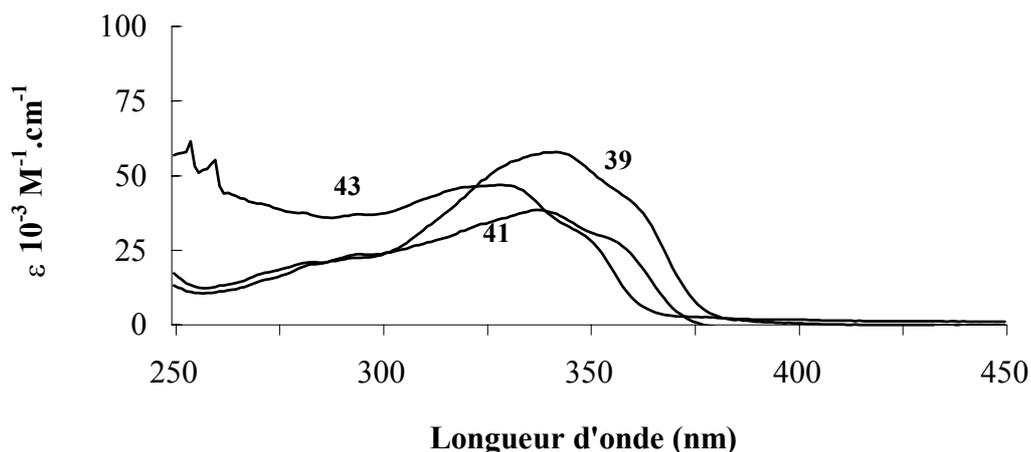
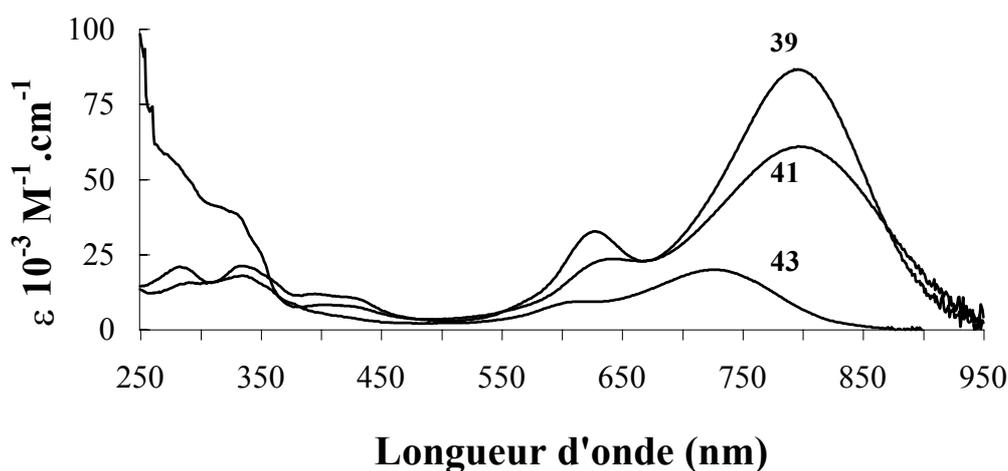


Figure III.12 : Spectres UV des molécules **43+**, **39+**, **41+** dans l'éther diéthylique



Sous la forme ionisée (en présence d'acide triflique), les longueurs d'onde d'absorption sont voisines pour les composés **39** et **41** et présentent un déplacement bathochrome par rapport au composé **43**. La substitution par des groupes électrodonneurs (alkyle ou alkoyle) réduit l'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO puisque le

transfert électronique des chaînes vers le chromophore est facilité. Cependant, nous attendions un effet plus important pour **41** (R = OPr) que pour **39** (R = Hex).

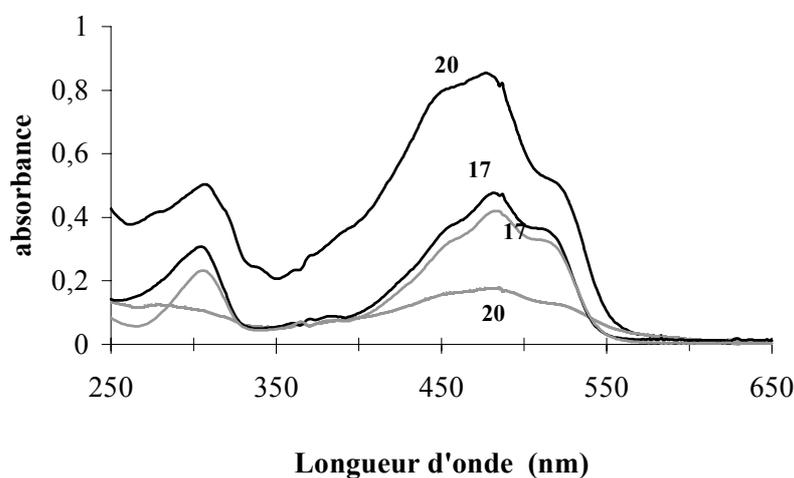
III.4.2. Substitution sur les sommets α des cycles thiophéniques

III.4.2.a. Oligomères

Sous la forme neutre, les spectres d'absorption des tétramères **17** et **20** ne sont sensibles ni à la nature du solvant, ni à l'effet de la substitution, en accord avec les résultats de Roncali sur des oligomères de TV non substitués⁵. Cette similitude suggère que l'introduction des chaînes alkyles sur les positions α des cycles thiophéniques terminaux a peu d'influence sur le système π -conjugué.

Roncali a rapporté une valeur maximale d'absorption pour l'octamère non substitué à 572 nm dans le dichlorométhane.

Figure III.13 : Spectres UV des molécules **17+** et **20+** dans l'hexane (—) et l'acétonitrile (---)



Après addition d'acide, l'effet électrodonneur des groupements méthyle sur les positions α est plus important. On observe, en effet, un déplacement de la bande d'absorption vers le rouge de 1358 cm^{-1} dans l'hexane et de 451 cm^{-1} dans l'acétonitrile qui s'explique par l'augmentation de la densité électronique apportée par les groupes méthyle (solvatochromie négative) et par suite la stabilisation du carbocation formé.

Tableau III.3 : Valeurs des λ_{\max} des molécules **17** et **20** en présence d'acide triflique dans l'hexane et l'acétonitrile

	λ_{\max} (nm)	
	Hexane	Acétonitrile
17	952	885
20	843	851

III.4.3.b. Molécules cibles

Pour observer l'effet de la substitution sur les sommets α des chaînes conductrices des molécules cibles, nous avons comparé les spectres d'absorption électroniques des molécules **27 / 39** et **28 / 40**. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.4.

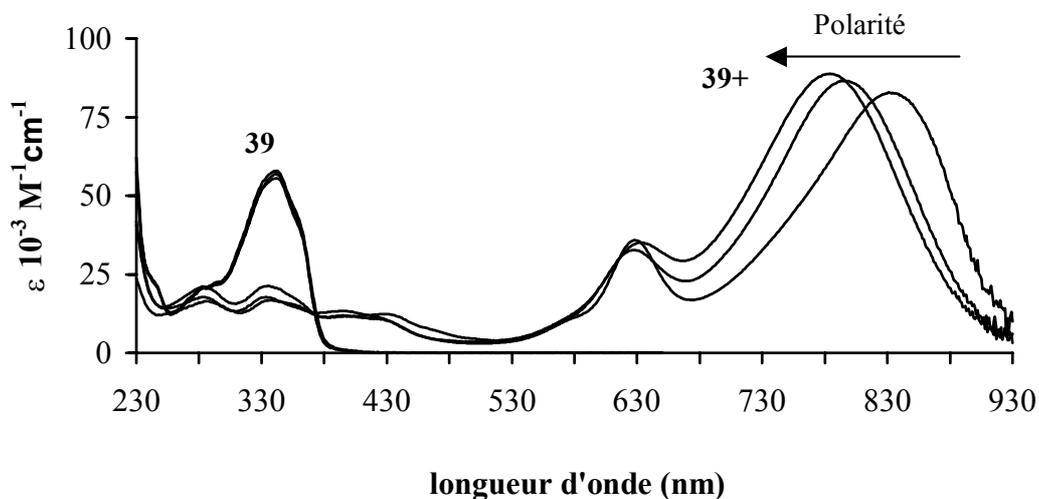
A l'état fondamental, la substitution a peu d'influence, l'écart est inférieur à 10 nm pour chaque couple de molécules. Par contre après ionisation, la différence augmente, 63 nm pour **27 / 39** et 50 nm pour **28** et **40**. Les molécules α -substituées par des méthyles absorbent aux plus grandes longueurs d'onde puisque le transfert électronique dans le complexe de transfert de charge est favorisé. L'énergie de la HOMO augmente lors de la substitution.

Tableau III.4 : Valeurs de λ_{\max} des molécules **27**, **39**, **28** et **40**, sous leur forme neutre et ionisée, dans le dichlorométhane

	λ_{\max} (nm)	
	Forme neutre	Forme ionisée
27	344	832
39	354	895
28	428	1085
40	435	1135

III.5. VARIATION DU λ_{\max} EN FONCTION DU SOLVANT²

Figure III.8 : Spectres UV de la molécule **39**, sous forme neutre et ionisée, en fonction de la polarité du solvant (hexane, éther diéthylique, acétonitrile)



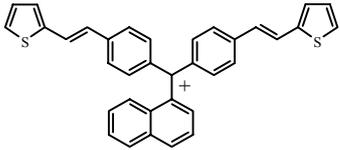
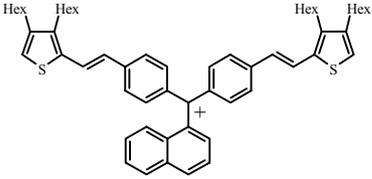
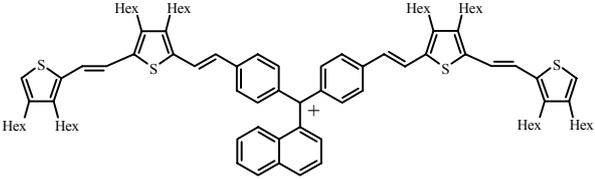
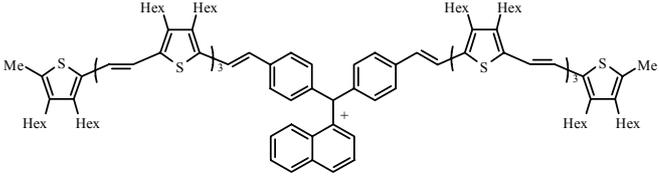
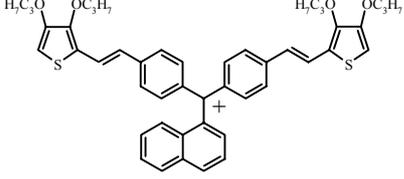
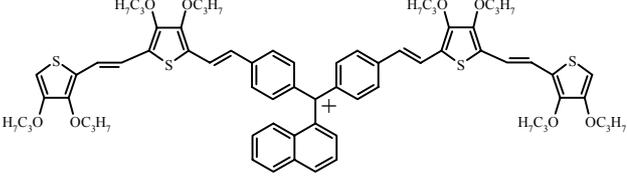
Nous avons étudié l'influence du solvant sur le spectre d'absorption des molécules cibles. A l'état neutre, le solvant a peu d'influence sur la longueur d'onde maximale d'absorption comme d'ailleurs sur la forme de la bande (figure III.8). Par contre à l'état ionisé, on observe une solvatochromie négative qui se traduit par un glissement vers le bleu de la longueur d'onde maximale d'absorption avec l'augmentation de la polarité du solvant (hexane, éther diéthylique, acétonitrile). Dans ces deux derniers solvants, l'état excité est aussi stabilisé par effet donneur (doublets non liants apportés par l'oxygène ou l'azote)^{3,4}.

La solvatochromie négative est caractéristique de l'ensemble des composés à l'exception de **41** et **43** ionisés (cf. tableau III.2), nous n'avons pu encore expliquer ce phénomène.

On observe un déplacement hypsochrome de 734 cm^{-1} de l'hexane à l'acétonitrile pour le composé **39+**. Ce déplacement atteint 2235 cm^{-1} pour le composé **32+**.

Les spectres enregistrés dans le dichlorométhane ne suivent pas la même évolution : on observe un déplacement bathochrome par rapport à l'hexane. Plusieurs équipes de recherche ont déjà observé une telle irrégularité dans les solvants halogénés.

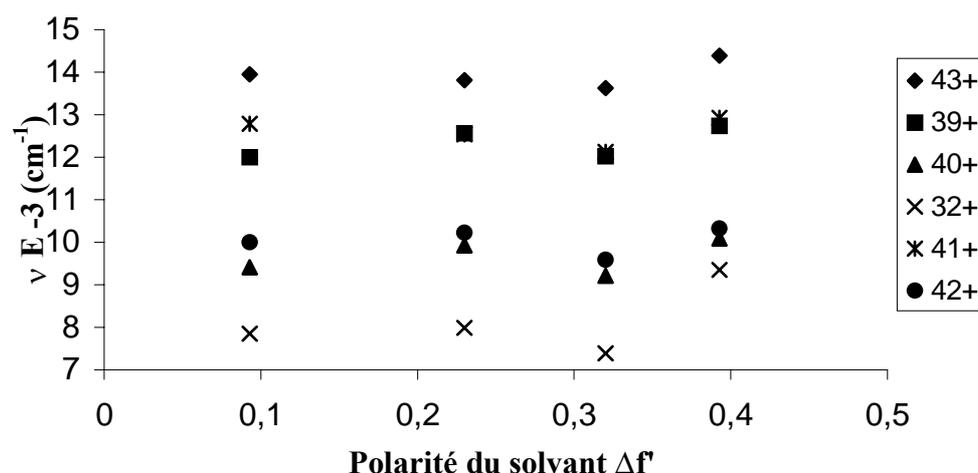
Tableau III.5 : Valeurs des λ_{max} en fonction du solvant pour les molécules **39+**, **40+**, **32+**, **41+**, **42+** et **43+** (ionisation par acide triflique)

Composé	λ_{\max} (nm)			
	Hexane	Et ₂ O	DCM	ACN
 <p style="text-align: center;">43+</p>	717	724	734	695
 <p style="text-align: center;">39+</p>	833	796	833	785
 <p style="text-align: center;">40+</p>	1063	1007	1085	991
 <p style="text-align: center;">32+</p>	1273	1252	1354	1070
 <p style="text-align: center;">41+</p>	782	798	825	774
 <p style="text-align: center;">42+</p>	1000	978	1043	969

Dans la figure III.5 sont représentés les nombres d'onde des maxima d'absorption des molécules ionisées 43+, 39+, 40+, 41+, 42+ et 32+ dans les solvants suivants : hexane, éther diéthylique, dichlorométhane. Si on exclut les valeurs obtenues dans le dichlorométhane, nous observons une variation quasi-linéaire du nombre d'onde avec la polarité du solvant. La polarité du solvant représentée par Δf^n a été grâce à l'équation suivante dans laquelle ϵ est la constante diélectrique du solvant considéré et n son indice de réfraction :

$$\Delta f' = (\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1) - \frac{n^2 - 1}{4n^2 + 2}$$

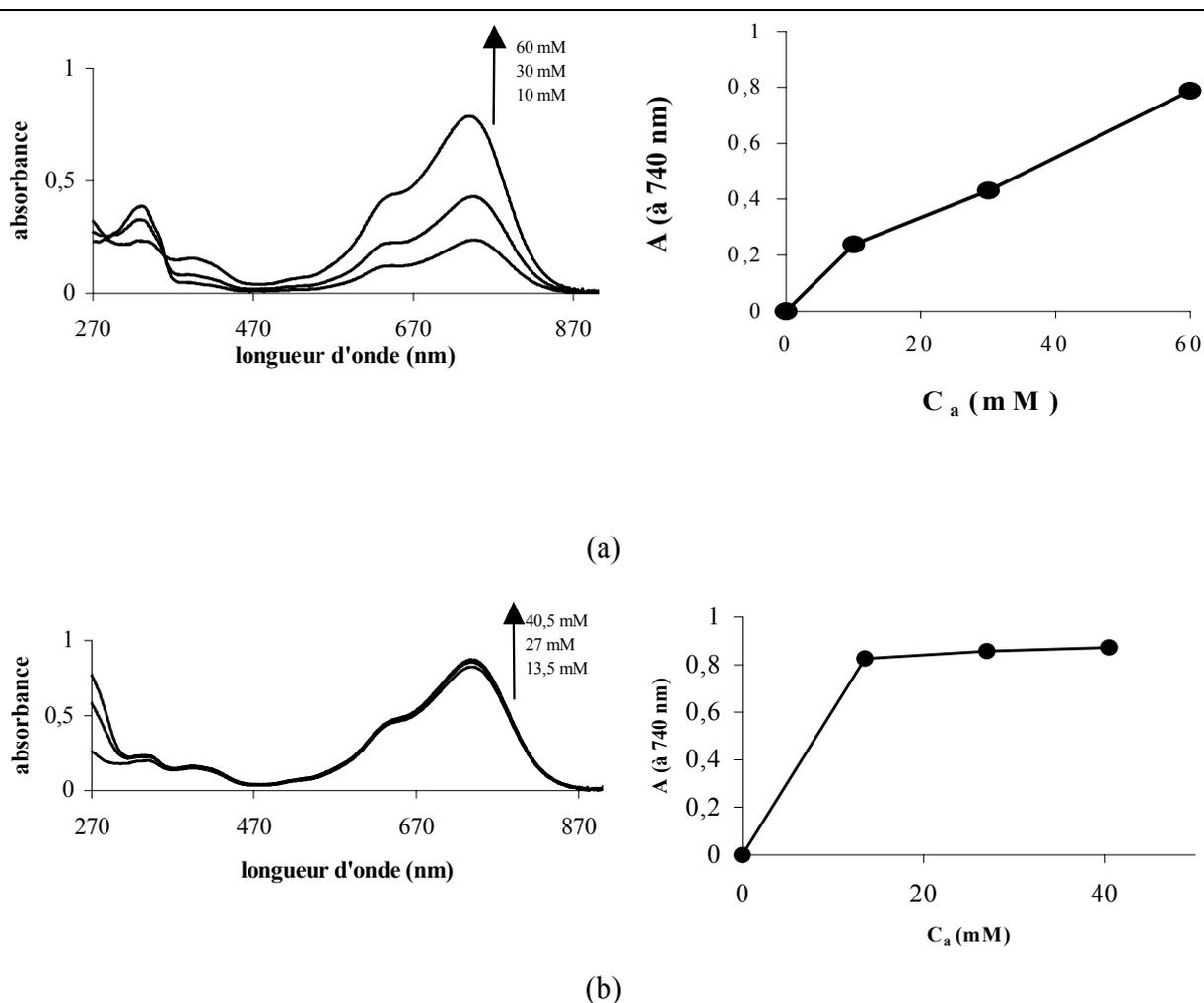
Figure III.9 : Nombre d'onde du maximum d'absorption en fonction de la polarité du solvant : hexane ($\Delta f' = 0,093$), éther diéthylique ($\Delta f' = 0,23$), dichlorométhane ($\Delta f' = 0,32$), acétonitrile ($\Delta f' = 0,3928$)²



III.6. VARIATION DU λ_{\max} EN FONCTION DE L'ACIDE

Quel que soit la nature de l'acide utilisé (acide trifluoroacétique ou acide triflique), la longueur d'onde d'absorption maximale des molécules cibles n'est pas modifiée. Cependant, nous n'observons pas la forme ionisée des molécules après addition d'acide trifluoroacétique dans l'éther diéthylique. A l'œil nu, nous observons la formation du carbocation (la solution devient bleue) mais après quelques secondes, la couleur disparaît. Il semble donc que la réaction se produise mais que le carbocation soit ensuite neutralisé : soit par le solvant, soit par des traces d'eau. Etant donné que nous obtenons une espèce cationique stable en présence d'acide triflique, nous pouvons exclure la présence d'eau. Si on ajoute au chromophore une solution d'acide trifluoroacétique dans l'éther diéthylique, l'ionisation du chromophore n'a pas lieu (pas de coloration même temporaire). Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer ce résultat : soit l'acide réagit avec le solvant, soit l'acide trifluoroacétique forme des dimères stables dans l'éther diéthylique qui inhiberaient l'ionisation.

Figure III.16 : Spectres UV de **43** dans le dichlorométhane ($c = 10^{-5}$ M) et évolution de l'absorbance à 740 nm en fonction de la concentration d'acide ; (a) en présence de CF_3COOH , (b) en présence de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.



Dans les études ultérieures, nous privilégierons donc l'acide triflique qui présente entre autre avantage une meilleure solubilité dans les solvants utilisés et une meilleure efficacité (de moindres quantités d'acide triflique, par rapport à l'acide trifluoroacétique, sont nécessaires pour obtenir une ionisation maximale (Figure III.16)).

Dans la figure III.16 (a), on peut constater qu'à une concentration de 10 mM en acide trifluoroacétique, seulement 20% des molécules sont ionisées et qu'il faut une concentration égale à 60 mM d'acide pour voir la bande aux faibles longueurs disparaître. Par contre, le même spectre est obtenu à une concentration de 10 mM d'acide triflique. Par la suite,

l'évolution de l'absorption est faible quand on augmente les quantités d'acide ajoutées jusqu'à 40,5 mM.

III.7. CONCLUSION

Nous avons mis en évidence que les molécules cibles s'ionisaient en solution en présence d'acide. Nous avons montré que cette ionisation se produisait sur le chromophore et était suivie de la formation d'un complexe de transfert de charge. Nous avons également mis en évidence l'influence du solvant, de la position et de la nature des substituants sur les chaînes TV, et aussi de la nature de l'acide sur l'absorption électronique des composés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Reichardt, C. *Effet de solvant en chimie organique*; Flammarion Sciences: Paris, 1971.
- (2) Holmes, E. O. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1037-1046.
- (3) Asahi, T.; Ohkohchi, M.; Mataga, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13132-13137.
- (4) Lueck, H. B.; McHale, J. L.; Edwards, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2342-2348.
- (5) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774-10784.
- (6) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorm, H. *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 379-384.
- (7) Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
- (8) Meier, H.; Petermann, R.; Gerold, J. *Chem. Commun.* **1999**, 977-978.
- (9) Meier, H.; Kim, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1163-1168.

CHAPITRE IV
PROPRIETES ELECTRONIQUES DES
MOLECULES CIBLES

Les propriétés électroniques de matériaux sont couramment caractérisées par les techniques suivantes :

- Voltammétrie cyclique
- Absorption électronique
- Fluorescence
- Mesure de conductivité

En effet, la valeur du potentiel d'ionisation permet d'estimer si un dopant de type p donné peut ioniser la chaîne polymère . De plus, l'énergie de la bande interdite peut être reliée aux propriétés optiques et aux propriétés électriques intrinsèques du matériau. Par la différence entre la valeur de la bande interdite et le potentiel d'ionisation, on estime l'affinité électronique qui apporte des éléments de compréhension importants dans le processus du dopage de type n.

IV.1. ETUDES EN VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

IV.1.1. Procédure générale

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées sur un potentiostat/galvanostat modèle 273 (EG&G INSTRUMENTS) et à l'aide d'une table traçante TGV 164 (ENERTEC).

Dans une cellule électrochimique contenant l'électrode de travail (Pt), l'électrode de référence (calomel saturé) et la contre-électrode (Pt), on place l'électrolyte-support (TBAHP) dans 10 mL de dichlorométhane fraîchement distillé. (concentration 0,1M environ). La solution est dégazée par barbotage d'azote saturé en solvant. Un voltammogramme est réalisé à blanc, sans la présence du produit à étudier afin de s'assurer de la propreté de l'électrode de travail. Environ 10 mg de produit sont alors ajoutés au milieu. Le voltammogramme est réalisé après un dégazage soigneux de la solution.

IV.1.2. Résultats

Nous avons réalisé des mesures de voltammétrie cyclique sur les composés **17**, **22** et **32** afin d'observer l'effet sur les potentiels d'oxydation de l'insertion d'un photochrome dans une chaîne conjuguée. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.1

Dans le tétramère **17**, on observe deux processus d'oxydation réversibles en accord avec des résultats antérieurs^{1,2}. Les deux vagues correspondraient donc à deux oxydations monoélectroniques successives pour générer le mono- et le diradical cation de **22**. La différence de potentiel entre les deux pics d'oxydation diminue de **17** à **22**. Ceci indiquerait que les forces de répulsion Coulombienne entre les charges positives dans le dication décroissent avec l'augmentation de la longueur de l'oligomère³. Bien que l'équipe de Roncali a observé trois pics d'oxydation pour l'octamère (**45**) non substitué sur les sommets α terminaux, nous n'en comptons que deux pour le composé **22**. La présence des méthyles qui bloquent deux sites d'oxydation potentiels expliquerait ce phénomène.

L'insertion d'un photochrome dans la chaîne (composé **32**) entraîne l'apparition d'une nouvelle vague d'oxydation qui pourrait correspondre à l'oxydation du photochrome lui-même tandis que le voltammogramme du photochrome **23** fait apparaître une vague

d'oxydation non réversible à 1775 mV. La première vague pourrait correspondre à l'oxydation du photochrome rendue plus aisée par la présence des unités thiénylènevinylènes.

Tableau IV.1 : Valeurs des potentiels d'oxydation des molécules **17**, **22**, **45** et **32**, (substrat (10^{-5} M), TBAHP (10^{-1} M) vs SCE)

Molécule	E_1 (mV)	ΔE_1 (mV)	E_2 (mV)	ΔE_2 (mV)	E_3 (mV)	ΔE_3 (mV)
17	605	50	800	50	–	–
17²	570		770			
22	600	50	800	100	–	–
45²	420		570		940	
32	532	60	662	60	842	65
23	1775					

IV.2 ETUDES ELECTRIQUES

IV.2.1. Appareillage

IV.2.1.a. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés par spin-coating à partir d'une solution à 1% massique dans le dichlorométhane. Le type de transistor utilisé est le suivant : la source et le drain forment un réseau interdigité de doigts comme représenté dans la figure IV.1. Cette structure est caractérisée par sa longueur et sa largeur. La longueur (L) est la distance entre les deux électrodes (source et drain) et la largeur (W) est la longueur totale entre les électrodes. Toutes les expériences ont été menées sur un transistor où $L = 10 \mu\text{m}$ et $W = 2 \text{ cm}$. Les électrodes en or sont séparées du pont par une couche d'isolant en SiO_2 .

Figure IV.1 : Structure interdigitée de la source et du drain

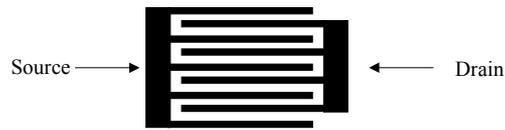
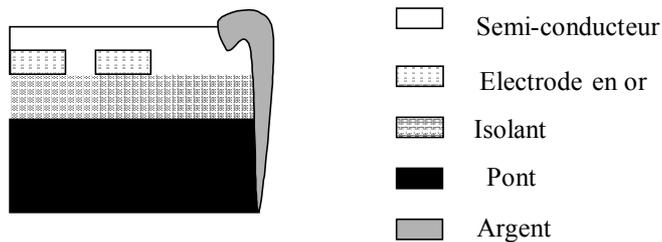


Figure IV.2 : Section d'un transistor

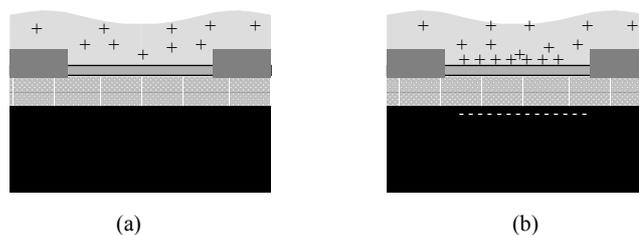


IV.2.1.b. Types de mesure

Pour un transistor à effet de champ, la tension du pont peut moduler le flux de courant entre deux électrodes à travers un semi-conducteur. Il existe deux états pour le transistor, "on" et "off", il peut donc être utilisé pour des fonctions logiques.

Quand aucune tension n'est appliquée au niveau du pont, les charges présentes dans le film semi-conducteur sont réparties dans toute l'épaisseur du film : le transistor est "off" (figure IV.3 (a)). En revanche, si une tension négative est appliquée au pont, des charges négatives s'accumulent à l'interface pont/isolant et par capacitance des charges positives s'accumulent à l'interface semi-conducteur/isolant (figure IV.3 (b)) : le transistor est "on" : le courant entre le drain et la source augmente.

Figure IV.3 : Schéma d'un transistor : (a) transistor "off", (b) transistor "on"



Deux types de mesure ont été effectuées :

- Des mesures d'effet transistor (pour déterminer les propriétés semi-conductrices) : balayage du voltage du pont (G) entre 2 et -20 V pour $V_D = -2$ V suivi d'un deuxième balayage en appliquant une tension au drain (V_D) égale à -20 V.
- Afin d'analyser les propriétés de commutation, l'évolution du courant a été suivie en fonction du temps. Ces expériences ont été réalisées avec un potentiel entre le drain et la source égal à -2 V et 0 V au niveau du pont.

IV.2.2. Mesures de type transistor

IV.2.2.a. Cas de l'octamère 22

Le signal enregistré en présence de lumière et à l'air pour l'octamère **22** (figure IV.4) est caractérisé par un faible courant pour $V_G = 2$ V qui augmente exponentiellement avec le voltage du pont ; ces caractéristiques sont semblables à celles d'un semi-conducteur. Mais on observe une hystérésis de l'ordre de 10 V quand $V_D = -2$ V (courbes 1-2) et d'environ 1 V pour $V_D = -20$ V (courbes 3-4).

Grâce la formule ci-dessous, nous avons calculé la mobilité μ des porteurs de charge pour $V_D = -2$ V

$$\mu = \frac{L}{W * C_i * V_d} \left(\frac{\partial I_{sd}}{\partial V_g} \right)_{V_d \rightarrow 0}$$

où : μ est la mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)

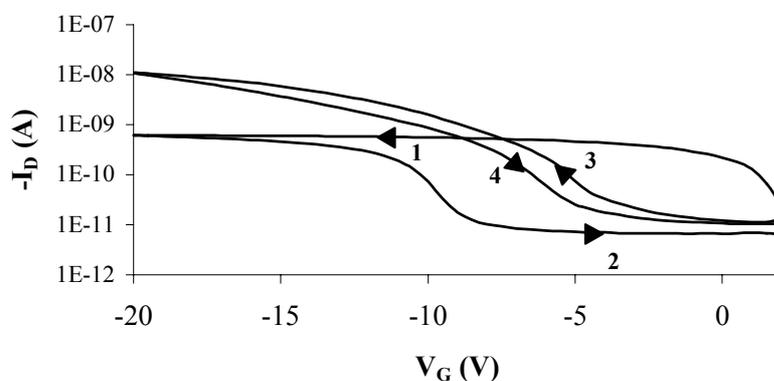
L est la longueur du transistor (en cm)

W est la largeur du transistor (en cm)

C_i est la capacitance par unité d'aire de l'isolant ($C_i = 17.10^{-9} \text{ F/cm}^2$)

La mobilité des porteurs dans l'oligomère est égale à $1.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, ce qui est relativement faible par rapport à la valeur de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ rapportée par Brown *et coll.*⁴ pour le PTV. Ces mêmes auteurs ont observé une hystérésis beaucoup moins importante qui subsiste même sous vide. Cette hystérésis a été constatée dans divers oligomères⁵ et Smie *et coll.*⁶ ont expliqué ce phénomène par la présence de dimères de type σ par analogie aux dimères de type π . Par sa structure, **22** peut former de tels dimères : en effet la présence de substituants hexyles sur les sommets β des cycles thiophéniques empêchent la formation de dimères de type π mais favorisent les interactions entre les liaisons σ des chaînes alkyles de deux molécules.

Figure IV.4 : Intensité du courant $-I_D$ (en A) en fonction du potentiel appliqué dans le cas de l'octamère **22**.

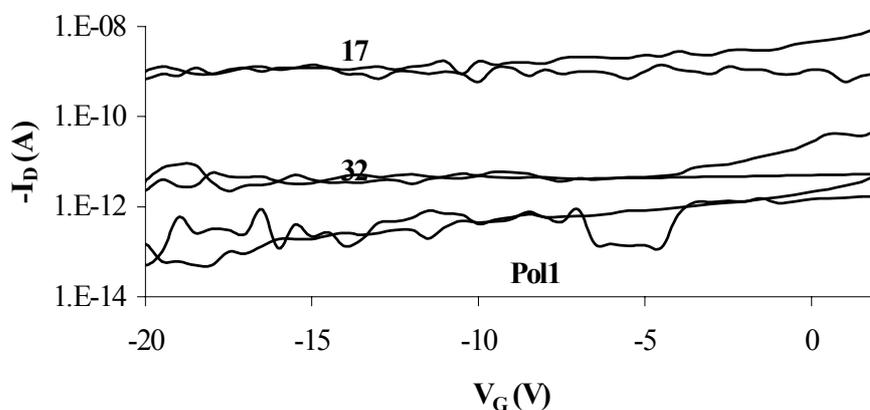


La modulation du transistor ainsi réalisé (ratio "on"/"off") calculée pour une mesure à $V_D = -20\text{V}$ déterminée grâce à l'équation suivante est de 10^3 :

$$\text{Modulation} = \frac{I_D(V_g = -20V)}{I(V_g = 0V)}$$

IV.2.2.b. Cas des composés 32 et Pol1

Figure IV.5 : Comparaison de $-I_D$ (I_D en A) en fonction de V_G pour les molécules **17**, **32**, **Pol1** (sous forme neutre) pour $V_D = -20$ V



Les composés **32** et **Pol1** ne possèdent pas de propriétés semi-conductrices car la mobilité des porteurs de charge est insensible à l'effet de champ et l'intensité du courant entre le drain et la source est constant, comme le montre la figure IV.5. L'absence d'effet transistor dans **32** et **Pol1** peut être attribué à l'interruption de la conjugaison à travers la chaîne thiénylènevinylène par la présence du chromophore triarylméthane. Dans les mêmes conditions, la molécule **17** s'avère aussi être isolant, ce qui tend à confirmer qu'une longueur de conjugaison supérieure à quatre unités thiophène est nécessaire.

IV.2.3. Systèmes proposés comme commutateurs : étude électrique

Pour que les molécules cibles répondent au critère essentiel d'interrupteurs moléculaires, ils doivent être isolants (ou faiblement conducteurs) à l'état neutre et avoir une conductivité fortement augmentée (de plusieurs ordres de grandeur) après ionisation.

Dans ce but, nous avons étudié plus spécifiquement les molécules cibles **32** et **Pol1**, les composés **23**, **17** et **22** sont utilisés comme références. En effet, **32** résulte de l'insertion d'un chromophore dans la chaîne de **22**, par la comparaison de leurs signaux on pourra donc observer l'influence de la rupture de la conjugaison de l'oligomère et le rôle de l'unité photolabile.

L'étude comparative de **32** et **22** ou **Pol1** et **17** permet de déterminer l'influence de l'insertion d'un chromophore de type triarylméthane dans une chaîne conjuguée.

Parallèlement, les différences de conductivité éventuelles entre **32** et **23** nous permettra d'étudier le rôle de l'extension de conjugaison dans la chaîne TV.

Dans les expériences réalisées on peut considérer que les échantillons ont une épaisseur de film semblable. Dans ce cas, l'intensité du courant mesuré est proportionnelle à la conductivité (σ) du film :

$$\sigma = \frac{I_d}{V} \cdot \frac{L}{W \cdot d}$$

où : σ est la conductivité (S/cm)

I_D est l'intensité (A)

V est la tension (V)

L est la longueur du transistor (cm)

W est la largeur du transistor (cm)

d est l'épaisseur du film (cm)

Les variations observées sont donc une indication de la variation de la mobilité ou du nombre des porteurs de charge car :

$$\sigma = q \cdot \mu \cdot n_{cc}$$

où : q est la charge des porteurs (q/mol)

μ est la mobilité (cm²/V)

n_{cc} est le nombre de porteurs de charge (mol/cm³)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les composés **32** et **Pol1** sont insensibles à l'effet du champ et nous avons donc suivi l'évolution de la conductivité en fonction du temps selon les conditions décrites dans le paragraphe IV.2.1 pour des films de composés neutres et ionisés. Dans ce dernier cas, 100 équivalents d'acide triflique ont été ajoutés à la solution préalablement à l'élaboration du film. Après une rapide décroissance de l'intensité dans les premières secondes de l'expérience, la conductivité est constante dans l'espace de temps considéré (100 secondes).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Valeurs de $-I_D$ (en A) pour les composés **17**, **20**, **22**, **32**, **23**

	22	23	32	17	Pol1	20	
$-I_D$ en A	avant ionisation	10^{-11}	$(10^{-12})^a$	10^{-14}	10^{-9}	10^{-13}	10^{-11}
	après ionisation	-	$(10^{-12})^a$	10^{-8}	$(10^{-4})^a$	10^{-7}	$(10^{-3})^a$

(a) : mesures réalisées après dépôt par "drop-casting" donnant des films plus épais

A l'état neutre, la molécule **32** se comporte comme un isolant ($I_D = - 10^{-14}$ A). L'insertion d'un chromophore dans la chaîne de l'octamère **22** rompt la conjugaison par la succession de deux liaisons σ et la conductivité est ainsi diminuée par un facteur mille. Après ionisation, on observe une augmentation de la conductivité de six ordres de grandeur ($I_D = - 10^{-8}$ A). Afin d'exclure l'hypothèse que cette élévation de la conductivité résulte de la présence du contre-ion de l'acide triflique, nous avons enregistré le signal de la molécule de référence **23** en présence d'acide. L'absence de chaîne conductrice sur la molécule **23** empêche toute migration électronique étendue et ne devrait donc pas générer de courant. Effectivement, l'intensité I_D mesurée est très faible ($I_D = - 10^{-12}$ A) et ne varie pas quel que soit l'état d'ionisation de la molécule.

Malgré une augmentation de la conductivité, nous ne pouvons toutefois pas considérer que ces systèmes soient conducteurs au vu des modestes valeurs de courant mesurées, mais étant donnée la faible longueur de conjugaison de ces systèmes ces résultats semblent toutefois prometteurs.

Les mêmes mesures ont été reproduites pour le polymère **Pol1**. Les résultats sont similaires : à l'état neutre, le polymère se comporte comme un isolant ($I_D = - 10^{-13}$ A) et bien que la conductivité augmente après ionisation ($I_D = 10^{-7}$ A) et que la longueur de conjugaison des chaînes conductrices entre chaque chromophore soit plus faible que pour **32** (seulement deux cycles de thiophène par chromophore au lieu de quatre), la conductivité à l'état ionisé est plus élevée. Nous attribuons cet accroissement à une plus grande extension de la conjugaison sur l'ensemble du système.

On remarque que la conductivité des tétramères **17** et **18** en présence d'acide triflique est supérieure à celles des composés **32** et **Pol 1**. Ces mesures réalisées *a posteriori* n'ont pas été effectuées dans des conditions expérimentales identiques aux précédentes. D'une part les échantillons ont été déposés par la technique de "drop-casting" donnant des films plus épais et en présence d'une quantité suffisante d'acide triflique pour ioniser les chaînes TV. Or nous avons vu dans le chapitre précédent qu'au delà d'une certaine concentration en acide triflique, on observe la protonation de la chaîne caractérisée par un déplacement de la bande

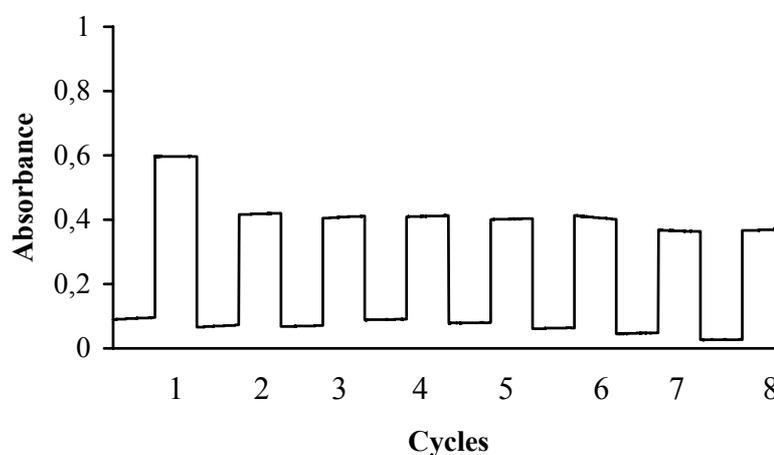
d'absorption à 851 nm. Il serait donc intéressant de reproduire ces mesures en s'assurant que la quantité d'acide est suffisante à l'ionisation des molécules cibles mais trop faible pour ioniser les tétramères pour s'assurer que la génération de charge est uniquement contrôlée par l'ionisation du chromophore.

IV.3. PROPRIETES DE COMMUTATION

Nous avons vu précédemment que l'état neutre était isolant et la forme ionique conductrice. Afin de suivre aisément la commutation, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie UV grâce à laquelle on peut facilement observer si le système est sous la forme neutre (état isolant) ou sous la forme ionique (état conducteur) car les deux formes présentent un spectre bien caractéristique.

Nous avons donc observé l'évolution de l'absorbance de la molécule **32** à 1100 nm face à l'addition successive et répétée d'acide (acide triflique) et de base (triéthylamine). A cette longueur d'onde, l'absorbance est nulle si le système est neutre et élevée si le système est ionisé. Nous avons effectué sept cycles acide-base sans observer de chute de l'absorbance. La chute de l'absorbance après le premier cycle s'explique par la formation d'une solution tampon (acide fort / base faible) dans la cellule d'analyse. Les valeurs d'absorbance ont été corrigées en tenant compte de la dilution de la solution. Nous n'avons pu opérer plus de huit cycles étant donnée la contenance de la cellule.

Figure IV.5 : Evolution de l'absorbance à 1100 nm de la molécule **32** dans l'acétonitrile, en fonction des ajouts d'acide et de base à la solution.



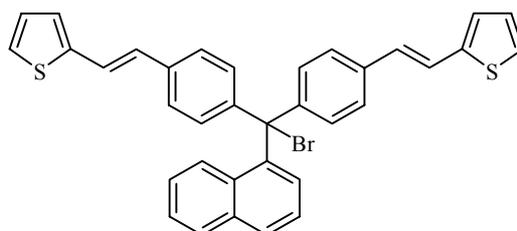
Les ajouts d'acide et de base permettent de commuter entre l'état conducteur (absorbance non nulle) et l'état isolant (absorbance nulle) respectivement. Les temps de réponse sont quasi-instantanés. La molécule **32** possède donc les caractéristiques d'un interrupteur moléculaire acido-basique.

IV.4. PHOTOIONISATION

IV.4.1. En solution

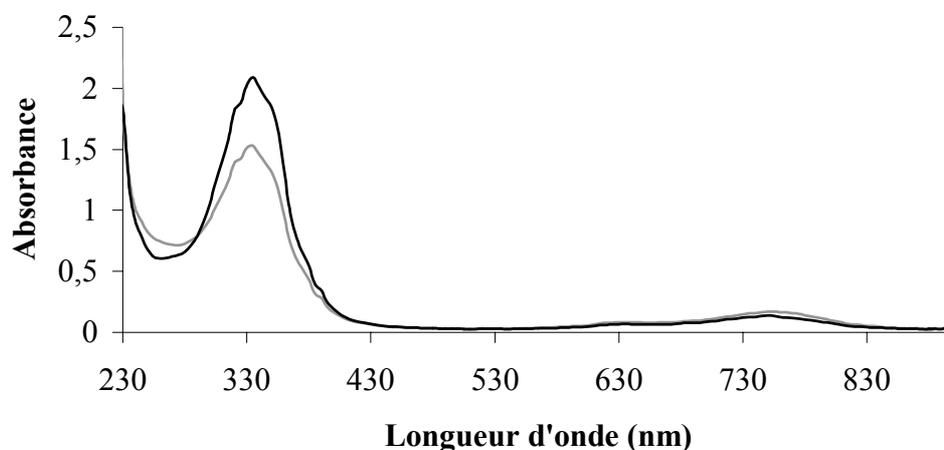
Nous avons vu précédemment que les molécules cibles substituées par des groupements hydroxyles pouvaient se comporter comme des interrupteurs moléculaires acido-basiques. Afin de déterminer si la substitution du groupement hydroxyle par une unité photolabile, permettrait d'aboutir à des photo-interrupteurs moléculaires, nous avons effectué des mesures UV de la molécule **43** bromée (**43Br**) en solution et sous irradiation.

Schéma IV.1 : Molécule **43Br**



43Br

Figure IV.6 : Evolution du spectre UV de **43Br** dans le dichlorométhane : (—) dans l'obscurité, (---) après 1 min d'irradiation.



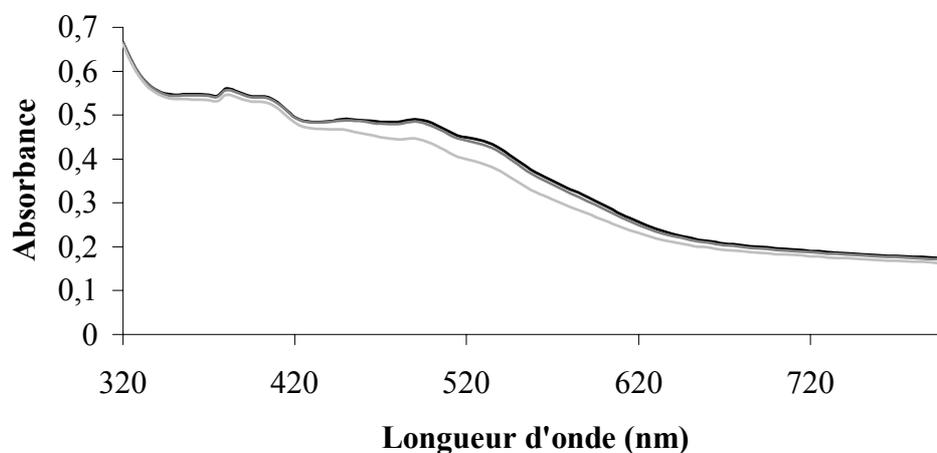
Le signal enregistré après irradiation indique une diminution de la bande d'absorption correspondant à la forme neutre et une légère augmentation de la bande à 750 nm correspondant à l'état ionisé. Le pourcentage d'ionisation est relativement faible. Il faudra donc rechercher quel substituant conduira au meilleur rendement quantique d'ionisation. D'après les publications de Turro et al.^{7,8}, il semble qu'un groupement cyanure^{7,9,10} ou triflate soient de bien meilleurs partants que le brome.

IV.4.2. En phase solide

La photoionisation en phase solide semble très lente ce qui peut s'expliquer par des problèmes de diffusion du contre-ion ou de dispersion de la lumière dans le matériau. Les films ont été déposés par « spin-casting » (dépôt d'une goutte suivi de l'évaporation lente du solvant (éther diéthylique)).

Par comparaison de l'absorption électronique de la molécule **42Cl** avant et après irradiation, nous avons observé une diminution de la bande caractéristique de la molécule neutre, cependant nous n'avons pu observer si ce phénomène s'accompagnait de l'apparition d'une nouvelle bande aux plus grandes longueurs d'onde suite aux contraintes techniques de l'appareillage utilisé.

Schéma IV.7 : Spectres UV de **42Cl** : (—) dans l'obscurité, (—) après 5 min d'irradiation, (—) après 15 min d'irradiation



IV.5. CONCLUSION

Nous avons mis en évidence que l'insertion d'un composé de type triarylméthane dans une chaîne conjuguée TV conduisait à un système isolant. L'ionisation en présence d'acide (chromophore substitué par un groupement hydroxyle) génère une augmentation de la conductivité de quelques ordres de grandeur. En solution, nous avons obtenu un interrupteur acido-basique moléculaire, cependant, quand le chromophore est substitué par un groupement photolabile (brome), le pourcentage d'ionisation est faible, en solution comme en phase solide et l'alternance de période d'irradiation et d'obscurité ne permet pas de commuter entre l'état isolant et conducteur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Jestin, I.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942-945.
- (2) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stievenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150-8158.
- (3) Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.
- (4) Brown, A. R.; Jarrett, C. P.; Leeuw, D. M. d.; Matters, M. *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37-55.
- (5) Apperloo, J. J.; Raimundo, J.-M.; Frère, P.; Roncali, J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1698-1707.
- (6) Smie, A.; Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 363-366.
- (7) Geiger, M. W.; Turro, N. J.; Waddell, W. H. *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 15-24.
- (8) *Photochromism in Molecules and Systems*; Heinz Dürr
Henri Bouas-Laurent ed.; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (9) Brown, R. G.; Cosa, J. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 429-431.
- (10) Manring, L. E.; Peters, K. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3516-3520.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons synthétisé une nouvelle famille de molécules combinant une unité chromophorique (triarylméthane) reliée à deux chaînes conjuguées de type thiénylènevinylène (TV).

A l'état fondamental, l'insertion du chromophore dans l'oligomère rompt la conjugaison entre les segments TV : le système est isolant. Ces composés s'apparentent à des polymères auto-dopés : l'ionisation des molécules correspond à la génération d'un porteur de charge. La conductivité augmente de quelques ordres de grandeur entre l'état fondamental et l'état excité : un transport de charge s'effectue dans la molécule : des chaînes vers le centre chromophorique. Les formes neutre et ionisée des molécules cibles ont été parfaitement identifiées par spectroscopie UV compte tenu du très fort déplacement bathochromique observé vers le visible ou le proche infrarouge.

Ces composés se comportent comme des interrupteurs moléculaires. Quand le chromophore est substitué par un groupe hydroxyle, la commutation entre un état isolant et un état plus conducteur est réalisée par addition d'acide ou de base, elle a été répétée pendant huit cycles sans aucune fatigue du matériau et avec une réponse instantanée. En revanche, quand le chromophore porte un substituant photo-labile (atome de brome), la commutation sous irradiation est beaucoup moins sensible et rapide.

Ces composés nouveaux ouvrent donc une nouvelle voie pour la conception de nanomatériaux (plastiques) photoconducteurs. L'amélioration des performances nécessitera sans doute l'utilisation de groupements photosensibles différents (CN, Tos, ..) qui auraient des temps de réponse encore plus brefs.

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. METHODES ET TECHNIQUES OPERATOIRES

Solvants et réactifs

Les composés chimiques commerciaux ont été utilisés sans purification préalable sauf indication contraire.

Certains solvants pour synthèse ont été séchés et distillés avant utilisation selon les procédés classiques :

- THF sur Na / benzophénone.
- Acétonitrile et dichlorométhane sur CaH_2 .

Pour la spectroscopie UV, des solvants commerciaux de qualité spectroscopique ont été utilisés.

Il a été vérifié que ces solvants ne présentaient pas d'impuretés absorbant dans le domaine spectroscopique étudié.

Résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les spectres RMN proton et carbone ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 250, sauf dans quelques cas mentionnés. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane) en utilisant les signaux résiduels des solvants deutérés (chloroforme- d_1 ou DMSO- d_6) comme référence. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz. Pour une lecture simple de l'attribution des signaux, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, m pour multiplet.

Points de Fusion.

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un banc Kofler ($60^\circ\text{C} < F < 250^\circ\text{C}$) préalablement étalonné.

Spectrométrie de masse.

Les spectres de masse ont été réalisés par le Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) à Bordeaux. Les Spectres par impact électronique (EI) et LSIMS ont été effectués sur un spectromètre VG Autospec-Q en utilisant le meta-hydroxynitrobenzène (NBA) comme matrice. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés sur un spectromètre MicromassTofSpecE. Source : laser UV pulsé à azote ($\lambda = 337$ nm, pulse 4 ns). Matrice : DHB (acide-2,5-dihydroxybenzoïque) + acide trifluoroacétique.

Chromatographie sur couche mince et sur colonne.

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaques d'aluminium recouvertes de silica gel « Merck[®] 5554 ».

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur silica gel 60 « Merck[®] 9385, 70-230 mesh » pour élution par gravité et « Merck[®] 9385, 230-400 mesh » pour une séparation éclair.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La chromatographie d'exclusion stérique a été effectuée sur un appareil équipé d'une pompe Milton Roy CM 4000 et équipé d'un système de détection UV Milton Roy SM 4000 (analyse 280 nm), d'un intégrateur Merck® D-2500 et d'une colonne PLgel 5µm 50 Å 300 × 7,5 mm (Polymer Laboratories). L'élution est réalisée dans les conditions suivantes : température ambiante, débit 0,5 mL:min, solvant THF.

Spectrométrie d'absorption électronique.

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés sur un appareil Hitachi® U-3300 à double faisceau et sur un spectrophotomètre Hewlett Packard® HP 8453 à simple faisceau, à barrette de diodes.

Les spectres UV/Vis/NIR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre CARY®5 UV/Vis/NIR.

Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante (20°C).

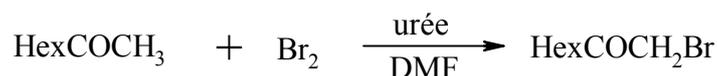
Modélisation Moléculaire

L'étude théorique des molécules a été effectuée par PM3 (MOPAC) pour les calculs d'optimisation de géométrie et ZINDO (INDO-S/SCF-CI) pour les calculs des spectres UV. Ces logiciels sont inclus dans Cache® (Oxford Chemistry).

V.2. SYNTHÈSE

V.2.1. Synthèse du 3,4-dihexylthiophène (4)

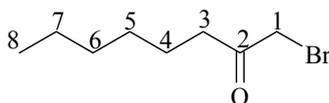
- **1-Bromo-octan-2-one (1) :**



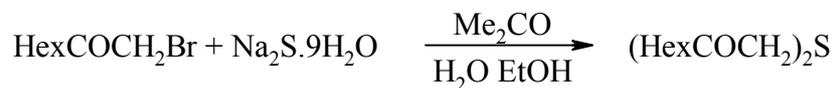
Dans un bicol de 2L, de l'urée (84 g, 0,71 mol) est mise en solution dans 600mL de DMF à 0°C. On additionne en une seule fois la 2-octanone (73 mL, 0,47 mol) puis on ajoute goutte-à-goutte le dibrome (28,9 mL, 0,56 mol). Après retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 48 heures. Après extraction à l'éther diéthylique, lavage à neutralité de la phase étherée, séchage sur sulfate de magnésium puis évaporation des solvants sous pression réduite, on obtient 90 g d'une huile de couleur orangé qui sera utilisée sans autre purification.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 3,89 (s, 2H, **H-1**) ; 2,65 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, **H-3**) ; 1,58-1,73 (m, 2H, **H-4**) ; 1,25-1,39 (m, 6H, **H-5,6,7**) ; 0,86-0,99 (m, 3H, **H-8**).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 202,3 ; 39,9 ; 34,4 ; 31,1 ; 28,7 ; 23,8 ; 22,5 ; 14,0.



- **1,5-Di-*n*-hexyl-3-thiapentane-1,5-dione (2) :**

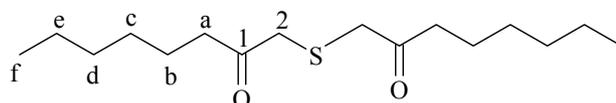


Dans un ballon de 1L, au cours de l'addition goutte-à-goutte d'une solution de Na₂S·9H₂O (52,2 g, 0,220 mol) dans 500 mL d'un mélange éthanol : eau (1:1) à une solution du produit brut **1** (90g, 0,44 mol) dans 250mL d'acétone à 0°C. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Une dizaine de minutes après la fin de l'addition, le mélange est filtré et le solide est lavé avec de l'éther de pétrole refroidi à 5°C. On obtient 26,88 g (94 mmol) de **2** pur sous forme d'un solide blanc. Le rendement global par rapport à la 2-octanone est 20%.

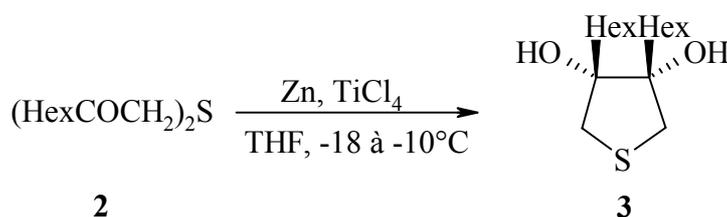
F = 77°C

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 3,28 (s, 4H, **H-2**) ; 2,54 (t, 4H, **H-a**, $^3J = 7,3$ Hz) ; 1,57 (m, 4H, **H-b**) ; 1,27 (m, 12H, **H-c,d,e**) ; 0,86 (m, 6H, **H-f**).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 205,3 ; 41,2 ; 40,8 ; 31,6 ; 28,8 ; 23,8 ; 22,5 ; 14,0.



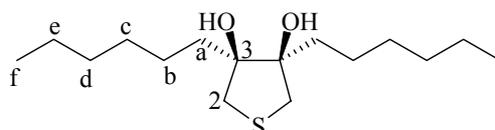
• **3,4-Di-*n*-hexyl-*cis*-thiolane-3,4-diol (3) :**



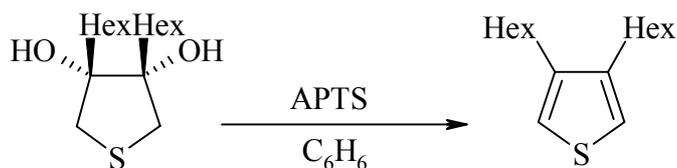
Dans un ballon de 1L préalablement séché à l'étuve (100°C), sous argon, on introduit du zinc (36,87 g, 0,56 mol), **2** (26,88 g, 94 mmol) et 600 mL de THF anhydre. Après refroidissement sous agitation du mélange à -18°C , on additionne lentement du tétrachlorure de titane (IV) (31 mL, 282 mmol). On laisse remonter la température à -10°C et on maintient sous agitation le milieu réactif pendant 5 heures. La réaction est inhibée par addition de glace puis le pH est amené à 8-9 par addition d'une solution aqueuse saturée en Na_2CO_3 . Après addition de 400 mL de pentane, l'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, la phase organique est concentrée, lavée dix fois à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et les solvants organiques sont évaporés sous pression réduite. On obtient 18,95 g (66 mmol, 70%) d'une huile jaune.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 3,28 (s, 2H, **OH**) ; 2,85 (t, 4H, $^3J = 7,3$ Hz, **H-a**) ; 1,51 (m, 4H, **H-b**) ; 1,29 (m, 12H, **H-c,d,e**) ; 0,88 (m, 6H, **H-f**).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 151,6 ; 144,4 ; 130,3 ; 31,7 ; 31,6 ; 29,8 ; 29,3 ; 29,2 ; 28,3 ; 27,1 ; 22,6 ; 14,1



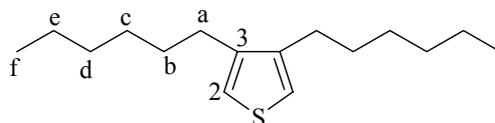
- **3,4-Di-*n*-hexylthiophène (4) :**



Dans un montage Dean-Stark, on porte au reflux une solution de **3** (18,95 g, 66 mmol), d'APTS (3,77 g, 19,8 mmol) dans 500mL de benzène. La réaction est stoppée dès que l'on ne récupère plus d'eau, le mélange est alors refroidi puis lavé à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation sous pression réduite du solvant, le produit brut obtenu est purifié sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole). On obtient 13,31 g (52,8 mmol, 80%) d'une huile incolore.

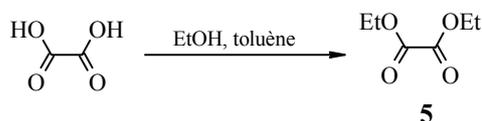
RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 6,89 (s, 2H, **H-2**) ; 2,51 (t, 4H, ³J = 7,4 Hz, **H-a**) ; 1,62 (m, 4H, **H-b**) ; 1,34 (m, 8H, **H-c,d,e**) ; 0,88 (m, 6H, **H-f**).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 140,1 ; 119,9 ; 31,9 ; 29,7 ; 28,9 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,2.



V.2.2. Synthèse du 3,4-dipropyloxythiophène (10)

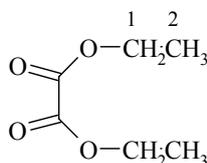
- **Oxalate de diéthyle (5) :**



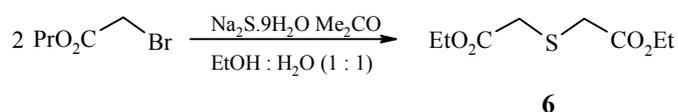
Dans un montage de Dean-Stark, on porte à reflux un mélange d'acide oxalique (100 g, 1,1 mol), d'éthanol absolu (200 mL, 3,37 mol) dans 500 mL de toluène. Après élimination totale de l'eau, on évapore les solvants sous pression réduite, on obtient ainsi 111 g (0,76 mol, 69%) du produit désiré sous forme d'une huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 4,35 (q, 4H, $J = 7,3$ Hz, $J = 7,0$ Hz, **H-1**) ; 1,38 (t, 6H, $J = 7,3$ Hz, **H-2**)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 157,9 ; 63,2 ; 13,9.



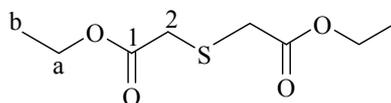
• **3-Thio-1,5-dipentanoate de propyle (6) :**



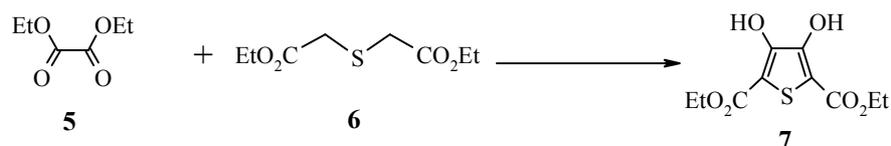
A un mélange de bromoacétate d'éthyle (100 g, 0,40 mol) et d'acétone (250 mL) refroidi à 0°C, on additionne lentement une solution de sulfure de sodium nonahydraté (99,4 g, 0,414 mol) dans 500 mL d'une mélange éthanol : eau (1:1). Après 4 jours d'agitation à température ambiante, le mélange est concentré sous pression réduite puis dilué dans de l'éther diéthylique. La phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on obtient 37,6 g (0,22 mol, 92%) d'une huile incolore qui ne nécessite aucune purification ultérieure.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 4,20 (q, 4H, $J = 7,3$ Hz, **H-a**) ; 3,38 (s, 4H, **H-2**) ; 1,29 (t, 6H, $J = 7,3$ Hz, **H-b**).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 169,9 ; 61,6 ; 33,7 ; 14,2.



• **3,4-Dihydroxy-2,5-dithiophénoate d'éthyle (7) :**

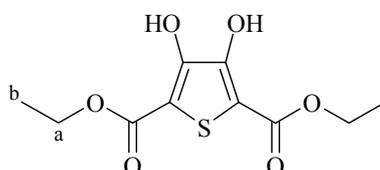


Sous azote, on prépare une solution d'éthanolate de sodium par addition de sodium métallique (8 g, 348 mmol) à 200 mL d'éthanol absolu à 0°C. Quand la quasi-totalité du sodium a réagi, on ajoute goutte-à-goutte une solution de **5** (20,3 g, 139 mmol) et **6** (28,6 g, 139 mmol) dans 150 mL d'éthanol absolu. Dès l'addition des premières gouttes, la solution devient jaune et opaque, l'agitation à température ambiante est maintenue pendant 12 heures. Après hydrolyse acide et filtration, on récupère 24,9 g (95,8 mmol, 70%) de **7** sous forme d'une solide blanc d'aspect cotonneux.

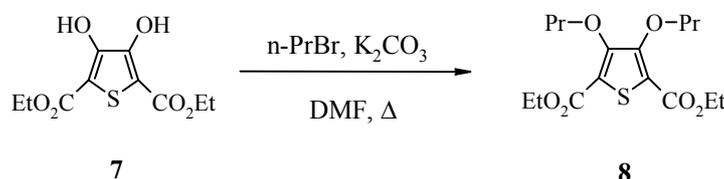
F = 140°C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 9,36 (s, 2H, OH) ; 4,39 (q, 4H, J = 7,0 Hz, H-a) ; 1,39 (t, 6H, J = 7,0 Hz, H-b).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 160,7 ; 151,8 ; 119,9 ; 61,3 ; 14,2 .



• **3,4-Di-*n*-propyloxy-2,5-dithiophénoate d'éthyle (8) :**

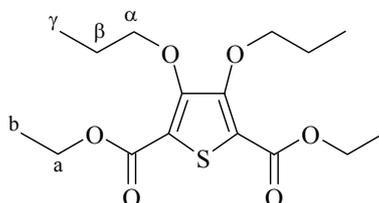


On chauffe à 80 °C un mélange de **7** (21,26 g, 82 mmol) ; de *n*-bromopropane (51 g, 368 mmol) dans 500 mL de DMF pendant 12 heures. Après retour à température ambiante, on ajoute 500 mL d'éther diéthylique et on lave la phase organique jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium et concentration sous pression réduite, on obtient 20,6 g (59,9 mmol, 74%) de **8** sous forme d'un solide blanc.

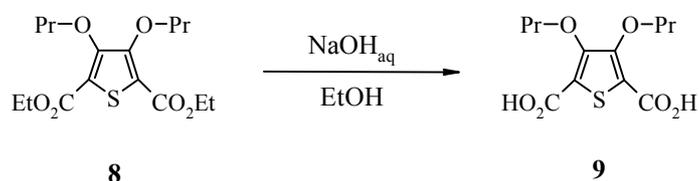
F = 155°C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 4,30 (q, 4H, J = 7,0 Hz, H-a) ; 4,11 (t, 4H, J = 7,1 Hz, H-α) ; 1,73 (q, 4H, J = 7,1 Hz ; H-β) ; 1,30 (t, 6H, J = 7,0 Hz, H-b) ; 1,05 (t, 3H, J = 7,1 Hz, H-γ).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 160,7 ; 153,7 ; 119,9 ; 76,6 ; 61,3 ; 23,3 ; 14,2 ; 10,3.



• Acide 3,4-di-*n*-propyloxy-2,5-thiophènedicarboxylique (9) :

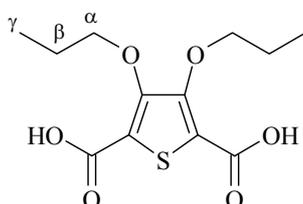


On chauffe à reflux **8** (17,25 g, 50 mmol) dans un mélange d'une solution aqueuse de soude à 10% (40 mL, 10 mmol) et de 50 mL d'éthanol absolu. Après retour à température ambiante, on additionne au mélange réactionnel de l'eau puis une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 25% jusqu'à précipitation. Le produit est filtré puis séché sous pression réduite. On obtient 13,7 g (47,6 mmol, 95%) d'une poudre blanche.

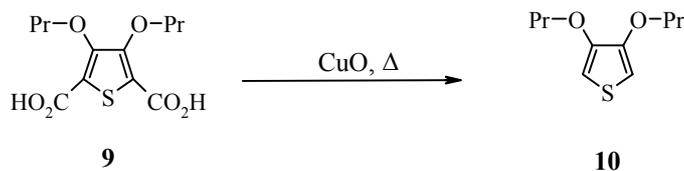
F = 127°C

RMN ¹H (DMSO) δ (ppm) : 4,11 (t, 4H, J = 7,1 Hz, H-α) ; 1,78 (q, 4H, J = 7,1 Hz, H-β) ; 0,98 (t, 3H, J = 7,1 Hz, H-γ).

RMN ¹³C (DMSO) δ (ppm) : 161,7 ; 152,3 ; 122,8 ; 75,8 ; 22,8 ; 10,2.



• **3,4-Di-*n*-propyloxythiophène (10) :**

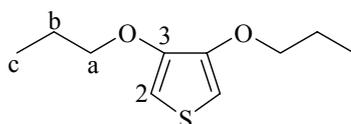


On chauffe dans un four à boules un mélange intime de **9** (12,8g, 44,7 mmol) et d'oxyde de cuivre (II) (une pointe de spatule) à 250°C. Après arrêt du dégagement gazeux, le produit est distillé sous pression réduite à 240°C. On obtient 8,25 g (41,3 mmol, 81%) d'aiguilles blanches.

F = 85°C

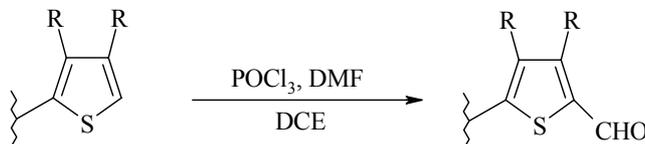
RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 6,16 (s, 2H, **H-2**) ; 3,94 (t, 4H, *J* = 7,2 Hz, **H-a**) ; 1,84 (m, 4H, **H-b**) ; 1,01 (t, 6H, *J* = 7,1 Hz, **H-c**).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 147,5 ; 96,9 ; 72,0 ; 22,4 ; 10,5.



IV.2.3. Synthèse des oligomères (composés 11 à 22 et 25,26)

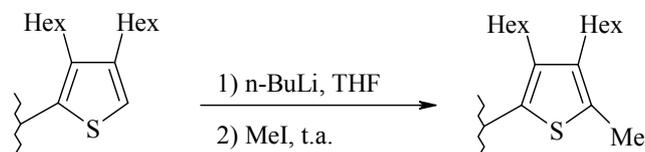
• **Mode opératoire général pour les formylations de Vilsmeier-Haack (a) :**



Sous azote, on ajoute POCl₃ (1,3 éq.) à une solution, préalablement refroidie à 0°C, du composé à formyler (1 éq.), de DMF (1,5 éq.), dans le 1,2-dichloroéthane (DCE). On laisse lentement remonter la température à l'ambiante puis on chauffe à reflux de 4 à 16 heures. Le mélange est amené à neutralité par addition d'une solution à 10% d'acétate de sodium, puis extrait au dichlorométhane. Après lavage de la phase organique, séchage sur sulfate de

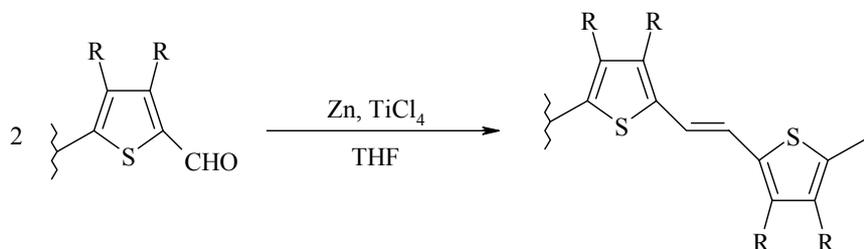
magnésium et évaporation des solvants, le produit brut obtenu est purifié sur colonne ouverte de silice.

- **Mode opératoire général pour les méthylations (b) :**



Sous azote, on refroidit à -78°C (0°C pour **4**) sous agitation une solution du produit à méthyler dans du THF fraîchement distillé. On additionne alors goutte-à-goutte n-BuLi (1,6 M dans hexanes) (1,2 éq.). Dix minutes après la fin de l'addition, l'iodure de méthyle (1,1 éq.) est ajouté lentement. On laisse ensuite remonter la solution jusqu'à température ambiante et on maintient l'agitation à température ambiante pendant 6 heures. Le mélange est hydrolysé par addition d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium saturée puis extrait à l'éther diéthylique. Après lavage de la phase organique par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchage sur sulfate de magnésium, le produit est concentré sous pression réduite. Le composé sera formylé sans autre purification.

- **Mode opératoire général pour les couplages de McMurry (c) :**



Sous argon, on additionne goutte-à-goutte du tétrachlorure de titane (1,2 éq.) à une suspension de zinc (2,4 éq.) dans du THF sec à 0°C . Après deux heures d'agitation à 0°C , on ajoute une solution du produit formylé (1 éq.) dans du THF. On laisse remonter lentement la température puis on chauffe à reflux de 3 à 6 heures. Après retour à température ambiante, le milieu est hydrolysé par addition d'eau glacée puis extrait à l'éther diéthylique. Après lavage de la phase organique, séchage sur MgSO_4 et évaporation des solvants, on obtient un mélange des isomères *E* et *Z*. Pour des raisons pratiques, les isomères seront séparés après formylation ou isomérisés selon le mode opératoire (d).

- **Mode opératoire pour effectuer les isomérisations (d) :**

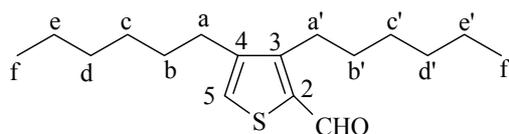
Un cristal de diiode est ajouté à une solution du produit à isomériser dans le benzène puis le mélange est laissé à la lumière solaire pendant plusieurs jours. Le mélange est lavé avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 10% puis à l'eau. La phase organique est alors séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide. Le produit sera généralement purifié sur colonne.

- **3,4-Di-*n*-hexylthiophène-2-carboxaldéhyde (13) :**

Après formylation de **4** (10 g, 39,7 mmol) selon le mode opératoire (a), en présence de POCl₃ (4,44 mL, 47,6 mmol), de DMF (4,61 mL, 59,6 mmol) dans 250 mL de DCE, le produit est purifié sur colonne (éluant : éther de pétrole (EP):dichlorométhane 7:3). On obtient 8,9 g (31,8 mmol, 85%) d'une huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 10,0 (s, 1H, CHO) ; 7,34 (s, 1H, H-5) ; 2,88 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, H-a') ; 2,53 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, H-a) ; 1,59 (m, 4H, H-b,b') ; 1,32 (m, 12H, H-c,c',d,d',e,e') ; 0,90 (m, 6H, H-f,f').

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 183,1 ; 152,0 ; 144,8 ; 130,7 ; 32,2 ; 31,9 ; 29,7 ; 28,6 ; 23,0 ; 14,5.



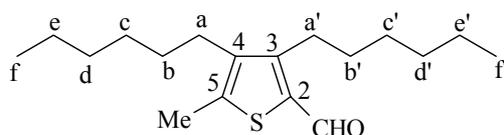
- **3,4-Di-*n*-hexyl-5-méthylthiophène-2-carboxaldéhyde (25) :**

Après avoir méthylié **4** (4 g, 15,9 mmol) selon le mode opératoire (b) en présence de *n*-BuLi (11,90 mL, 19,0 mmol) et d'iodure de méthyle (1,09 mL, 17,5 mmol) ; on obtient le 3,4-di-*n*-hexylméthylthiophène (3,8 g) sous forme d'une huile incolore. Le produit est formylé selon le mode opératoire (a) avec POCl₃ (1,60 mL, 17,1 mmol), DMF (2,11 mL, 21,45 mmol) dans 150 mL de DCE (temps de reflux : 3 heures).

La purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 8:2) donne une huile jaune très clair (2,73 g, 9,29 mmol, 58%).

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 9,93 (s, 1H, CHO) ; 2,83 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, **H-a'**) ; 2,47 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, **H-a**) ; 2,42 (s, 3H, **Me**) ; 1,56 (m, 4H, **H-b,b'**) ; 1,32 (m, 8 H, **H-c,c',d,d',e,e'**) ; 0,90 (m, 6H, **H-f,f'**).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 183,1 ; 152,0 ; 145,9 ; 144,8 ; 130,7 ; 32,2 ; 31,9 ; 29,7 ; 28,6 ; 23,0 ; 14,5 ; 14,1.

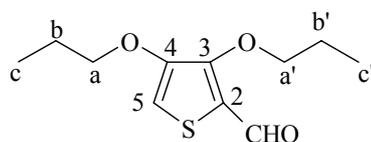


- **3,4-Di-*n*-propoxythiophène-2-carboxaldéhyde (15) :**

Le composé **15** est obtenu par réaction de **10** (1,89g, 9,43 mmol), POCl₃ (1,14 mL, 122 mmol), DMF (1,09 mL, 141 mmol) dans 150 mL de DCE selon le mode opératoire (a). Après purification sur silice (éluant : EP:dichlorométhane 1:1), on obtient 1,70 g (7,45 mmol, 79%) d'une huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 10,0 (s, 1H, CHO) ; 6,61 (s, 1H, **H-5**) ; 4,29 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz, **H-a**) ; 3,93 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz, **H-a'**) ; 1,80 (m, 4H, **H-b,b'**) ; 1,02 (m, 6H, **H-c,c'**).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 182,5 ; 153,8 ; 107,1 ; 72,2 ; 23,3 ; 22,5 ; 10,4 ; 10,3.



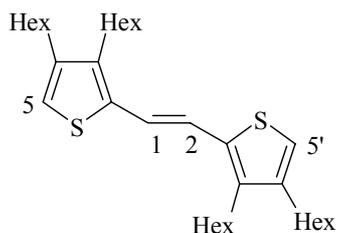
- **(*E*)-1,2-Bis[2-(3',4'-dihexyl-2'-thiénylvinyl)]-3,4-dihexyl-2-thiényléthylène (11) :**

Ce composé est obtenu par couplage de McMurry à partir de **13** (8 g, 28,6 mmol), TiCl₄ (3,76 mL, 34,3 mmol), Zn (4,75 g, 68,6 mmol) dans 100 mL de THF sec après 6 heures de reflux selon (c) et suite à une purification sur colonne ouverte de silice (éluant : EP:dichlorométhane 9:1), on obtient 6,42 g (12,2 mmol, 85%) de cristaux jaunes.

F = 50°C

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 7,01 (s, 2H, H-1,2) ; 6,77 (s, 2H, H-5,5') ; 2,59 (m, 4H) ; 2,48 (m, 4H) ; 1,58 (m, 8H) ; 1,35 (m, 24H) ; 0,90 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 143,3 ; 139,8 ; 136,9 ; 119,7 ; 117,7 ; 31,8 ; 31,7 ; 31,6 ; 31,0 ; 29,7 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,1 ; 27,0 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,1.

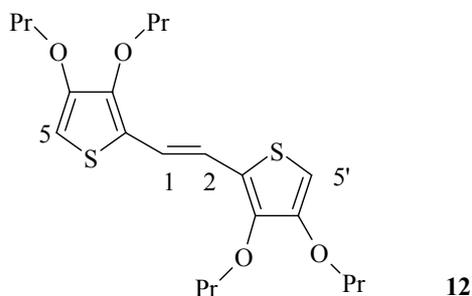


• **(E)-1,2-Bis[2-(3',4'-dipropoxy-2'-thiényl)vinyl]-3,4-dipropoxy-2-thiényl]éthylène (12) :**

La molécule **12** est obtenue par couplage de McMurry (**c**) de **15** (2,50 g, 10,9 mmol) en présence de zinc (1,81 g, 26,2 mmol) et de tétrachlorure de titane (IV) (2,48 mL, 13,1 mmol) dans 125 mL de THF. Après purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 7:3), on obtient 1,72 g (4,03 mmol, 74%) d'une huile orangé.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 6,99 (s, 2H, H-1,2) ; 5,99 (s, 2H, H-5,5') ; 4,02 (t, 4H, $J = 7,1$ Hz) ; 3,91 (t, 4H, $J = 7,1$ Hz) ; 1,81 (m, 8 H) ; 1,04 (m, 12 H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 152,7 ; 144,3 ; 126,7 ; 117,0 ; 94,0 ; 75,1 ; 71,5 ; 23,4 ; 22,5 ; 10,6 ; 10,5.

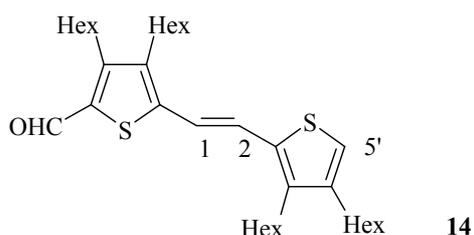


- **(E)-1-(5-Formyl-3,4-dihexyl-2-thiényle)-2-(3',4'-dihexyl-2'-thiényle)éthylène (14) :**

La molécule **14** est synthétisée à partir de **11** (7 g, 13,3 mmol) par formylation selon (a) en présence de POCl₃ (1,48 mL, 15,9 mmol), DMF (1,55 mL, 20,0 mmol) dans 200 mL de DCE. Après 6 heures de reflux suivi du traitement habituel et purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 8:3), on obtient 6,0 g (10,8 mmol, 81%) d'une huile jaune orangé.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 10,0 (s, 1H, CHO) ; 7,35 (d, 1H, *J* = 15, 4 Hz, **H-1**) ; 7,34 (s, 1H, **H-5'**) ; 6,99 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz, **H-2**) ; 2,88 (m, 2H) ; 2,53 (m, 6H) ; 1,57 (m, 8H) ; 1,33 (m, 24H) ; 0,89 (m, 12 H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 183,1 ; 154,3 ; 148,5 ; 142,5 ; 141,9 ; 141,4 ; 138,3 ; 137,5 ; 137,1 ; 122,3 ; 121,6 ; 37,2 ; 37,1 ; 37,0 ; 32,2 ; 31,9 ; 30,1 ; 29,7 ; 28,6 ; 27,4 ; 23,0, 14,5.



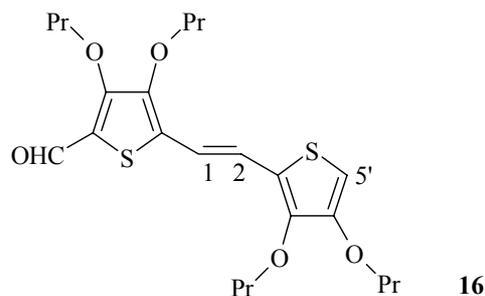
- **(E)-1-(5-Formyl-3,4-dipropyloxy-2-thiényle)-2-(3',4'-dipropyloxy-2'-thiényle)éthylène (16) :**

Le composé **16** est obtenu par formylation (a) de **12** (1,60 g, 3,74 mmol) avec POCl₃ (0,45 mL, 4,86 mmol), DMF (0,44 mL, 5,61 mmol) dans 50 mL de DCE. Après purification sur colonne de silice, on obtient 1,43g (3,14 mmol, 84%) d'un solide jaune.

F = 158°C

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 9,96 (s, 1H, CHO) ; 7,28 (d, 1H, *J* = 16,0 Hz, **H-1**) ; 6,95 (d, 1H, *J* = 16,0 Hz, **H-2**) ; 6,12 (s, 1H, **H-5'**) ; 4,27 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz) ; 4,08 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz) ; 4,01-3,89 (m, 4H, **H-**) ; 1,92-1,69 (m, 8H) ; 1,12-0,97 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 185,4 ; 160,5 ; 150,7 ; 148,4 ; 146,9 ; 145,8 ; 129,5 ; 135,3 ; 119,5 ; 117,9 ; 96,1 ; 80,3 ; 80,1 ; 79,8 ; 76,4 ; 24,2 ; 23,7 ; 23,5 ; 23,4 ; 10,7 ; 10,5.

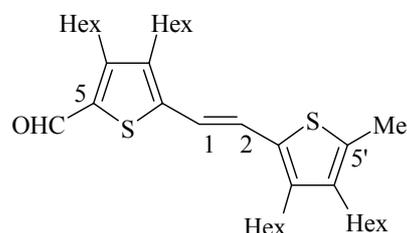


- **(E)-1-(5-Formyl-3,4-dihexyl-2-thiényl)-2-(3',4'-dihexyl-5'-méthyl-2'-thiényl)éthylène (26) :**

La molécule **11** (5,0 g, 9,47 mmol) est méthyliée selon le mode opératoire **(d)** avec du *n*-BuLi (7,10 mL, 11,36 mmol), MeI (0,65 mL, 10,4 mmol) dans 150 mL de THF. Le produit brut (4,8 g) est formylé selon **(a)** en présence de POCl₃ (0,99 mL, 10,6 mmol), de DMF (1,03 mL, 13,3 mmol) dans 150 mL de DCE. On obtient 3,51 g (6,16 mmol, 65%) d'une huile de couleur orangé.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 9,97 (s, 1H, CHO) ; 7,27 (d, 1H, *J* = 15,6 Hz, **H-1**) ; 6,86 (d, 1H, *J* = 15,6 Hz, **H-2**) ; 2,85 (m, 2H) ; 2,50 (m, 6H) ; 2,37 (s, 3H, Me) ; 1,61-1,09 (m, 32H) ; 0,95 (m, 12 H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 181,7 ; 152,9 ; 147,6 ; 144,0 ; 141,1 ; 139,1 ; 137,4 ; 134,5 ; 124,3 ; 120,9 ; 117,6 ; 44,1 ; 34,2 ; 31,7 ; 30,4 ; 29,7 ; 29,4 ; 27,6 ; 27,0 ; 22,7 ; 14,1 ; 13,7.



- **(E,E,E)-1,2-Bis[5-(3',4'-dihexyl-2'-thiénylvinyl)](3,4-dihexyl-2-thiényl)éthylène (17):**

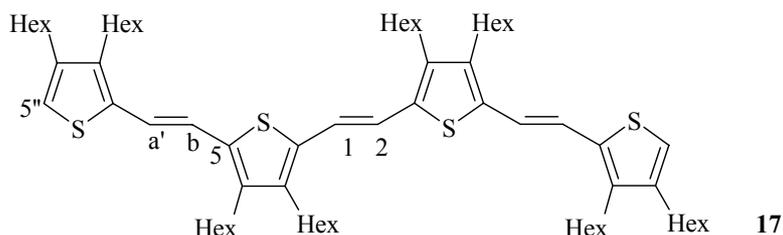
Le composé est obtenu par couplage de McMurry de la molécule **14** (6,0 g, 10,8 mmol), TiCl₄ (1,42 mL, 13,0 mmol), Zn (1,02 g, 16,2 mmol) dans 150 mL de THF.

On obtient après purification sur colonne de silice (éluant : EP) 4,55 g (4,21 mmol, 78%) d'un solide rouge.

F = 74°C (décomposition)

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 6,98 (s, 4H, **H**-a',b') ; 6,97 (s, 2H, **H**-1,2) ; 6,76 (s, 2H, **H**-5') ; 2,50 (m, 16H) ; 1,35 (m, 64H) ; 0,90 (m, 24H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 143,4 ; 141,5 ; 141,4 ; 140,0 ; 137,1 ; 135,5 ; 119,9 ; 119,4 ; 119,2 ; 117,9 ; 31,7 ; 31,6 ; 31,2 ; 30,9 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,0 ; 27,0 ; 26,9 ; 22,60 ; 14,1 ; 14,0.



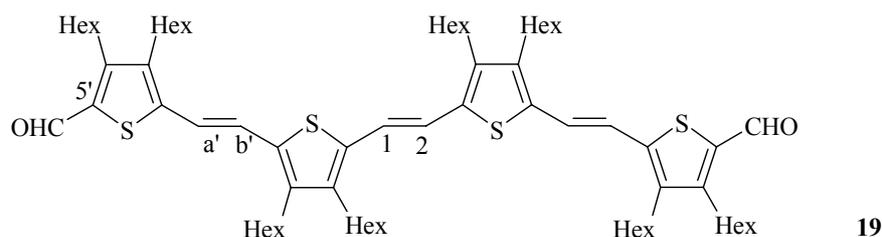
• **(E, E, E)-1,2-Bis-[5-(5'-formyl-3',4'-dihexyl-2'-thienylvinyl)-3,4-dihexyl-2-thiényl]éthylène (19) :**

La molécule **19** est synthétisée à partir de **17** (4,0 g, 3,70 mmol) selon le mode opératoire (c) par réaction de POCl_3 (1,38 mL, 14,8 mmol), de DMF (2,29 mL, 29,6 mmol) dans 150 mL de DCE. Après purification sur colonne de silice (éluant : EP puis EP:dichlorométhane 1:1), on obtient 3,0 g (2,66 mmol, 72%) d'une substance pâteuse de couleur violette.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 10,0 (s, 2H, CHO) ; 7,27 (d, 2H, $J = 15,5$ Hz, **H**-a') ; 7,02 (s, 2H, **H**-1,2) ; 6,96 (d, 2H, $J = 15,5$ Hz, **H**-b') ; 2,89 (m, 4H) ; 3,56 (m, 12H) ; 1,35 (m, 64H) ; 0,90 (m, 24H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 181,9 ; 153,09 ; 147,2 ; 144,1 ; 142,2 ; 141,6 ; 136,8 ; 134,7 ; 134,4 ; 123,7 ; 120,1 ; 118,3 ; 102,5 ; 31,8 ; 31,7 ; 31,1 ; 31,0 ; 29,6 ; 29,5 ; 29,4 ; 29,0 ; 27,0 ; 22,6 ; 14,0.

SM (EI) : 1136 ($M^{•+}$, 100%)



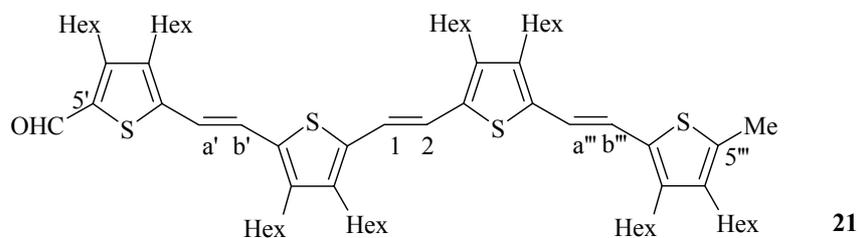
• **(E,E,E)-1-[5-(5'-formyl-3',4'-dihexyl-2'-thiénylvinyl)-3,4-dihexyl-2-thiényl]-2-[5''(3''',4'''-dihexyl-5''''méthyl-2''''-thiénylvinyl)-3''',4'''-dihexyl-2''-thiényl]éthylène (21) :**

Après méthylation de la molécule **17** (2,0 g, 1,85 mmol) selon le mode opératoire **(d)** en présence de *n*-BuLi (1,38 mL, 2,22 mmol), de MeI (0,125 mL, 2,03 mmol) dans 75 mL de THF, le produit brut (1,6 g) est formylé selon le mode opératoire **(a)**, les conditions expérimentales sont les suivantes : POCl₃ (0,25 mL, 2,71 mmol), DMF (0,27 mL, 3,47 mmol), DCE (50 mL). Après purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 6:4), on obtient 2,32 g (2,07 mmol, 56%) d'une huile violette.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 10,0 (s, 1H, CHO) ; 7,31 (d, 2H, *J* = 15,5 Hz, **H-a',a'''**) ; 7,0 (m, 2H, H-1,2) ; 6,95 (d, 1H, *J* = 15,5 Hz, **H-b,b'''**) ; 2,87 (m, 2H) ; 2,71-2,43 (m, 14H) ; 2,38 (s, 3H, **Me**) ; 1,75-1,22 (m, 64 H) ; 1,10-0,85 (m, 24 H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 181,7 ; 152,9 ; 147,6 ; 147,4 ; 144,0 ; 143,2 ; 141,2 ; 141,0 ; 140,9 ; 139,3 ; 139,1 ; 137,4 ; 134,5 ; 134,3 ; 133,7 ; 133,3 ; 133,0 ; 132,2 ; 124,3 ; 124,3 ; 120,9 ; 117,6 ; 116,8 ; 44,1 ; 34,2 ; 32,3 ; 31,7 ; 31,1 ; 30,4 ; 29,7 ; 29,5 ; 29,4 ; 27,6 ; 27,2 ; 27,0 ; 26,4 ; 22,7 ; 22,4 ; 14,2 ; 14,1 ; 14,0 ; 13,8 ; 13,7.

SM (EI) : 1122 ($M^{•+}$, 100%)

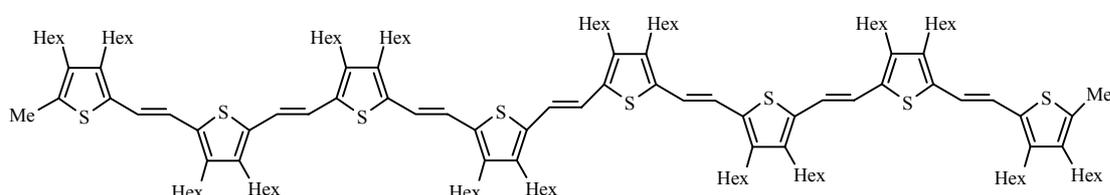


- **(E,E,E,E,E,E)-1,2-Bis{5-[5'-[5''-(3''',4'''-dihexyl-5'''-méthyl-2'''-thiényl-vinyl)-3'',4'''-dihexyl-2''-thiénylvinyl]-3',4'-dihexyl-2'-thiénylvinyl]-3,4-dihexyl-2-thiényl}éthylène (22) :**

Le composé **22** est obtenu par couplage de McMurry (c) de **21** (1,0 g, 0,89 mmol), TiCl₄ (0,12 mL, 1,07 mmol), Zn (0,14 g, 2,14 mmol) dans 75 mL de THF. Après extraction au dichlorométhane, purification sur colonne de silice (éluant : EP) et isomérisation selon (c), on obtient 650 mg (2,07 mmol, 66%) d'une huile violette.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 6,98 (s, 14H) ; 2,60 (m, 28H) ; 2,50 (m, 4H) ; 2,34 (s, 6H, Me) ; 1,68-1,35 (m, 128H), 0,92 (m, 48H).

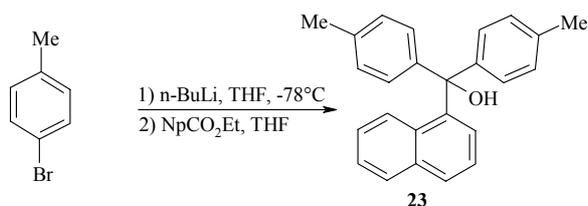
SM (FAB) : 2213 (M+1).



22

V.2.4. Synthèse linéaire des molécules cibles (23, 24, 27-31)

- **4,4'-Bis(tolyl)-1-naphtylcarbinol (23) :**

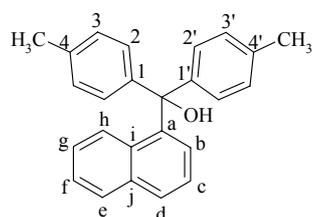


Sous azote, on refroidit à -78°C une solution de p-bromotoluène (12,8 g, 75 mmol) dans du THF sec (200 mL). Après l'addition lente de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexanes) (52 mL, 82,5 mmol), on observe la formation d'un précipité blanc, le lithien précipite. Dix à vingt minutes après la fin de l'addition, on ajoute une solution de 1-naphtanoate d'éthyle (6,5 g, 32,5 mmol) dans le THF (20 mL). Dès les premières gouttes, la solution devient jaune et limpide. On laisse remonter la température et on maintient l'agitation, à température ambiante, pendant 12 heures. Le mélange est hydrolysé par addition d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium puis extrait à l'éther diéthylique. Après lavage des phases étherées, séchage sur sulfate de magnésium puis distillation des solvants sous pression

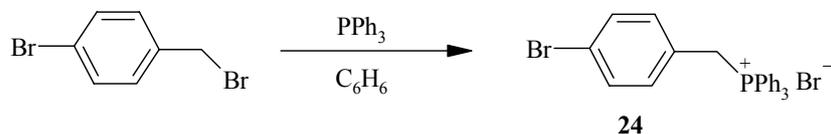
réduite, on obtient une huile jaune. Le produit pur est obtenu par précipitation dans l'éther de pétrole sous forme d'une poudre blanche (6,59 g, 19,5 mmol, 60%).

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8,17 (d, 1H, **H-b**, *J* = 8,6 Hz) ; 7,85 (t, 2H, **H-f,g**, *J* = 8,6 Hz) ; 7,43 (m, 1H, **H-c**) ; 7,32 (m, 2H, **H-e,d**) ; 7,17 (m, 8H, **H-2,2',3,3'**) ; 6,92 (d, 1H, **H-h**, *J* = 7,1 Hz) ; 3,29 (s, 1H, **OH**) ; 2,38 (s, 6H, 2×CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 144,3 ; 142,4 ; 136,7 ; 135,0 ; 131,4 ; 129,2 ; 128,9 ; 128,8 ; 128,5 ; 128,2 ; 127,7 ; 125,5 ; 125,3 ; 124,3 ; 83,2 ; 21,1.

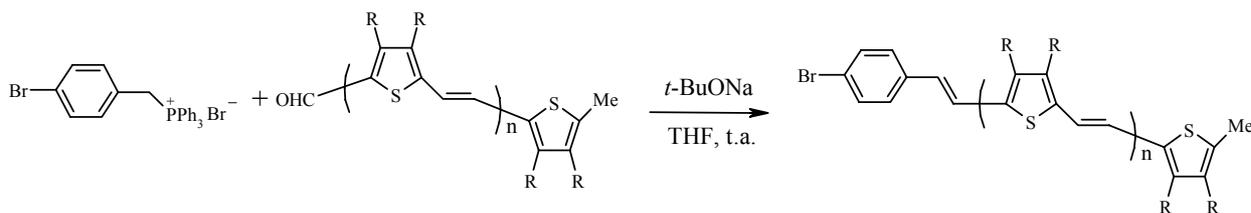


- Sel de phosphonium du 4-bromométhylbromobenzène (24) :**



Une solution contenant du 4-bromobromure de benzyle (3 g, 12 mmol), de la triphénylphosphine (3,15 g, 12 mmol) dans 40 mL de benzène est laissée pendant trois jours à température ambiante. Le précipité est filtré et rincé à l'éther de pétrole, on obtient 6 g (11,7 mmol, 98%) de poudre blanche avec un rendement quantitatif.

- Mode opératoire (e) : synthèse des composés 27, 28, 29**



Dans un ballon séché à l'étuve (100°C) puis refroidi sous argon, on introduit successivement le sel de phosphonium **24** (1 éq.), le *tert*-butylate de sodium (1,2 éq.) puis du THF fraîchement distillé. Le mélange devient rouge dès les premières gouttes de THF. Après 45 minutes d'agitation à température ambiante, on ajoute goutte-à-goutte une solution de **25**, **26** ou **21** (1,5 éq.) dans du THF. On laisse agiter le mélange pendant 12 heures à température ambiante puis on l'hydrolyse par addition d'eau. Après extraction à l'éther diéthylique, lavages de la phase organique avec successivement une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et de l'eau, séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, on obtient une substance huileuse. Le produit est ensuite isomérisé selon le mode opératoire (**d**) puis chromatographié sur colonne ouverte de silice.

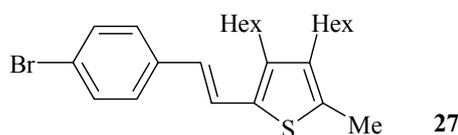
○ **Composé 27 :**

Par réaction de **25** (2,5 g, 8,50 mmol), **24** (2,90 g, 5,67 mmol), de *t*-butanoate de sodium (0,65 g, 6,80 mmol) dans 150 mL de THF, on obtient après isomérisation et purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 8:2) 2,03 g (4,54 mmol, 80%) du composé **27** sous forme d'une huile jaune pâle.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 7,45 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,30 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,20 (d, 1H, *J* = 15,9 Hz) ; 6,68 (d, 1H, *J* = 15,9 Hz) ; 2,60 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz) ; 2,48 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz) ; 2,32 (s, 3H, **Me**) ; 1,55-1,10 (m, 16H) ; 0,92 (m, 6H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 144,9 ; 138,7 ; 137,4 ; 137,2 ; 131,9 ; 130,8 ; 136,4 ; 126,4 ; 125,3 ; 122,5 ; 31,7 ; 30,6 ; 29,5 ; 25,5 ; 22,7 ; 14,1 ; 14,0

SM (FAB) : 448 (**M+1**, 100%)



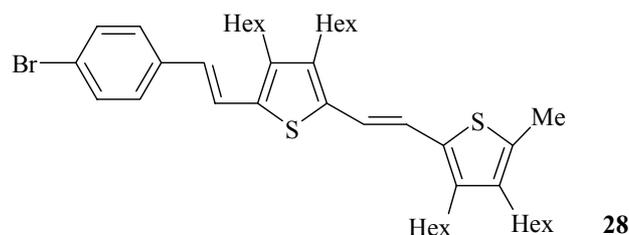
○ **Composé 28 :**

Le composé **28** est synthétisé à partir de **26** (1,7 g, 2,98 mmol), de *t*-butanoate de sodium (0,23 g, 2,39 mmol), de **24** (1,02 g, 1,99 mmol), dans 75 mL de THF. Après isomérisation et purification sur colonne de silice (éluant : EP:éther diéthylique 9:1), on obtient 1,24 g (1,71 mmol, 86%) d'une huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 7,45 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,32 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,23 (d, 1H, *J* = 15,3 Hz) ; 7,0 (d, 1H, *J* = 15,3 Hz) ; 6,91 (d, 1H, *J* = 15,0 Hz) ; 6,78 (d, 1H, *J* = 15,0 Hz) ; 2,58 (m, 6H) ; 2,44 (m, 2H) ; 2,34 (s, 3H), 1,23-1,54 (ma, 34 H) ; 0,91 (m, 12H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) :

SM (FAB) : 724 (M+1, 100%)



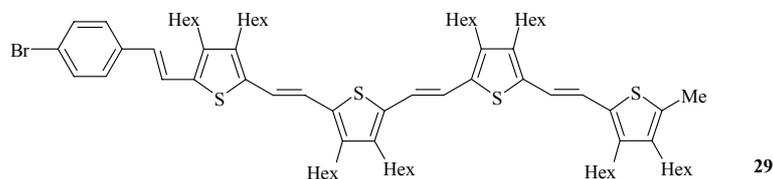
○ composé 29 :

Le composé **29** est synthétisé selon le mode opératoire (e), **21** (1,1 g, 0,98 mmol) en présence de **24** (0,33g, 0,65 mmol), et de *t*-butanoate de sodium (0,07 g, 0,78 mmol) dans 50 mL de THF. Le produit brut est isomérisé selon (d), et purifié sur colonne ouverte de silice (éluant : EP). Le produit pur est sous forme d'une huile rouge (0,75 g, 0,59 mmol, 91%).

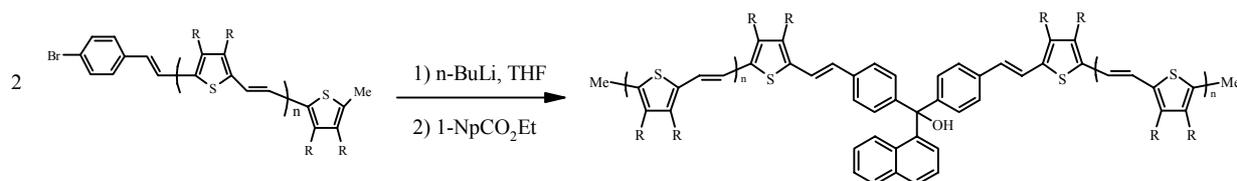
RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 7,45 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,32-7,11 (m, 8H) ; 6,95 (d, 1H, *J* = 15,5 Hz) ; 6,92 (d, 1H, *J* = 15,0 Hz) ; 6,79 (d, 1H, *J* = 15,0 Hz) ; 2,87 (m, 2H) ; 2,72-2,44 (m, 14H) ; 2,38 (s, 3H, Me) ; 1,77-1,24 (m, 64 H) ; 1,12-0,87 (m, 24 H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm) : 142,3 ; 141,5-142,0 ; 140,8 ; 139,1 ; 136,7 ; 135,3 ; 134,2 ; 131,8 ; 132,1 131,1 ; 130,8 ; 128,8 ; 128,7 ; 127,5 ; 32,1 ; 30,2 ; 30,1 ; 27,3 ; 22,0 ; 14,1 ; 13,5.

SM (LSIMS) : 1276 (M+1)



• Synthèse linéaires des molécules cibles 30, 31 :



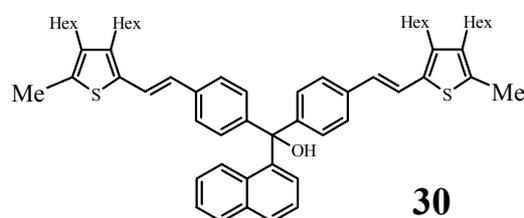
• Molécule 30

On refroidit à -78°C une solution de **27** (1,01 g, 2,27 mmol) dans 50 mL de THF sec. Après addition lente de *n*-BuLi (1,6 M dans l'hexane) (2,28 mL, 3,64 mmol), le mélange devient de couleur rouge, on ajoute alors une solution de 1-naphtanoate d'éthyle (182 mg, 0,91 mmol) dans 5 mL de THF. On laisse remonter la température à l'ambiante et on maintient l'agitation pendant 24 heures. Après hydrolyse du mélange par addition d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium, la solution est extraite à l'éther diéthylique. Les phases étherées sont lavées, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice (éluant : gradient de solvant EP : éther diéthylique de 10 : 0 à 7 : 3). On obtient une huile jaune (89 mg, 0,10 mmol, 11%).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,16 (d, 1H, 8,6 Hz) ; 7,86 (m, 2H) ; 7,52-7,12 (m, 13H) ; 6,97 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz) ; 6,76 (d, 2H, $J = 15,7$ Hz) ; 3,30 (s, 1H, OH) ; 2,42 (m, 4H) ; 2,38 (m, 4H) ; 2,35 (s, 6H, Me) ; 1,53-1,21 (m, 32H) ; 0,90 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 145,7 ; 141,9 ; 141,2 ; 138,9 ; 136,7 ; 135,0 ; 132,8 ; 131,9 ; 131,3 ; 129,4 ; 128,9 ; 128,8 ; 128,2 ; 128,1 ; 127,7 ; 125,8 ; 125,7 ; 124,3 ; 124,2 ; 120,9 ; 83,1 ; 31,7 ; 30,5 ; 29,5 ; 27,5 ; 27,1 ; 22,7 ; 14,1 ; 13,7.

SM (FAB) : 890 (M^+ , 100%).



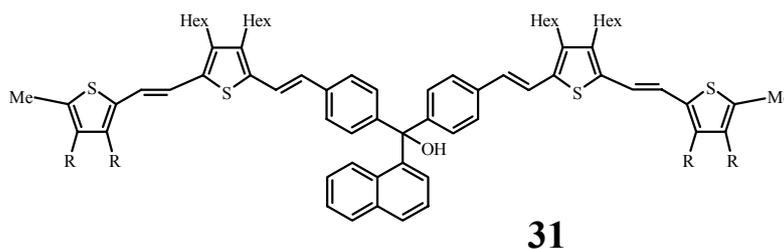
• Molécule 31

Selon le même mode opératoire que celui utilisé pour la molécule **30**, le composé **31** est obtenu par réaction de **28** (450 mg, 0,62 mmol) avec *n*-BuLi (0,62 mL, 1 mmol) et

CHAPITRE V : Partie expérimentale

naphtanoate d'éthyle (50 mg, 0,25 mmol) dans 50 mL de THF fraîchement distillé. Après purification du produit brut sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 9:1), on obtient 18,02 mg (0,012 mmol, 5%) d'une huile jaune.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,14 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz) ; 7,86 (m, 2H) ; 7,60-7,13 (m, 15H) ; 6,96 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz) ; 6,91 (d, 2H, $J = 15,7$ Hz) ; 6,66 (d, 2H, $J = 15,2$ Hz) ; 3,47 (s, 1H, OH) ; 2,64-2,41 (m, 16H) ; 2,35 (s, 6H, Me) ; 1,74-1,23 (m, 64H) ; 1,00-0,90 (m, 24H).

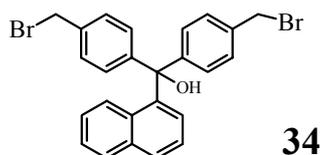


V.2.5. Synthèse convergente des molécules cibles (32 à 43)

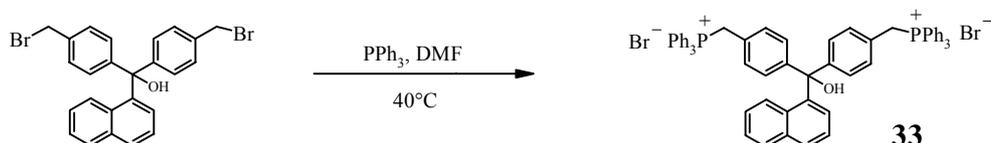
- **Synthèse du 4,4'-bis-(para-bromométhylphényl)-naphtalène-1-ylméthanol (34) :**

On chauffe à reflux pendant 3 heures une solution de **23** (2 g, 5,9 mmol), de NBS (2,3 g, 13 mmol) dans 60 mL d'acétate d'éthyle en présence d'une quantité catalytique d'AIBN. Après retour à température ambiante, le milieu est concentré puis dilué dans quelques mL de dichlorométhane. Le succinimide qui précipite est éliminé par filtration et le filtrat est dissous dans 60 mL d'acétate d'éthyle. On ajoute à la solution du NBS (1,15 g, 6,5 mmol), de l'AIBN (une pointe de spatule) et on chauffe à nouveau à 80 °C pendant 3 heures. Le mélange est refroidi, concentré sous pression réduite, purifié par chromatographie éclair sur colonne (éluant : EP : acétate d'éthyle 9 : 1) et le produit est précipité dans l'éther de pétrole sous forme d'une poudre blanche (1,08 g, 3,13 mmol, 53%).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,04 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz) ; 7,88 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz) ; 7,88 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz) ; 7,60-7,12 (m, 11 H) ; 6,88 (d, 1H, $J = 7,6$ Hz) ; 4,52 (s, 4H) ; 3,34 (s, 1H, OH).

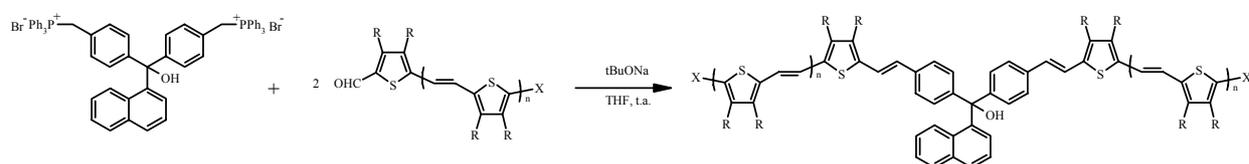


• **Synthèse du bis sel de phosphonium (33) :**



Dans un ballon de 100 mL sec et équipé d'un réfrigérant, on introduit **34** (4,5 g, 13,1 mmol), de la triphénylphosphine (7,54 g, 28,8 mmol) et 150 mL de DMF. On chauffe à 40°C, sous azote, pendant trois jours. Après retour à température ambiante, on ajoute 300 mL de toluène, le produit précipite. Il est filtré sur verre fritté puis séché sous pression réduite. On obtient une poudre blanche (9,10 g, 10,5 mmol, 80%)

• **Mode opératoire général (f) : synthèse des molécules 39, 40, 32, 41, 42, 43 :**



13	n = 0	R = Hex	X = H
14	n = 1	R = Hex	X = H
22	n = 3	R = Hex	X = Me
15	n = 0	R = OPr	X = H
16	n = 1	R = OPr	X = H
	n = 0	R = H	X = H

39	n = 0	R = Hex	X = H
40	n = 1	R = Hex	X = H
32	n = 3	R = Hex	X = Me
41	n = 0	R = OPr	X = H
42	n = 1	R = OPr	X = H
43	n = 0	R = H	X = H

Dans un ballon sec sous argon, on introduit **34** (1 éq.), du *tert*-butanoate de sodium (2,4 éq.) puis du THF fraîchement distillé. A la solution rouge agitée pendant 45 minutes à température ambiante, on additionne goutte-à-goutte une solution du produit formylé (2 éq.) dans du THF. L'agitation est maintenue pendant 12 à 24 heures. Le mélange est hydrolysé par addition d'eau puis extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées, séchées

sur sulfate de magnésium et concentrées sous pression réduite. Le produit brut est purifié sur silice après isomérisation selon le mode opératoire (d).

○ **Molécule 39**

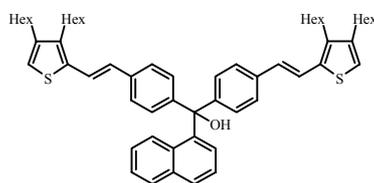
La molécule **39** est obtenue par réaction de **13** (250 mg, 0,83 mmol), **33** (455 mg, 0,45 mmol) et de *t*-butanoate de sodium (94 mg, 0,98 mmol) dans 50 mL de THF selon le mode opératoire (f). Après purification sur colonne de silice (éluant : EP : dichlorométhane 8 : 2), on obtient 80 mg ($9,28 \cdot 10^{-2}$ mmol, 20%) de **39** sous forme d'une huile jaune.

IR ν (cm^{-1}) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1460 ; 1100.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,16 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz) ; 7,87 (m, 2H) ; 7,49 (d, 4H, $J = 8,3$ Hz) ; 7,31-7,10 (m, 9H) ; 6,96 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz) ; 6,76 (d, 2H, $J = 15,7$ Hz) ; 6,75 (s, 2H) ; 3,2 (s, 1H, OH) ; 2,41 (m, 4H) ; 2,38 (m, 4H) ; 1,20-1,52 (m, 32 H) ; 1,02-0,87 (m, 12 H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 145,6 ; 141,9 ; 141,2 ; 138,9 ; 136,7 ; 135,0 ; 132,7 ; 131,8 ; 131,4 ; 129,4 ; 128,9 ; 128,7 ; 123,8 ; 128,1 ; 127,7 ; 125,8 ; 125,7 ; 124,3 ; 124,2 ; 120,9 ; 119,8 ; 83,1 ; 31,7 ; 30,5 ; 29,5 ; 27,5 ; 27,1 ; 22,7 ; 14,0.

SM (FAB) : 863 (M+1)



39

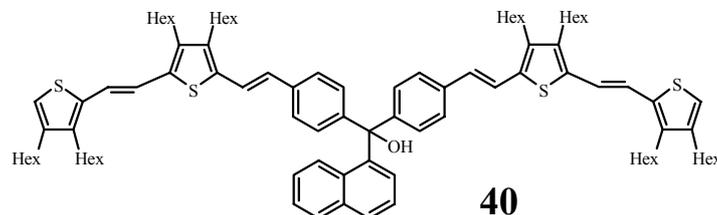
○ **Molécule 40**

Selon le mode opératoire (f), on met à réagir **33** (748 mg, 0,733 mmol), le *tert*-butanoate de sodium (169 mg, 1,76 mmol) et **14** (815 mg, 1,47 mmol) dans 50 mL de THF. Lors de la purification sur silice (éluant : EP : dichlorométhane 9 : 1) le produit se dégrade, on ne récupère que 75 mg ($5,30 \cdot 10^{-2}$ mmol, 7%) d'une huile jaune orangé.

IR ν (cm^{-1}) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1460 ; 1100

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8,13 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz) ; 7,85 (m, 2H) ; 7,60-7,13 (m, 15H) ; 6,97 (d, 1H, *J* = 7,4 Hz) ; 6,90 (d, 2H, *J* = 15,7 Hz) ; 6,81 (s, 2H) ; 6,63 (d, 2H, *J* = 15,2 Hz) ; 3,47 (s, 1H, OH) ; 2,64-2,41 (m, 16H) ; 1,73-1,21 (m, 64H) ; 1,02-0,87 (m, 24H).

SM (FAB) : 1415 (M+1)



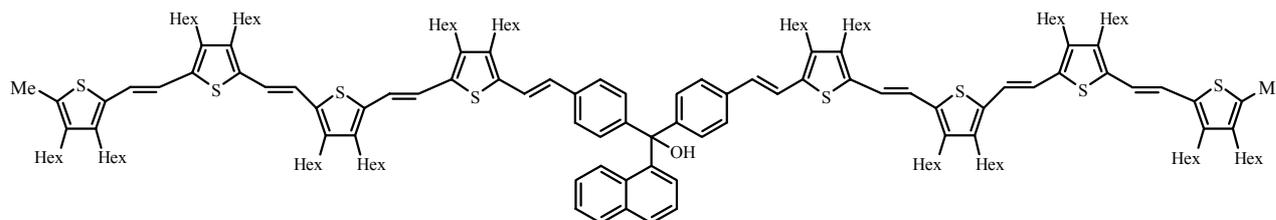
○ Molécule 32

Les composés **21** (500 mg, 0,456 mmol), **33** (233 mg, 0,228 mmol) et le *tert*-butanoate de sodium (53 mg, 0,547 mmol) dans 75 mL de THF selon le mode opératoire (f). Après purification sur silice (éluant : EP puis EP:dichlorométhane 9:1), on obtient 186 mg ($7,31 \cdot 10^{-2}$ mmol, 32%) d'une huile rose violacé.

IR v (cm⁻¹) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1460 ; 1100.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 8,11 (d, 1H, 8,6 Hz) ; 7,85 (m, 2H) ; 7,50-7,08 (m, 23H) ; 7,0-6,86 (m, 5H) ; 3,34 (s, 1H, OH) ; 2,58-2,37 (m, 32H) ; 2,30 (s, 6H, Me) ; 1,62-1,10 (m, 128H) ; 1,0-0,72 (m, 24H).

SM (FAB) : 2547 (M+1)



○ Molécule 41

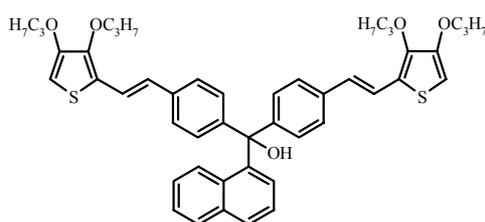
On obtient **41** par réaction de **33** (1,20 g, 1,18 mmol), de *t*-butanoate de sodium (159 mg, 0,59 mmol) et de **15** (542 mg, 2,36 mmol) dans 75 mL de THF. Après purification sur silice (éluant : EP 100% puis EP:dichlorométhane 1:1), le produit est huileux et de couleur orange (143 mg, 0,188 mmol, 16%).

IR v (cm⁻¹) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1460 ; 1150 ; 1100.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : 8,08 (d, 1H, $J = 8,6$ Hz) ; 7,87 (m, 2H) ; 7,37-7,11 (m, 13H) ; 6,83 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz) ; 6,77 (d, 2H, $J_{\text{trans}} = 15,9$ Hz) ; 5,98 (s, 2H) ; 4,02 (t, 4H, $J = \text{Hz}$) ; 3,83 (t, 4H, $J = \text{Hz}$) ; 3,38 (s, 1H, OH) ; 1,82-1,73 (m, 8H) ; 1,0 (m, 12H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm) : 150,5 ; 146,1 ; 144,4 ; 141,9 ; 136,2 ; 135,2 ; 135,0 ; 131,4 ; 128,8 ; 128,1 ; 127,7 ; 126,0 ; 125,7 ; 125,4 ; 125,1 ; 124,4 ; 119,1 ; 107,2 ; 94,4 ; 83,1 ; 75,3 ; 72,1 ; 23,4 ; 22,5 ; 10,6 ; 10,3.

SM (FAB) : 759 (M+1)



41

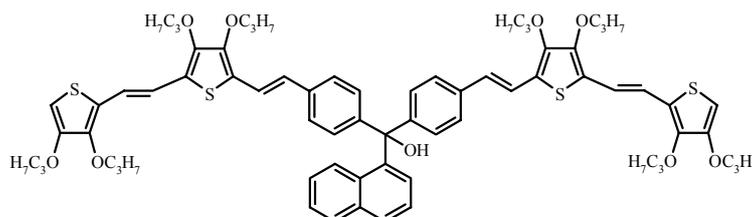
○ **Molécule 42**

La molécule **42** est obtenue par réaction de **16** (630 mg, 1,38 mmol), **33** (705 mg, 0,69 mmol) et de *t*-butanoate de sodium (159 mg, 1,66 mmol) dans 80 mL de THF selon le mode opératoire (f). Après purification sur colonne de silice (éluant : EP:dichlorométhane 3:7), on obtient 212 mg (0,176 mmol, 27%) d'une huile orange.

IR ν (cm^{-1}) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1460 ; 1150 ; 1100.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm) : : 8,10 (d, 1H, 8,6 Hz) ; 7,86 (m, 2H) ; 7,37-7,09 (m, 15H) ; 6,85 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz) ; 6,77 (d, 2H, $J_{\text{trans}} = 15,9$ Hz) ; 6,69 (d, 2H, $J_{\text{trans}} = 15,5$ Hz) ; 5,97 (s, 2H) ; 4,01-3,84 (m, 16H) ; 3,33 (s, 1H, OH) ; 1,85-1,70 (m, 16H) ; 1,03-0,97 (m, 24H).

SM (FAB) : 1207 (M+1)



42

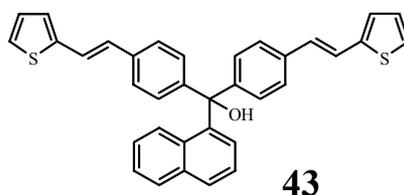
○ **Molécule 43**

Dans un ballon préalablement séché à l'étuve, on met à réagir le composé **33** (2,3 g, 3,1 mmol), n-BuLi (4,8 mL, 7,7 mmol), du thiophène-2-carboxaldéhyde (0,76 g, 6,8 mmol) selon le mode opératoire (**f**) pendant 48 heures à température ambiante. Après isomérisation selon (**d**), le produit est purifié sur colonne ouverte de silice (éluant : EP : acétate d'éthyle 1:9), on obtient une huile jaune (1,06g, 2,0 mmol, 65 %).

IR ν (cm^{-1}) : 3650 ; 3450 ; 3040 ; 3010 ; 1670 ; 1100.

RMN ^1H (CDCl_3) δ (**ppm**) : 8,14 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz) ; 7,85 (m, 2H) ; 7,52-6,54 (m, 22H) ; 3,34 (s, 1H, OH).

SM (FAB) : 527 (M+1)



V.2.6. Synthèse de l'oligomère

• **Poll**

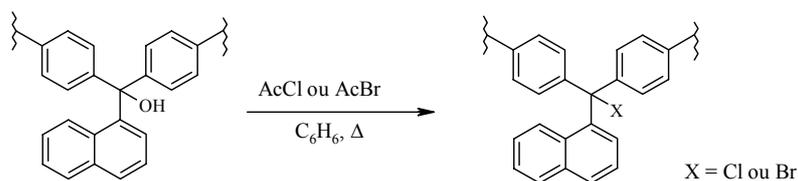
Dans un ballon de 250 mL préalablement séché à l'étuve et refroidi sous courant d'argon, on introduit successivement les composé **33** (449 mg, 0,44 mmol) et **19** (500 mg, 0,44 mmol) puis le *tert*-butanoate de sodium (101 mg, 1,06 mmol) et 150 mL de THF fraîchement distillé. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 heures. Après traitement et purification sur colonne de silice éclair (éluant EP:dichlorométhane 1 : 1), on obtient une huile violette (653 mg).

RMN ^1H (CDCl_3) δ (**ppm**) : 10,0 (s, 1H) ; 8,19 (m, 4H) ; 8,87 (m, 8H) ; 7,78-6,85 (m, 98H) ; 2,8-2,43 (m, 52 H) ; 2,37 (s, 6H) ; 1,78-1,11 (m, 292 H) ; 1,09-0,85 (m, 106H).

SM (Maldi) : 5459 ; 4658 ; 4339 ; 4019 ; 3218 ; 2898 ; 2577.

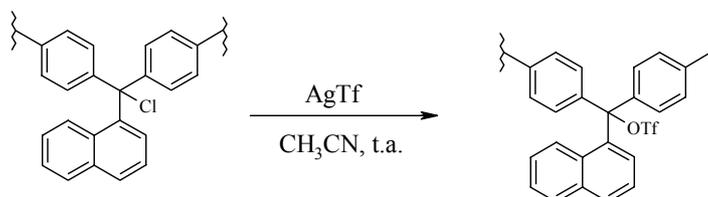
V.2.7. Modulation du groupe partant

- **Halogénéation des molécules cibles :**



La molécule cible est solubilisée dans le benzène puis la solution est chauffée à reflux, on ajoute alors deux portions de chlorure (ou de bromure) d'acétyle fraîchement distillé en l'espace de 10 min (0,7 éq. puis 1,4 éq.). On continue le chauffage à reflux pendant 30 minutes. Pour de petites quantités, le produit est concentré à l'évaporateur rotatif puis sous vide pour éliminer les traces de solvant, de chlorure d'acétyle et d'acide acétique. Pour des quantités plus élevées (de l'ordre du demi-gramme) on concentre la solution sous pression réduite puis on ajoute de l'éther de pétrole et on laisse précipiter le produit au congélateur. Le produit est alors filtré et lavé avec de l'éther de pétrole froid en le protégeant de la lumière.

- **Triflation**



La molécule chlorée est mise en solution dans de l'acétonitrile. On ajoute alors 1,3 éq. de triflate d'argent et on agite pendant 15 min à température ambiante. Le solvant est distillé sous vide.

ABREVIATIONS

ABREVIATIONS

Composés chimiques

PA	polyacétylène
PPP	polyparaphénylène
PPy	polypyrrole
PT	polythiophène
PTV	polythiénylènevinylène
TV	thiénylènevinylène
PPV	polyparaphénylènevinylène
THF	tétrahydrofurane
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
NMP	N-méthylpyrrolidinone
DCE	1,2-dichloroéthane
EP	éther de pétrole
DCM	dichlorométhane
ACN	acétonitrile
APTS	acide paratoluènesulfonique
NBS	N-bromosuccinimide
AIBN	azobisdiisobutyronitrile
Hex	<i>n</i> -hexyle
Pr	<i>n</i> -propyle
Ac	acétyle
Ph	phényle
Et	éthyle
Me	méthyle
Tf	triflate

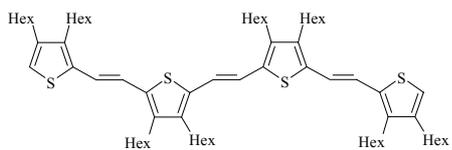
Méthodes physico-chimiques

IR	infrarouge
-----------	------------

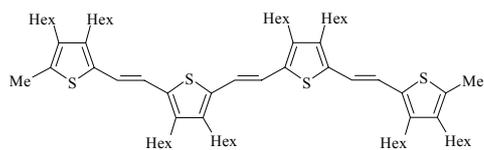
UV	ultraviolet
Vis	visible
NIR	proche infra-rouge (« near infrared »)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SM	spectrométrie de masse
LSIMS	liquid secondary mass spectroscopy
EI	impact électronique
FAB	fast atom bombardment
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
A	absorbance
CCM	chromatographie sur couche mince
SCE	électrode standard calomel

Caractéristiques physico-chimiques

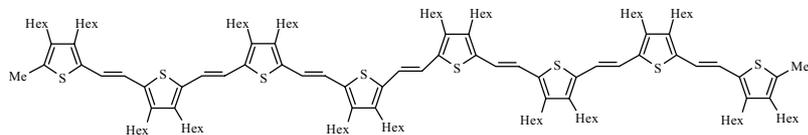
BI	bande interdite
HOMO	orbitale occupée la plus élevée en énergie
LUMO	orbitale vide la plus basse en énergie
E	énergie
t.a.	température ambiante
M	mol / L (mole par litre)
mol	mole
L	litre
g	gramme
éq.	équivalent molaire
F	point de fusion
°C	degré Celsius
δ	déplacement chimique
ppm	partie par million
S	Siemens
A	Ampère
V	volt



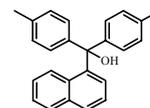
17



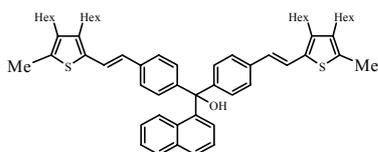
20



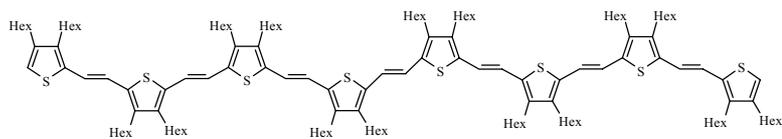
22



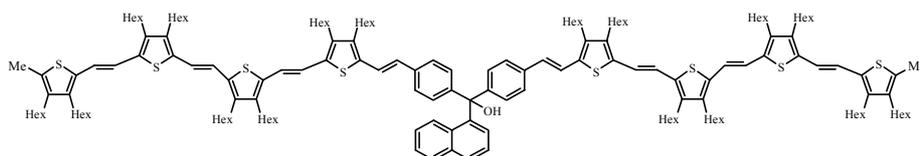
23



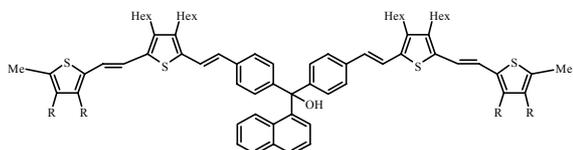
30



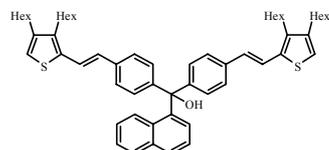
45



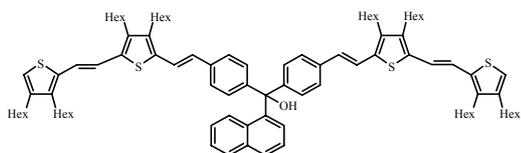
32



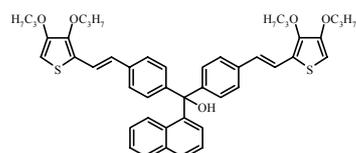
31



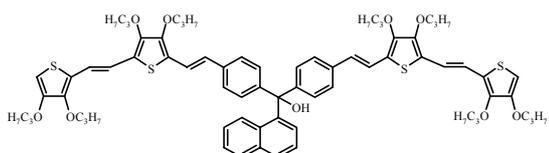
39



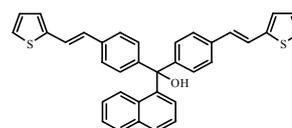
40



41



42



43

RESUME

En vue de concevoir des interrupteurs moléculaires, nous avons synthétisé des composés constitués d'un chromophore ionisable de type triarylméthane relié à deux chaînes π -conjuguées (thienylènevinylène) de longueur variable. La spectroscopie UV permet d'étudier la délocalisation du carbocation formé par ionisation du triarylcarbinol en présence d'acide. Des interrupteurs moléculaires acido-basiques ont ainsi été obtenus. La modulation du groupe partant devrait conférer des propriétés de photo-interrupteurs à ces composés.

Mots clés :

- polymère organique conducteur
- chromophore
- oligothiénylènevinylène
- triarylméthane
- commutateur moléculaire.

SUMMARY

New molecular switches composed of triarylmethanol substituted PTVs (polythienylenevinylenes) were prepared. Delocalization of the localized carbocation formed by addition of acid to the leucodyes was investigated by UV-Vis absorption spectroscopy. The formation of acid-base switch and its application to modulating the conductivity in organic thin films transistors was also investigated.

Keywords :

- conducting organic polymer
- triarylmethane dye
- oligothiénylenevinylene
- molecular switch.

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique UMR-CNRS 5802
Université Bordeaux I
351, Cours de la Libération
33405 TALENCE CEDEX