

Direction des bibliothèques

AVIS

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

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

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

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

NOTICE

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

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

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

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

Thiophènes azométhines : étude de composés modèles pour des matériaux fonctionnels

Par
Marie Bourgeaux

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)
en chimie

Juin 2008
©Marie Bourgeaux 2008



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Thiophènes azométhines : étude de composés
modèles pour des matériaux fonctionnels**

présentée par :

Marie Bourgeaux

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Prof. Julien Zhu, président-rapporteur

Prof. Will Skene, directeur de recherche

Prof. Robert Prud'homme, membre du jury

Prof. Louis Cuccia, examinateur externe

Prof. Richard Leonelli, représentant du doyen de la FES

Résumé en français

Les polymères conducteurs suscitent un grand intérêt scientifique en particulier auprès de l'industrie grâce à leurs propriétés optiques et électroniques adaptées à des applications en électronique. Malheureusement, l'utilisation de ces matériaux est gênée par des problèmes liés soit à une synthèse contraignante et à une purification difficile (couplage de Suzuki ou réaction de Wittig), soit à une faible reproductibilité entre les différents lots de synthèse (électro-polymérisation).

Afin de surmonter ces limitations actuelles, nous avons développé une méthode simple permettant la synthèse d'oligo- et de polyazométhines constituées uniquement d'unités thiophène. Notre approche utilise comme monomère et base de la liaison azométhine un diaminothiophène stable. Les polythiophènes azométhines résultantes sont à la fois résistants à l'hydrolyse et à la réduction, et présentent des propriétés comparables à leurs analogues carbonés.

Les différents thiophènes azométhines synthétisés sont caractérisés principalement par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution (^1H et ^{13}C), spectroscopie de masse, analyse élémentaire et, dans certains cas, par diffraction des rayons X (RX). L'influence du degré de conjugaison des molécules ainsi que l'effet de différents groupements électroniques sur les propriétés photophysiques des composés ont été étudiés. Ces résultats montrent que les énergies des bandes interdites sont comparables à celles des semi-conducteurs usuels. De plus, nous avons pu déterminer comment les azométhines dissipent l'énergie de leur état excité singulet. Les mesures d'oxydoréduction confirment les résultats obtenus par spectroscopie et montrent pour la première fois la formation réversible d'un radical cation. De plus, il a été possible de faire de l'électrochromisme en solution et des mesures de mobilité permettent de compléter la caractérisation de ces composés.

Mots clés : polymères conducteurs, azométhine, thiophène, spectroscopie UV-visible & fluorescence, électrochimie, électrochromisme, rayon X.

Résumé en anglais

Conducting polymers have drawn a lot of interest, especially from industry, owing to their optical and electrical properties that are suitable for electronic applications. Unfortunately, these materials are plagued with challenging synthetic protocols concomitant with difficult purifications. We have hereby developed a simple approach for synthesizing oligo- and polythiophenes so as to overcome the current synthetic limitations encountered with Suzuki and Wittig coupling methods while achieving weak batch-to-batch reproducibility by electropolymerization.

Our approach uses a stable diamino thiophene monomer resulting in azomethine linkages. The azomethines consisting uniquely of thiophene units are resistant both to hydrolysis and reduction while displaying properties that are comparable to their carbon analogues.

The different thiopheno-azomethines synthesized were characterized mainly by solution nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C), mass spectroscopy, elemental analyses, and in a few cases, by X-ray diffraction. The influence of the degree of conjugation as well as various electronic group effects on the photophysical properties were studied for each compound. Results showed that the energy-gap is similar to that of semiconductors. Moreover, we were able to determine the modes by which the azomethines dissipate their excited singlet energy. Redox measurements confirmed the spectroscopy results and they showed an unprecedented reversible radical cation formation. Furthermore, solution electrochromic experiments and mobility measurements allowing for the complete characterization of these compounds were possible.

Key words: conducting polymers, azomethine, thiophene, UV-visible & fluorescence spectroscopy, electrochemistry, electrochromism, X ray.

Table des matières

<i>Avant propos</i>	<i>1</i>
1 - Concepts empruntés à l'électronique	2
2 - Utilisation de polymères conducteurs dans la fabrication de DEL	4
2.1 Comment fonctionne une DEL ?	5
2.2 Propriétés dérivées	6
<i>Introduction</i>	<i>7</i>
1 - Principaux polymères conducteurs	9
1.1 Polyacétylène	9
1.2 Poly(aryles) vinylènes	11
1.3 Polythiophène	14
1.4 Conclusion	19
2 - Les polyazométhines	20
2.1 La liaison azométhine	20
2.2 Azométhines précédemment synthétisées	22
3 - Notre intérêt de recherche	25
<i>Les techniques de caractérisation</i>	<i>27</i>
1 - Spectroscopie électronique	28
1.1 Absorbance et fluorescence	28
1.2 Photolysé éclair au laser (PEL)	32
2 - Voltampérométrie cyclique	34
3 - Electrochromisme	38
4 - Caractérisation des polymères	40
4.1 Détermination de la masse molaire	40
4.2 Thermogravimétrie analytique (TGA)	44
5 - Propriétés électroniques	45
5.1 La conduction	45
5.2 Le dopage	49
5.3 Mesure de la conduction	50

Chapitre I : Synthèse des réactifs	55
1 - Amélioration de la synthèse du DAT	58
2 - Synthèse des dérivés du DAT	62
3 - Synthèse des dérivés du 2,5-thiophène dicarboxaldéhyde	64
4 - Conclusion	65
Chapitre II : Première synthèse de thiophène azométhine et caractérisation	66
1 - Synthèse des thiophènes azométhines	67
2 - Structure cristalline	71
3 - Photo-physique	75
3.1 Absorbance et fluorescence	75
3.2 Quel mode de désactivation pour l'état excité ?	77
4 - Electrochimie	80
5 - Conclusion	84
Chapitre III : Etude systématique de l'influence de la conjugaison et des groupements adjacents	86
1 - Synthèse	88
2 - Spectroscopie	91
2.1 Absorbance et fluorescence	91
2.2 Rendement quantique	96
2.3 Photolyse éclair au laser (PEL)	97
3 - Electrochimie	100
4 - Electrochromisme	105
5 - Structure cristalline	108
6 - Conclusion	111
Chapitre IV : Etude systématique de l'influence des groupements fonctionnels	113
1 - Synthèse	115
2 - Spectroscopie	117

3 - Electrochimie	121
3.1 Du sur-mesure en électrochimie	123
3.2 L'électro-polymérisation	125
4 - Electrochromisme	126
4.1 Electrochromisme en solution	126
4.2 Electrochromisme dans un dispositif solide	129
5 - Structure Cristalline	130
6 - Conclusion	133
<i>Chapitre V : Première synthèse de polythiophènes azométhines : étude & caractérisation, résultats préliminaires</i>	<i>135</i>
1 - Synthèse & influence de la masse molaire	136
2 - Résultat spectroscopique	140
3 - Electrochimie	144
4 - Etude TGA	147
5 - Mesure de la mobilité	148
6 - Conclusion	152
<i>Conclusion générale & Perspectives</i>	<i>154</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>159</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Analogie entre un transistor et un robinet.	52
Tableau 2 : Optimisation de la synthèse du DAT dans l'éthanol.	58
Tableau 3 : Effet de la stœchiométrie et de la durée de réaction sur le rendement et la pureté de la synthèse du DAT dans le DMF.	60
Tableau 4 : Données cristallographiques sélectionnés pour 21 et 23.	72
Tableau 5 : Mesures spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans l'acétonitrile anhydre et dégazé.	76
Tableau 6 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.	82
Tableau 7 : Mesures spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans différents solvants anhydres et dégazés.	92
Tableau 8 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.	104
Tableau 9 : Données cristallographiques sélectionnés pour 27 et 21.	109
Tableau 10 : Rendement des synthèses.	116
Tableau 11 : Données spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans différents solvants.	117
Tableau 12 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution dégazée de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.	121
Tableau 13 : Données électro-chromiques des différents azométhines étudiés dans une solution de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le DCM.	128
Tableau 14 : Données cristallographiques sélectionnées pour 21, 34, 27 et 36. ...	133
Tableau 15 : Solubilité du polyazométhine 38 dans différents solvants.	137
Tableau 16 : Mesures spectroscopiques de 38a dans le toluène et de 29 dans le DCM.	142
Tableau 17 : Etude de l'absorbance en fonction de la masse molaire du polymère 38b.	143
Tableau 18 : Données électrochimiques mesurées dans une solution de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le THF pour 38 et le DCM pour 29, à une vitesse de 100 mV/s.	146

Liste des figures

Figure 1: Chronologie.	4
Figure 2 : Voltampérogramme du ferrocène mesuré dans une solution de TBA PF ₆ à 0,1 M dans le dichlorométhane (DCM).....	35
Figure 3 : Montage typique utilisé par le groupe de Reynolds. ⁵³	39
Figure 4 : Formes mésomères du polyacétylène.	48
Figure 5 : Formes mésomères du polythiophène.....	48
Figure 6 : Ionisation d'une molécule organique suivant la théorie de Franck-Condon.	49
Figure 7 : Caractéristique d'un transistor.....	53
Figure 8 : Montage à 4 points servant à mesurer la conductivité.....	54
Figure 9 : RMN ¹ H du DAT dans l'acétone- <i>d</i> ₆	60
Figure 10 : Formation du dimère par liaison hydrogène (en pointillés) intramoléculaire (en rouge) et intermoléculaire (en bleu).....	61
Figure 11 : RMN ¹ H du composé 13 dans l'acétone- <i>d</i> ₆	63
Figure 12 : Spectre RMN ¹ H dans l'acétone- <i>d</i> ₆ des composés 20 (haut) et 21 (bas).	70
Figure 13 : Structure cristalline de 21 montrant le schéma numéroté (haut) et vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène (bas). Le coté A de la molécule se trouve à droite et le coté B à gauche.	71
Figure 14 : Encombrement stérique dû à l'hydrogène en ortho sur le 2,5-dinaphtalène-thiophène.	73
Figure 15 : Liaison intra- (bleu) et intermoléculaire (rouge) de 21.....	74
Figure 16 : Empilement cristallin de 21 montrant l'empilement π.	74
Figure 17 : Absorbance (symbole fermé) et fluorescence (symbole ouvert) de 9 (▲), 20 (●) et 21 (■).....	75
Figure 18 : Spectre d'absorption du transient de 24 (■) et de la xanthone (□) mesuré dans l'acétonitrile dégazé à 100 μs après une impulsion laser à 355 nm. .	78

- Figure 19 : Fluorescence relative de 21 dans un mélange 2 : 1 méthanol-éthanol à 77 K (■) et à température ambiante (● ; le signal a été multiplié par 200, en gris les données brutes, en noir les données lissées)..... 79
- Figure 20 : Voltampérogrammes de 20 (noir), 21 (bleu), 22 (vert) mesurés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM à 100 mV/s. A : oxydation seulement, B : ensemble des voltampérogrammes des différents composés avec le ferrocène..... 81
- Figure 21 : Changement du potentiel anodique en fonction du nombre de scans lors du couplage oxydatif de 21 dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM. En encart : le spectre d'absorbance et de fluorescence du polymère 22 dans le THF..... 83
- Figure 22 : Spectre RMN ¹H des thiophènes azométhines dans l'acétone-*d*₆ : A) 29, B) 28, C) 27, and D) 26..... 90
- Figure 23 : Spectre RMN 2D (¹H, ¹⁵N) de 27 montrant la corrélation entre le proton et l'azote de l'amine..... 91
- Figure 24 : Spectres d'absorption normalisés de 26 (■), 27 (○), 28 (▲) et 29 (◇) dans le DCM. En encart : l'absorption maximale en fonction de l'inverse du nombre d'unités thiophène..... 93
- Figure 25 : Spectres d'absorption normalisés à 77 K de 26 (■), 27 (○), 28 (▲) et 29 (◇) dans le MeTHF..... 94
- Figure 26 : Spectre normalisé d'absorption (■) et d'émission (□) de 26 dans le DCM à température ambiante. En encart : spectre normalisé d'absorption (■) et d'émission (□) de 26 dans le 2-MeTHF à 77K..... 95
- Figure 27 : Spectre d'absorption du transient de 29 (■) et de la xanthone (○) mesuré dans le DCM dégazé à 27,8 μs et 1,4 μs respectivement, après l'impulsion du laser à 355 nm. Spectre d'absorption normalisés 29 (◇) dans le DCM..... 98
- Figure 28 : Voltampérogrammes mesurés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM de 27 avec du ferrocène à différentes vitesses de balayage. (entre 100 et 1000 mV/s, par intervalle de 100 mV/s). En encart : détermination de k pour le ferrocène (▲) et 27 (●)..... 101
- Figure 29 : Voltampérogramme mesuré dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM de 27 à 100 mV/s..... 103
- Figure 30 : Spectre d'absorption électrochimique de 27 en fonction du potentiel appliqué mesuré dans le DCM à différents potentiels : 800 (▽), 850 (▲), 900 (○) et 950 mV (■)..... 106

Figure 31 : (A) Spectres d'absorption spectroélectrochimique en fonction de la durée de 27 mesuré dans le DCM après application d'un potentiel de +850 mV après 0 (noir), 0,2 (rouge), 1,2 (vert), 2,2 (bleu), 3,2 (cyan), 5 (rose), 8 (orange), et 12 min (marron)..... 107

Figure 32 : Structure cristalline de 27 montrant le schéma numéroté (haut) et vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène (bas). Le coté A de la molécule se trouve à droite et le coté B à gauche. 108

Figure 33 : Représentation du dimère supramoléculaire de 27 montrant la liaison hydrogène entre l'hydrogène donneur de l'amine terminal et l'ester accepteur (codes de symétrie : (i) : $-x, -y + 2, -z + 1$ et (ii) $x, y - 1, z$)..... 110

Figure 34 : Empilement cristallin de 27 montrant l'empilement π (pointillé) et les liaisons hydrogènes (tiret) entre les différentes molécules de la même cellule. .. 110

Figure 35 : Spectre d'absorbance (symbole fermé) et de fluorescence (symbole ouvert) des composés 21 (■), 34 (●) et 36 (▲). En encart, l'absorbance (noir) et la fluorescence (rouge) en fonction du nombre de groupements dioxéthylène..... 118

Figure 36 : Voltampérogramme de 36 mesurés dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le DCM à différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (orange), 200 mV/s (rouge), 300 mV/s (bordeaux), 400 mV/s (rose) 500 mV/s (violet), 600 mV/s (bleu), 700 mV/s (marine), 800 mV/s (noir), 900 mV/s (vert), 1000 mV/s (olive). En encart : détermination de k pour le ferrocène (■) et pour 36 : premier processus anodique (▲) ; processus cathodique (●)..... 122

Figure 37 : Spectres mesurés dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le DCM des composés 35 (rose), 27 (bordeaux), 31 (violet), 20 (bleu), 36 (marine), 34 (noir), 21 (vert), 33 (orange) et 32 (rouge)..... 123

Figure 38 : Electro-polymérisation dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le DCM. A : composé 36 ; B : composé 33 sur une électrode de platine..... 125

Figure 39 : Spectres d'absorption électrochimique en fonction du temps mesuré dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le DCM : (A) de 35 après application d'un potentiel de +800 mV ; (B) de 35 après application d'un potentiel de -100 mV ; (C) de 34 après application d'un potentiel de +1200 mV. 127

Figure 40 : Image AFM de la surface du composé 27 déposé à la tournette sur une plaque en verre. 130

Figure 41 : Structures cristallines montrant le schéma numéroté de 34 (A) et de 36 (C), vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène de 34 (B) et de 36 (D). Le coté A de la molécule 34 se trouve à gauche et le coté B à droite. 131

- Figure 42 : Structure cristalline de 36 montrant l'empilement cristallin ; vue de dessus à gauche, vue de coté à droite. Les lignes bleues et rouges indiquent le squelette de la molécule. 132
- Figure 43 : Représentation du polymère supramoléculaire découlant de l'organisation cristalline de 36 grâce au réseau linéaire établi entre O1 et C1. ... 132
- Figure 44 : Cinétique de M_n (rouge) et M_p (bleu) à 80 mg/mL (\blacktriangle) et 100 mg/mL (\blacksquare) de 38b. 140
- Figure 45 : Absorbance de 29 (\square) dans le DCM, de 38a (\blacksquare) dans le toluène, de 38a dopé avec MeSO_4H (\bullet) dans le toluène et fluorescence de 38a (\blacktriangle) dans le toluène. En encart : fluorescence dans le MeTHF de 38a à 77K (\square) vs TA (\blacksquare) multiplié 40 fois. 141
- Figure 46 : Voltampérogramme mesuré dans une dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le THF de 38 à 100 mV/s. 145
- Figure 47 : Analyse thermogravimétrique de 38a (noir) et 38b (bleu). Les symboles ouverts correspondent à l'analyse de la masse, ceux fermés à la dérivée. 147
- Figure 48 : Courant du drain en fonction de la tension appliquée entre la source et le drain pour du P3HT-RR à différents voltages de grille..... 150
- Figure 49 : Courant du drain en fonction de la tension appliquée entre la source et le drain pour le composé 38 à différents voltages de grille..... 151

Liste des schémas

Schéma 1 : Le polyacétylène.....	3
Schéma 2 : Schéma d'une DEL.....	5
Schéma 3 : Fonctionnement d'une DEL.....	5
Schéma 4 : Principales classes des polymères conducteurs.....	8
Schéma 5 : Polymère mettant en évidence la liaison azométhine.....	8
Schéma 6 : Le polyacétylène.....	9
Schéma 7 : Mécanisme de Ziegler-Natta.....	10
Schéma 8 : Synthèse du polyacétylène par Edwards et Feast.....	11
Schéma 9 : Le polyphényle vinylène (gauche) et le polythiophène vinylène (droite).....	11
Schéma 10 : Réaction de Wessling.....	12
Schéma 11 : Réaction de Wittig.....	12
Schéma 12 : Réaction de Heck.....	12
Schéma 13 : Réaction de Knoevenagel.....	13
Schéma 14 : Réaction de Gilch.....	13
Schéma 15 : Réaction de McMurry.....	13
Schéma 16 : Le polythiophène.....	14
Schéma 17 : Mécanisme de la polymérisation anodique.....	16
Schéma 18 : Nomenclature des différentes positions de couplages possibles.....	16
Schéma 19 : Différents régiomères du P3AT.....	17
Schéma 20 : Synthèse régio-sélective du P3AT-TQ par McCullough <i>et al.</i>	17
Schéma 21 : Synthèse régio-sélective du P3AT-TQ par Rieke <i>et al.</i>	17
Schéma 22 : Synthèse du PEDOT. ⁴⁴	18
Schéma 23 : Formation de la liaison azométhine.....	21

Schéma 24 : Mécanisme de formation d'une imine catalysée par voie acide.....	21
Schéma 25 : Formation de la liaison azométhine activée par le TiCl_4	22
Schéma 26 : Formation de la liaison imine suivie d'une estérification. ⁶⁷	22
Schéma 27 : Polycondensation entre un thiophènedicarboxaldéhyde et un groupement aromatique diamino aryle stable.	23
Schéma 28 : Synthèse du DAT d'après la réaction de Gewald.....	24
Schéma 29 : Le polythiazyle de formule $(\text{SN})_x$. ⁷⁵	24
Schéma 30 : Diagramme de Jablonski.	28
Schéma 31 : Diagramme de Jablonski avec l'état triplet.	30
Schéma 32 : Diagramme de Jablonski avec l'absorption triplet-triplet.	34
Schéma 33 : Montage de voltampérométrie cyclique.	34
Schéma 34 : Cellule spectroscopique pour étude électrochromique. A gauche, vue de côté, au milieu vue de face et à droite, une photo du montage.....	38
Schéma 35 : Principe de la GPC.	41
Schéma 36 : Schéma de la bande de valence et de conduction pour un composé isolant, semi-conducteur et métallique.....	45
Schéma 37 : Distorsion de Peierls.....	46
Schéma 38 : Schéma des états polariques et bipolariques.....	47
Schéma 39 : Schéma d'un transistor : à gauche, plan de coupe, à droite différents transistors vus de dessus.....	51
Schéma 40 : Rétro-synthèse de la formation de la liaison imine.	56
Schéma 41 : Exemples d'amino-thiophènes.	56
Schéma 42 : Synthèse de Middleton.	56
Schéma 43 : Synthèse de Gewald. ⁷²	57
Schéma 44 : Mécanisme proposé pour la réaction de Gewald du DAT.....	59
Schéma 45 : Composés dérivés du DAT.....	62
Schéma 46 : Transestérification du DAT.....	62

Schéma 47 : Synthèse du composé 13.....	63
Schéma 48 : Synthèse du 3,4-dibromothiophène-2,5-dicarboxaldéhyde.....	64
Schéma 49 : Différents thiophènes dicarboxaldéhydes.....	65
Schéma 50 : Formation de la liaison imine à partir d'unités thiophène exclusivement.....	67
Schéma 51 : Thiophènes azométhines examinés dans ce chapitre.....	68
Schéma 52 : Réaction de 9 avec le 2-thiophène carboxaldéhyde (25).....	68
Schéma 53 : Les différentes voies de synthèse des composés 20 et 21.....	69
Schéma 54 : Représentation schématique de la dissipation de l'énergie du singulet excité par rotation des liaisons N-Aryle et NCH-Aryle.....	80
Schéma 55 : Thiophènes azométhines étudiés.....	87
Schéma 56 : Synthèse des oligomères 26 à 29.....	88
Schéma 57 : Co-monomères thiophènes-azométhines : première étape vers l'électro-polymérisation.....	114
Schéma 58 : Exemple représentatif de synthèse type des composés 31 à 33 et 35.....	115
Schéma 59 : Synthèse de 36.....	116
Schéma 60 : A : vue de dessus du montage, B : vue de face, C : plan de coupe.....	129
Schéma 61 : Synthèse de polyazothiophènes en masse.....	137
Schéma 62 : Synthèse du polyazothiophène dans le CHCl_3	138
Schéma 63 : Schéma d'un transistor.....	149

Liste des sigles et des abréviations

A	aire
Abs	absorbance
AcOEt	acétate d'éthyle
Cat	catalytique
CI	conversion interne
CIS	conversion intersystème
D	drain
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DAT	2,5-diamino-thiophene-3,4-dicarboxyloate de diéthyle
DCM	dichlorométhane
DIBAL	hydrure de diisobutylaluminium
DMAC	diméthylacetamide
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylesulfoxyde
DEL	diode électroluminescente
ϵ	coefficient d'absorption molaire
ECS	électrode au calomel saturé
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
$E_{g \text{ électro}}$	énergie de la bande interdite déterminée par électrochimie
$E_{g \text{ spectro}}$	énergie de la bande interdite déterminée par spectroscopique
E_{pa}^1	premier potentiel d'oxydation
E_{pa}^2	deuxième potentiel d'oxydation
E_{pc}	potentiel de réduction
éq.	équivalent
EtOH	éthanol
Fluo	fluorescence
G	grille
GPC	gel permeation chromatography
HMDS	hexaméthylsilazane
HOMO	highest occupied molecular orbital
ITO	indium tin oxyde ; acronyme anglais d'oxyde d'étain et d'indium.

IPA	isopropanol
λ	longueur d'onde
LDA	diisopropylamidure de lithium
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
2-MeTHF	2-méthyltétrahydrofurane
NBS	N-bromosuccinimide
NMP	N-méthylpyrrolidone
Φ	rendement quantique
P3AT	poly(-3-alkylthiophène)
P3HT	poly(-3-hexylthiophène)
PEDOT	poly[(3,4-dioxyéthylène)thiophène]
PEG	poly(éthylène glycol)
PEL	photolyse éclair par laser (en anglais : LFP : laser flash photolysis)
Phos	phosphorescence
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
P(<i>o</i> -Tol) ₃	tri(<i>o</i> -tolyl)phosphine
PS	polystyrène
PSS	l'acide poly(styrène sulfonique)
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	source
RX	rayon X
TA	température ambiante
TBA PF ₆	tétrabutylammonium hexafluorophosphore
TFA	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
UV-vis	Ultra-violet-visible

Remerciements

Je tiens à remercier :

Le professeur Will Skene pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour ses conseils avisés et sa disponibilité tout au long de ces années.

Toutes les personnes du laboratoire pour leur bonne humeur, leur aide et leur soutien, qui ont fait de cette thèse une expérience très enrichissante ; en particulier Béatrice, Stéphane, Sergio et Alex pour l'ambiance Pop Corn.

David, Sophie et Ludivine, nos stagiaires de 'choc', sympathiques, sérieux et volontaires, que je souhaite à tous les futurs doctorants.

Mes collègues du groupe du professeur Martel, en particulier Carla et Céline, sans oublier Benoit et Janie, qui ont encadré avec beaucoup de bonne volonté mes premiers pas en électronique et qui ont toujours répondu avec sympathie à mes nombreuses questions.

Lise, Nath et Carole pour leur discussion enrichissante en chimie organique, leur soutien permanent et indéfectible.

Cédric le souffleur de verre, Louis, Julien, Yves, Martin et Jean-François de l'atelier mécanique et électronique, pour qui aucune demande n'est jamais farfelue ; Claude et Savario pour leurs services rendus au quotidien.

Julie, Pete et Sylvain, sans qui la collaboration entre les différents groupes serait beaucoup plus difficile.

Le Dr. Cécile Goussé qui m'a donné le goût de la recherche.

Mes parents et ma grande petite sœur ainsi que mon chéri pour m'avoir soutenue tout au long de cette belle aventure !

Avant-propos

1 - Concepts empruntés à l'électronique

En 1947, John Bardeen, Walter Brattain et Robert Shockley ont réalisé pour la première fois un transistor (contraction de 'transfert' et de 'resistor') : une révolution dans l'industrie qui a marqué le début de l'électronique et a rendu possible l'avènement des ordinateurs. Leur invention s'appuie sur le fait qu'il est possible de contrôler sélectivement le flux d'électrons dans le silicium en faisant en sorte que certaines zones soient conductrices et d'autres isolantes, d'où le terme semi-conducteur.

Les premiers transistors étaient faits à la main dans des conditions rudimentaires comparées aux salles blanches actuelles. Les rendements étaient faibles (de 20 à 30 %) et les performances très variables. De grands progrès ont été réalisés grâce à l'émergence de deux nouvelles techniques. La première, appelé *processus de diffusion*, consiste à incorporer des impuretés (appelées dopants) directement sur la surface du semi-conducteur. L'ajout fastidieux de diverses couches de matériaux isolants et conducteurs sur le substrat a ainsi été éliminé. La deuxième s'appuie sur la *lithographie*, procédé permettant de projeter le dessin de masques complexes sur le semi-conducteur de sorte que la diffusion ne se produise que sur les surfaces souhaitées. Grâce à ces deux techniques, la production a pu être industrialisée entraînant une amélioration de la qualité. L'émergence de ces techniques a également conduit à l'invention du premier circuit intégré en 1958 par Jack Kilby.

Une autre étape dans l'évolution de l'électronique fut l'apparition en 1962 de la première Diode ÉlectroLuminescente (DEL) inventée par Nick Holonyak. Ces premières DEL étaient composées d'un mélange de gallium, d'arsenic et de phosphore ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) émettant une couleur rouge. Le fonctionnement d'une diode (*vide infra*) est relativement simple et aujourd'hui, comme dans les années 1960, il repose sur la combinaison de charges formant un exciton qui émet de la lumière lorsqu'il retourne à l'état fondamental.

En 1977, H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid et A.J. Heeger¹ ont découvert une nouvelle classe de composés qui allait révolutionner le domaine de l'électronique : les polymères conducteurs. Ces matériaux organiques, une fois dopés, conduisent le courant. A l'inverse des polymères isolants dont tous les électrons sont impliqués dans des liaisons covalentes, les polymères conducteurs présentent une alternance de liaisons simples et doubles. Les atomes de carbone présents dans la chaîne ont alors une hybridation sp^2 et l'électron de l'orbitale p_z qui participe au recouvrement est libre de tout mouvement, pouvant ainsi se déplacer le long de la chaîne. Cette structure rend le système très rigide et donc difficilement soluble.^{2,3} L'avantage de ces composés par rapport à leurs équivalents inorganiques est que les dispositifs fabriqués à partir de polymères conducteurs sont légers, flexibles et ont de faibles coûts de production.⁴ De plus, la possibilité de fonctionnaliser ces polymères en introduisant différents groupements le long de la chaîne leur confère un caractère particulièrement polyvalent pour une large gamme d'applications grâce à leurs propriétés physiques. Le premier polymère conducteur est le polyacétylène (Schéma 1).

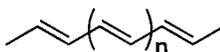


Schéma 1 : Le polyacétylène.

En 2000, H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid et A.J. Heeger ont par ailleurs reçu le prix Nobel en raison de l'importance de leur découverte, des retombées en termes d'applications pratiques et du développement interdisciplinaire entre la chimie et la physique. Seulement 30 ans après leur découverte, ces nouveaux matériaux sont déjà utilisés dans l'industrie pour de simples applications comme les guirlandes de Noël ou l'affichage monochromatique de petits écrans ; mais bientôt, il sera possible de les trouver dans des appareils plus complexes tels que des écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs où ils remplaceront les cristaux liquides (Figure 1).

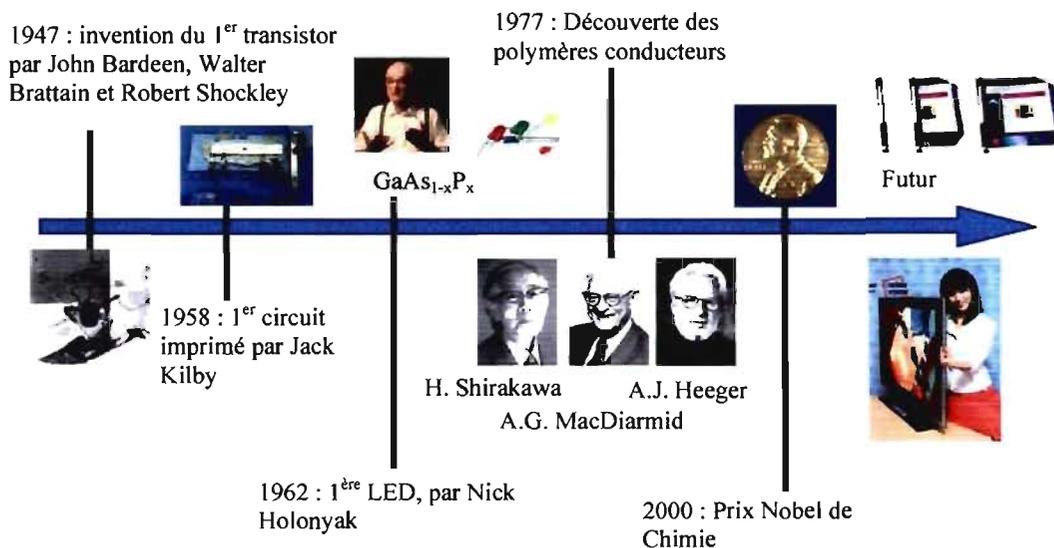


Figure 1: Chronologie.

2 - Utilisation de polymères conducteurs dans la fabrication de DEL

Si les polymères conjugués ont reçu autant de crédit ces dernières années, c'est grâce à leurs nouvelles applications qui combinent des propriétés optiques, électroniques et mécaniques uniques. Une des applications de ces polymères conjugués est la fabrication de diodes électroluminescentes à base de molécules organiques (OLED) ou de polymères (PLED) qui peuvent être utilisées pour produire des appareils légers, flexibles et/ou à faible consommation d'énergie. Les molécules organiques ou le polymère servent tout particulièrement à la fabrication de la couche émettrice et remplacent alors le matériau inorganique utilisé jusque-là. Par la suite, nous regrouperons sous le terme DEL, n'importe quelle diode électroluminescente, quelle soit organique, inorganique ou constituée de polymère.

Notre objectif général de recherche est donc de développer de nouveaux polymères conjugués, basés sur de nouveaux monomères, pouvant servir à la fabrication de diodes électroluminescentes.

2.1 Comment fonctionne une DEL ?

Le montage permettant de réaliser une DEL est assez simple. Un film de polymère d'environ 50 nm d'épaisseur est déposé par tournette sur une plaque d'ITO transparente. Il est ensuite recouvert par évaporation thermique d'une très fine couche d'accroche en chrome, suivi d'une couche de métal (or, aluminium...) d'environ 100 nm formant la cathode. Cette dernière ainsi que l'anode en ITO sont alors connectées à une source de courant. Afin de faciliter l'injection des charges, une couche est en général rajoutée entre la cathode et la couche de polymère ainsi qu'entre l'anode et la couche de polymère (Schéma 2). Ces couches ayant des fonctions différentes, leur nature sera elle aussi différente.

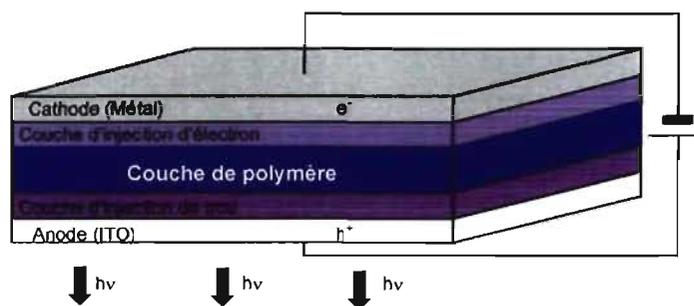


Schéma 2 : Schéma d'une DEL.

Lorsqu'une tension est appliquée au circuit (Schéma 3), des porteurs de charges sont créés : des électrons au niveau de la cathode et des trous au niveau de l'anode. Les trous sont en fait générés par l'absence d'électrons (ce sont eux qui jouent le rôle des porteurs de charges positives).

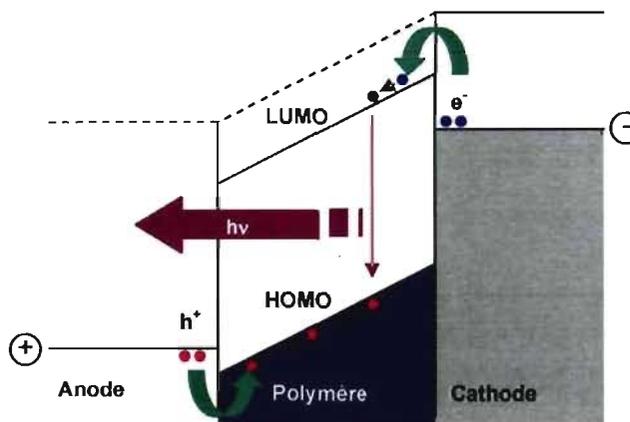


Schéma 3 : Fonctionnement d'une DEL.

L'électron est alors injecté dans la LUMO et le trou dans la HOMO du polymère. La recombinaison de ces charges forme un exciton. Ce dernier perd l'énergie acquise en émettant de la lumière à travers la couche d'ITO qui est transparente. La couche de polymère est donc la couche émettrice.

2.2 Propriétés dérivées

Afin d'en faciliter la fabrication, le polymère doit être : soluble dans un solvant volatil afin d'en permettre le dépôt par tournette, facile à synthétiser, robuste face aux contraintes redox mais aussi générateur d'une grande fluorescence, d'une bonne conductivité ainsi que d'une bonne mobilité des porteurs de charges.

Introduction

Les principales classes de polymères conducteurs sont le polyacétylène, le poly-*p*-phénylène, la polyaniline, les polyaryles vinylènes et le polythiophène (Schéma 4).

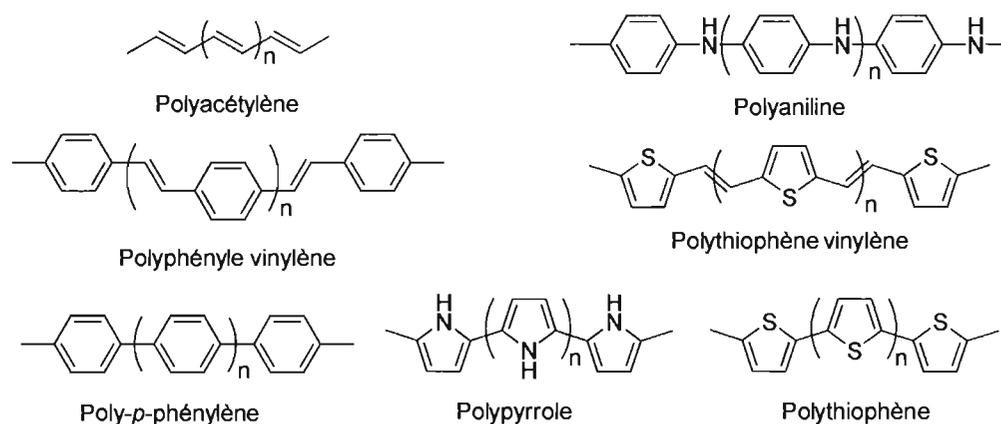


Schéma 4 : Principales classes de polymères conducteurs.

Comme nous l'expliquons plus loin, ces polymères conducteurs présentent différents inconvénients, en particulier lors de leur synthèse et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une nouvelle classe de composés basée sur la liaison azométhine (Schéma 5). Cette démarche équivaut à remplacer un atome de carbone de la liaison vinylique par un atome d'azote.

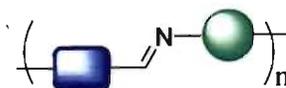


Schéma 5 : Polymère mettant en évidence la liaison azométhine.

Afin de mieux expliquer notre intérêt de recherche, nous commencerons ce chapitre par une description des différentes voies de synthèse du polyacétylène, des polyaryles vinylènes et du polythiophène, ainsi que leurs propriétés et leurs utilisations possibles dans le domaine de l'électronique. La synthèse et les applications du poly-*p*-phénylène, du polypyrrole et de la polyaniline ne sont pas abordées dans ce chapitre car ces polymères n'interviennent d'aucune façon dans la suite de ce travail. Ensuite, nous présenterons les avantages de la liaison azométhine et expliquerons, après une brève revue des différents polyazométhines, pourquoi il n'existe pas de polyazométhines constitués uniquement de thiophènes.

Finalement, nous montrerons l'intérêt de notre recherche qui consiste à associer des unités thiophènes par liaisons imines.

1 - Principaux polymères conducteurs

Il existe de nombreuses voies de synthèse des polymères conducteurs qui peuvent être regroupées en trois catégories :

- La polymérisation anodique par application d'un courant ou bien par voie chimique en utilisant un oxydant tel que FeCl_3 .
- La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP pour *Ring Opening Metathesis Polymerisation* en anglais).
- La polymérisation par couplage de monomères assistée par un métal de transition.

Chacune sera développée en fonction de son utilité pour la synthèse des composés désirés.

1.1 Polyacétylène

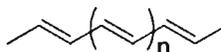


Schéma 6 : Le polyacétylène.

Le premier polymère conducteur, le polyacétylène (Schéma 6), apparaît pour la première fois dans la littérature⁵ au début des années 1930 mais ce n'est que dans les années 1950 que le développement de sa synthèse a vraiment débuté avec la polymérisation de l'acétylène grâce aux catalyseurs de Ziegler-Natta⁶⁻⁸ (Schéma 7) ou de Luttinger.⁹ Il a néanmoins fallu attendre près de trente ans avant que Shirakawa *et al.* ne découvrent ses propriétés conductrices.¹

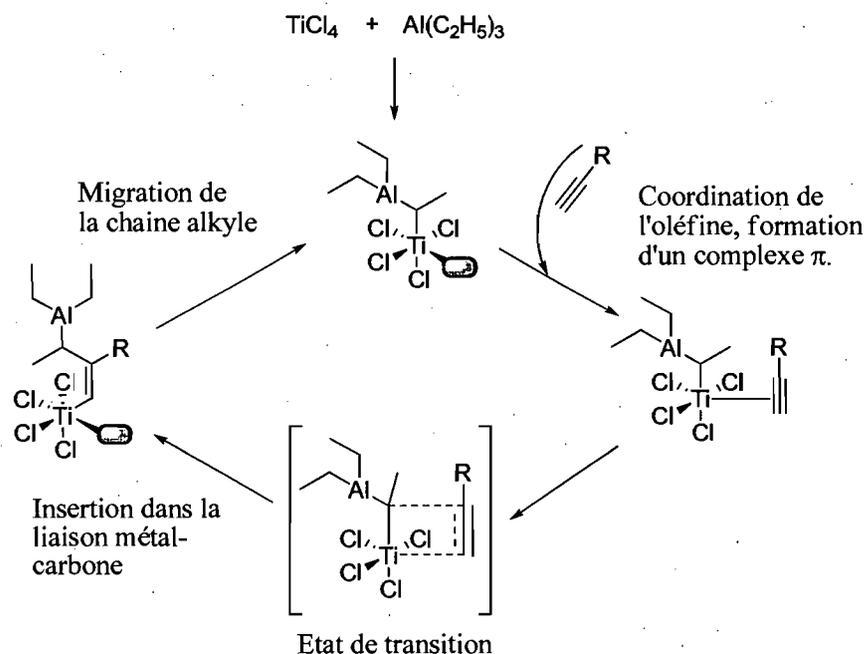


Schéma 7 : Mécanisme de Ziegler-Natta.

Cependant, comme l'acétylène est hautement inflammable, des synthèses moins dangereuses ont été développées à partir d'autres monomères comme la polymérisation par ouverture de cycle à partir du cyclooctatène (1) (Schéma 8), développée par Grubbs.^{10,11}

Toutefois, en plus d'avoir un très faible potentiel d'oxydation qui le rend instable à l'air, le polyacétylène est insoluble et infusible empêchant tout procédé de mise en œuvre après sa synthèse. Une attention toute particulière a donc été portée sur sa préparation en vue d'obtenir directement la morphologie appropriée à l'utilisation voulue. Une amélioration significative de la mise en œuvre a été atteinte par Edwards et Feast^{12,13} qui, comme indiqué dans le Schéma 8, obtiennent le polyacétylène en trois étapes. La première étape correspond à la formation de l'intermédiaire **3** par une réaction thermique, qui mène ensuite à **4** grâce à une polymérisation utilisant à la fois le catalyseur de Ziegler-Natta et la métathèse par ouverture de cycle. Le précurseur **4** étant soluble dans des solvants tels que le chloroforme ou bien l'acétone, il est possible de former facilement des films. La

formation du polyacétylène résulte ensuite de la décomposition thermique de ce précurseur et le ratio *cis/trans* du polyacétylène est contrôlé par la température appliquée lors de cette dernière étape. Cette approche utilisant un pré-polymère soluble est intéressante car elle permet de mettre en œuvre un polymère insoluble et infusible.

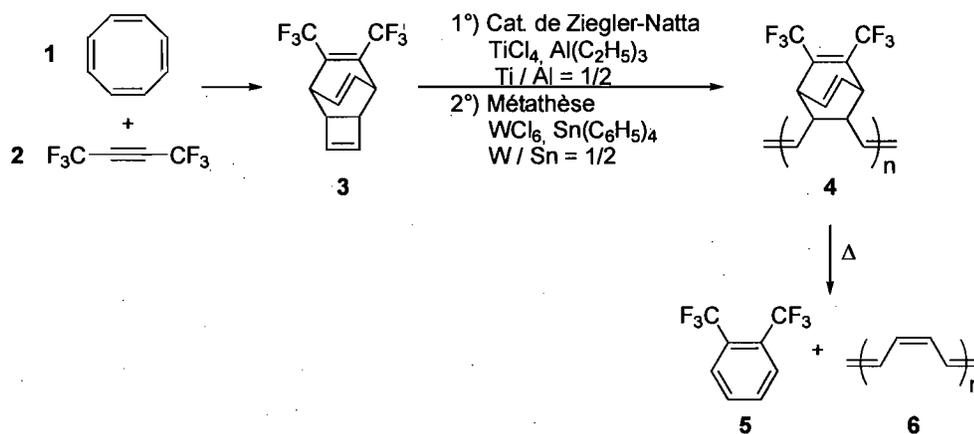


Schéma 8 : Synthèse du polyacétylène par Edwards et Feast.

Néanmoins, à cause de la mise en œuvre difficile du polyacétylène, les utilisations de ce polymère restent très rares.¹⁴

1.2 Poly(aryles) vinylènes

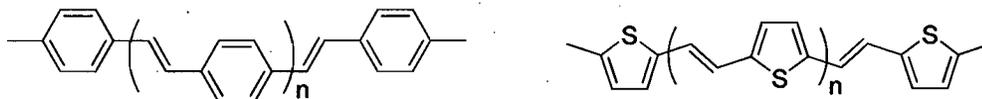


Schéma 9 : Le polyphénylène vinylène (gauche) et le polythiophène vinylène (droite).

Les deux principaux poly(aryles) vinylènes sont le polyphénylène vinylène (PPV) et le polythiophène vinylène (PTV) (Schéma 9). La découverte de leurs propriétés électroluminescentes¹⁵⁻¹⁷ a grandement augmenté l'intérêt des scientifiques pour ces composés. En plus de la méthode traditionnelle par déshydratation peu élégante, il existe plusieurs autres voies de synthèse.

- La réaction de Wessling¹⁸ (Schéma 10) consiste à faire réagir le sel de *p*-xylylène sulfonium avec une base pour former un pré-polymère polyélectrolyte. Ce dernier peut être facilement purifié par catalyse, puis déposé sous forme de couche mince avant d'être décomposé thermiquement pour donner le PPV.

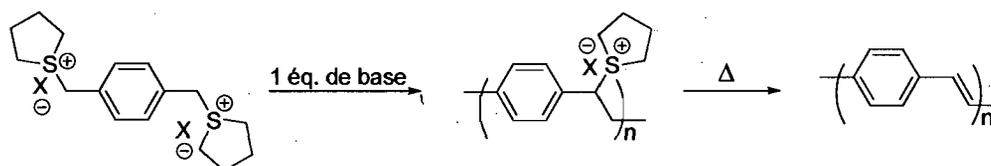


Schéma 10 : Réaction de Wessling.

- Les réactions de Wittig^{19,20} et ses dérivés (Schéma 11) conduisent à l'obtention d'oligomères ou de polymères de faibles masses molaires. Il s'agit d'une condensation entre un aldéhyde électrophile et un dérivé phosphoré nucléophile.

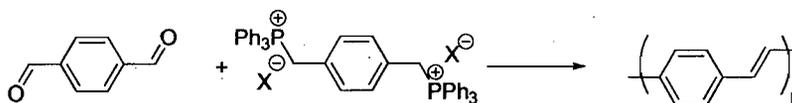


Schéma 11 : Réaction de Wittig.

- La réaction de Heck (Schéma 12) permet l'obtention de façon préférentielle de l'oléfine d'isomérisation *E*. La première étape du cycle catalytique est l'addition oxydante du dérivé halogéné sur le palladium ; suit alors l'insertion de l'alcène par substitution du ligand (une phosphine en général) avant de terminer par une β -élimination. La base est aussi le solvant.

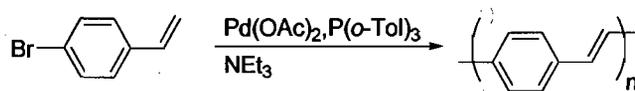


Schéma 12 : Réaction de Heck.

- La réaction de Knoevenagel^{21,22} (Schéma 13) nécessite la présence de protons relativement acides qui seront facilement arrachés par une base faible telle une amine. Une addition nucléophile de l'anion

formé sur l'aldéhyde, suivie d'une élimination, conduit au produit désiré.

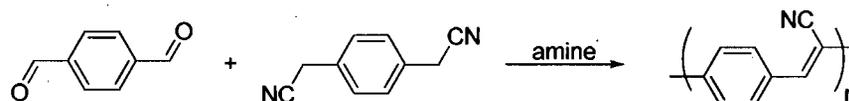


Schéma 13 : Réaction de Knoevenagel.

- La réaction de Gilch^{23,24} (Schéma 14) permet d'obtenir facilement le PPV à partir d'un dihalogéno-*p*-xylène en présence de *t*-butoxyde de potassium.

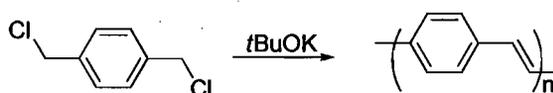


Schéma 14 : Réaction de Gilch.

- La réaction de McMurry^{25,26} (Schéma 15) se produit en deux temps : tout d'abord, la génération du Ti(0) par réduction avec le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH₄) (entre autres) engendre la réduction du carbonyle. S'ensuit alors la désoxygénation de l'intermédiaire diolate produisant la liaison vinylique souhaitée. Un milieu concentré provoque préférentiellement la polymérisation à un couplage intramoléculaire. La réaction peut aussi se faire en utilisant du chlorure de titane (IV) (TiCl₄) et du zinc (Zn).²⁷

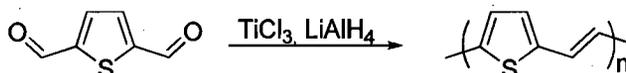


Schéma 15 : Réaction de McMurry.

L'utilisation d'un pré-polymère soluble est aussi une stratégie envisageable pour la polymérisation du PPV. Cette méthode permet d'obtenir des polymères de plus grandes masses molaires et leurs films sont hautement orientés à cause de l'étirement causé par la conversion du polymère précurseur en sa forme conjuguée.

Si ces différentes méthodes permettent d'obtenir les composés désirés, elles présentent tout de même certains inconvénients dus principalement à la purification ou à des défauts de structure. En effet, la présence de métaux ou de

produits secondaires en grande quantité (comme pour la réaction de Wittig) complique la purification puisque ceux-ci sont soit enchevêtrés à l'intérieur du réseau créé par le polymère, soit adsorbés sur sa surface. Des défauts de structure peuvent aussi apparaître (telle une saturation du squelette carboné) donnant naissance à des produits non adéquats pour avoir de bonnes propriétés électroniques. Pour toutes ces différentes raisons, les propriétés des polymères synthétisés sont difficilement reproductibles et dépendent avant tout du lot de fabrication.

Il existe beaucoup moins d'exemples dans la littérature de PTV que de PPV car la synthèse du polythiophène vinylène est plus difficile à mettre en œuvre et celui-ci est moins stable.

Les aspects à améliorer afin d'obtenir la DEL la plus efficace possible en utilisant le PPV comme couche émettrice sont détaillés dans la revue de Friend *et al.*¹⁷ Après avoir abordé l'intérêt de la structure du polymère proprement dite, la fabrication de la diode et en particulier le rôle de l'interface entre les électrodes, les problèmes relatifs à l'injection et au transport des charges ainsi que la recombinaison des électrons et des trous permettant l'émission de la lumière sont présentés. L'impact de la stabilité et de l'efficacité des DEL concluent finalement cette revue.

Hwang *et al.*²⁸ montrent qu'il est possible d'obtenir deux couleurs différentes en fonction de la tension appliquée en utilisant un mélange de PPV et de PTV. En plus de leurs propriétés électroluminescentes, les polyaryles vinylènes peuvent être employés dans la fabrication de cellules photovoltaïques^{21,29} ou de transistors à effet de champ.³⁰

1.3 Polythiophène

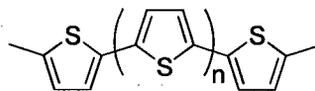


Schéma 16 : Le polythiophène.

Depuis les années 1980, le nombre d'articles parus sur les polythiophènes (Schéma 16) est en constante augmentation et plusieurs revues ont déjà été publiées. Si celles de Reddinger et Reynolds³¹ et de Pron et Rannou¹² ne sont pas uniquement consacrées aux polythiophènes, celle de Roncali³² et de McCullough³³ abordent respectivement la synthèse des polythiophènes par voie électrochimique et chimique. La caractérisation de leurs propriétés électroluminescentes a été traitée par Perepichka *et al.*³⁴ Cet intérêt de la communauté scientifique pour les thiophènes conjugués démontre leur importance due à leurs propriétés physiques compatibles avec des dispositifs électroniques. Cela démontre aussi que des progrès restent à faire afin de mieux saisir les relations entre la structure du polymère et ses propriétés.

La méthode de polymérisation anodique (chimique et électrochimique) reste la méthode la plus couramment employée. Néanmoins, il est possible d'obtenir en laboratoire des polythiophènes par polymérisation cathodique. Cette dernière méthode donne cependant des films d'épaisseur réduite (guère plus de 100 nm) car le polymère est produit sous forme neutre, passivant l'électrode au fur et à mesure du processus.

Comparée aux autres méthodes chimiques (*vide infra*), la synthèse de polythiophènes par polymérisation anodique présente de nombreux avantages comme l'absence de catalyseur ou la possibilité de greffer directement le composé sur la surface de l'électrode. Il est même possible de caractériser par électrochimie et par spectroscopie *in situ* les polymères formés s'ils sont déposés sur une électrode transparente. Certains aspects du mécanisme de la réaction sont encore discutés mais il est admis que la polymérisation anodique commence par la formation d'un radical cation thiophène.³² Celui-ci se couple avec un autre radical cation pour former un dimère. La force motrice de la réaction réside dans le fait d'avoir constamment une forte concentration de radicaux près de l'électrode afin de permettre à la réaction de se poursuivre (Schéma 17). A la fin de la réaction, il est nécessaire de réduire l'intermédiaire réactionnel formé afin d'obtenir le polymère sous la forme neutre. Typiquement, cela peut être fait en appliquant une tension négative pendant une période de temps dépendant de l'épaisseur de la

couche de polymère adsorbé. La réduction peut aussi se faire avec de l'hydrazine dont la particularité est de pouvoir réduire des espèces conjugués, même sous forme de couches épaisses.

L'oxydation chimique du thiophène par des acides de Lewis tels que le chlorure de fer (III) (FeCl_3) conduit aussi à la formation de polythiophènes. Dans tous les cas, la polymérisation du thiophène simple conduit à la formation de polymères insolubles difficiles à mettre en œuvre.

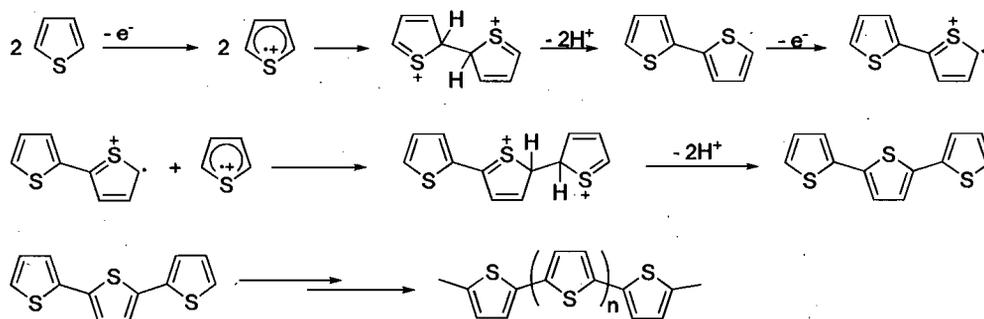


Schéma 17 : Mécanisme de la polymérisation anodique.

Elsenbaumer *et al.*³⁵ ont découvert au milieu des années 1980 qu'il était possible de greffer une chaîne alkyle sur le noyau thiophène afin d'augmenter la solubilité du polymère obtenu. Contrairement aux autres polymères, l'introduction d'une chaîne alkyle en position 3 ne modifie pas les propriétés intrinsèques du composé et la conjugaison n'est pas affectée. Les polymères de ce type sont regroupés sous le nom de poly-3-alkylthiophène (P3AT). Les méthodes de polymérisation employées associent l'utilisation de Grignard au couplage de Kumada.

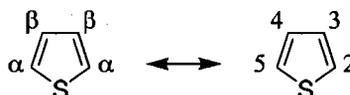


Schéma 18 : Nomenclature des positions de couplages possibles.

Que ce soit par synthèse chimique ou électrochimique, des problèmes liés à la regio-sélectivité se sont posés car les méthodes précédemment décrites ne distinguent pas un couplage α - α d'un couplage α - β (Schéma 18). Or un couplage α - β limite la conjugaison en interrompant la linéarité du squelette, provoquant

ainsi une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Souvent, un mélange de régiomères tête-à-tête (TT), tête-à-queue (TQ) et queue-à-queue (QQ) est obtenu (Schéma 19).

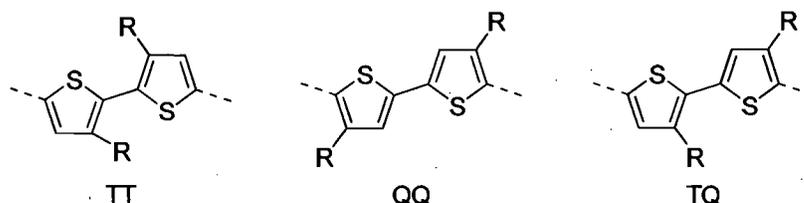


Schéma 19 : Différents régiomères du P3AT.

Le groupe de McCullough³⁶ a développé une technique afin d'obtenir sélectivement le P3AT-TQ. La première étape (Schéma 20) consiste à alkyler le 3-bromothiophène par une réaction de Kumada, celui-ci subit ensuite une bromation sélective au N-bromosuccinimide (NBS) qui conduit au 3-alkyl-2-bromothiophène. Ce dernier est déprotoné par le diisopropylamide de lithium (LDA) afin de former l'organomagnésien capable de réagir sur une molécule identique grâce à un couplage de Kumada.

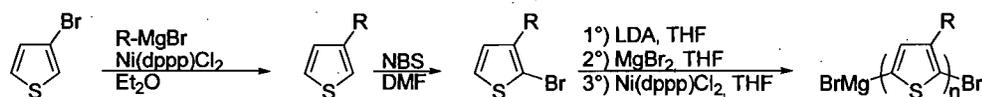


Schéma 20 : Synthèse régio-sélective du P3AT-TQ par McCullough *et al.*

Chen et Rieke³⁷ ont aussi développé une technique permettant d'obtenir, avec une étape de moins, le P3AT-TQ. Du zinc hautement réactif s'additionne sur le dérivé bromé conduisant à la formation de deux isomères qui, par réaction de Kumada, forment le polymère désiré (Schéma 21).

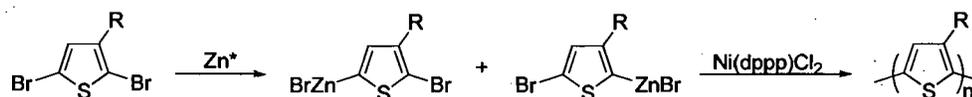


Schéma 21 : Synthèse régio-sélective du P3AT-TQ par Chen et Rieke.

L'inconvénient majeur de ces différentes synthèses est qu'il est nécessaire d'être en milieu anhydre et extrêmement désoxygéné afin d'obtenir des polymères de plus haute masse molaire possible. Le couplage de Suzuki allège un peu ces conditions drastiques en permettant de travailler en milieu non anhydre.^{38,39} Cependant, cette solution fait toujours intervenir un catalyseur coûteux et la purification reste difficile à cause de la présence de résidus métalliques qui sont, soit enchevêtrés dans le polymère final, soit adsorbés à la surface. De plus, dans tous les cas, les polymères obtenus ont une masse molaire modérée. Afin d'avoir de meilleures propriétés mécaniques, il serait intéressant d'obtenir des polymères de plus hautes masses molaires car celles-ci sont essentielles à une longue durée de vie des différents dispositifs électroniques.

Afin d'éviter les problèmes liés à la régio-régularité, il a été suggéré d'utiliser des monomères doublement substitués, en position 3 et 4. Cependant, une perte de la conjugaison résultant de l'encombrement stérique lié aux chaînes alkyles a été remarquée. L'idée a alors été de remplacer les groupements alkyles par des groupements alkoxydes car les oxygènes diminuent l'effet d'encombrement stérique et leur caractère électro-donneur abaisse le potentiel d'oxydation. C'est ainsi qu'au début des années 1990 eu lieu une mini-révolution avec la découverte du PEDOT par Jonas *et al.*^{40,41} (Schéma 22). Ce dérivé du polythiophène possède un ensemble de propriétés qui combinées les unes avec les autres le rendent très intéressant : l'énergie de sa bande interdite est modérée ; il possède un faible potentiel d'oxydation réversible ce qui permet de l'enrichir chimiquement avec des dopants faibles tel que l'acide polystyrène sulfonique (PSS)^{42,43} et une fois dopé, il est transparent dans la région du visible.

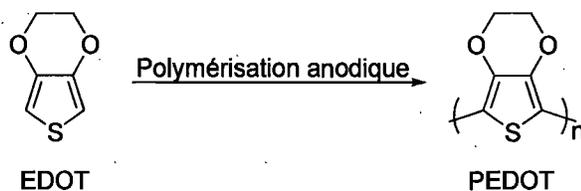


Schéma 22 : Synthèse du PEDOT.⁴⁴

Grâce à ce faible potentiel d'oxydation par rapport aux thiophènes non substitués, l'EDOT est un bon monomère pour obtenir des polymères par polymérisation anodique sans risquer de provoquer la formation de produits secondaires de dégradation due à une suroxydation. Le substituant dioxyéthylène en position 3,4 prévient, en plus, la formation de défauts par couplage α - β affaiblissant la longueur de conjugaison. Néanmoins, à cause de ce mode de synthèse par voie électrochimique, il n'est pas pratique de synthétiser du PEDOT à l'échelle industrielle. Dans ce dernier cas, l'EDOT est polymérisé en milieu aqueux contenant un polyélectrolyte (du PSS en général) et du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme agent oxydant.⁴⁵

Il est tout de même possible de souligner que le PEDOT, tout comme les différents polythiophènes, sont instables sous leur forme neutre dans les conditions ambiantes à cause de leur faible potentiel d'oxydation. Le PEDOT n'est stable que lorsqu'il est protoné et en suspension avec le PSS.

Grâce à leurs propriétés de transporteurs de trous, les polythiophènes peuvent être employés dans la fabrication des DEL.^{4,15} Ils peuvent aussi être utilisés comme matériaux pour les cellules photovoltaïques⁴⁶ et les transistors à effet de champs.⁴⁷⁻⁴⁹ Certaines applications concernent plus particulièrement leurs propriétés électrochromiques même si peu d'informations sont disponibles sur les montages utilisés^{50,51} ou si un appareillage lourd est nécessaire à leur réalisation.^{52,53} Les polythiophènes sont aussi impliqués dans la technologie des capteurs⁵⁴ : une fois fonctionnalisés, ceux-ci s'agrègent différemment en fonction de l'analyte, induisant un changement de conformation intra- et intermoléculaire des chaînes et donc un changement de forme, de taille, de rigidité, de potentiel d'oxydation ou même de couleur.

1.4 Conclusion

La synthèse des polymères conducteurs appropriés à l'industrie de l'électronique repose donc principalement sur la polymérisation anodique ainsi que sur les méthodes de couplages de monomères assistées par des métaux de

transition. Bien que les propriétés physiques de ces polymères soient attrayantes, leurs méthodes de synthèse sont très exigeantes car elles nécessitent un milieu réactionnel anhydre et sans oxygène. De plus, ces méthodes présentent souvent des rendements faibles à modérés et il est difficile de contrôler la masse molaire. Les polymères obtenus sont contaminés par des résidus de catalyseurs ou tout autre sous-produit rendant l'étape de purification difficile et/ou leurs propriétés aléatoires et dépendantes du lot de synthèse.

Il reste donc encore de nombreux défis à relever et, en particulier, développer une synthèse dont les rendements élevés permettraient d'obtenir des polymères de hautes masses molaires sans recourir à l'utilisation de catalyseurs, au coût prohibitif et entraînant les problèmes de purifications susmentionnés. Cette synthèse devrait aussi pouvoir se faire sans avoir besoin de solvants anhydres et/ou de travailler sous atmosphère inerte. Cependant, il faut veiller à ce que cette nouvelle synthèse permette d'obtenir des composés dont les propriétés seraient similaires aux autres polymères déjà explorés.

2 - Les polyazométhines

2.1 La liaison azométhine

La liaison azométhine ($-N=CH-$), aussi appelée imine, est connue dans la littérature comme technique pour protéger un aldéhyde ou une amine car elle est facilement réversible. Son utilisation dans la synthèse de polymères conjugués semble être une alternative intéressante aux systèmes traditionnels pour deux raisons.

Tout d'abord, étant le résultat de la condensation entre une amine et un aldéhyde, le seul sous-produit de réaction est l'eau (Schéma 23). Ceci lui confère un caractère 'chimie verte' et donc un avantage supplémentaire étant donné les préoccupations actuelles concernant la sauvegarde de l'environnement. Grâce à l'utilisation de réactifs aryles conjugués, la liaison résultante est robuste, conjuguée et pseudo-irréversible. Ainsi, il est possible de profiter de la résistance

chimique de ces liaisons pour synthétiser des oligomères et des polymères stables dans les conditions ambiantes. Dans un même temps, leurs synthèses ne nécessitent pas de conditions réactionnelles exigeantes et en fonction de la réactivité de l'amine (*vide infra*), la réaction peut se faire sans être assistée par des métaux. Cela évite alors la contamination par des résidus métalliques nécessitant de lourdes purifications et entraînant une variabilité des propriétés physiques du produit final.⁵⁵⁻⁵⁷

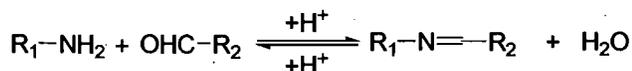


Schéma 23 : Formation de la liaison azométhine.

L'autre point crucial des liaisons azométhines est qu'elles sont isoélectroniques^{58,59} à leurs analogues carbonés, les rendant ainsi adaptées à des utilisations comme matériau conducteur.⁶⁰ De telles azométhines incorporant différentes unités aryles possèdent alors des propriétés idéales pour des applications fonctionnelles comme la photonique ou l'optoélectronique.⁶⁰⁻⁶³

En fonction de la réactivité de l'amine sur l'aldéhyde, deux types de réactions peuvent être utilisés pour former la liaison imine. Si l'amine n'est pas trop désactivée, un simple ajout d'acide fort tel le TFA (Schéma 24) va activer la réaction en protonant l'aldéhyde, le rendant ainsi plus nucléophile. L'amine sera alors plus à même d'attaquer le carbonyle. La dernière étape de la réaction est l'élimination de l'eau. L'utilisation d'un acide fort est nécessaire afin que celui-ci puisse se dissocier en milieu organique.

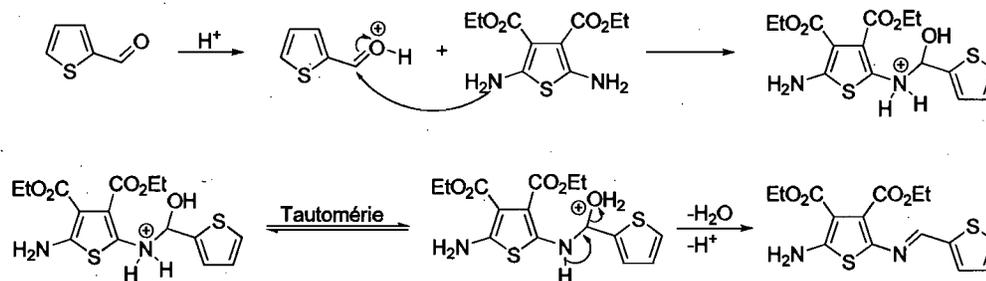


Schéma 24 : Mécanisme de formation d'une imine catalysée par voie acide.

Si par contre, l'amine est davantage désactivée, il est alors nécessaire d'utiliser le TiCl_4 qui joue le rôle 'd'agent desséchant' en forçant la déshydratation et en déplaçant l'équilibre dans le sens de la formation de l'imine. Les deux étapes clés du mécanisme sont la coordination de l'atome de titane avec l'oxygène du carbonyle préparant ainsi le carbonyle à la réaction avec l'amine, suivie du transfert de l'oxygène à l'atome de titane.^{64,65} Afin d'éviter le dégagement de protons lors de la réaction du titane avec l'amine, l'ajout d'une base tertiaire comme le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) est recommandée (Schéma 25).

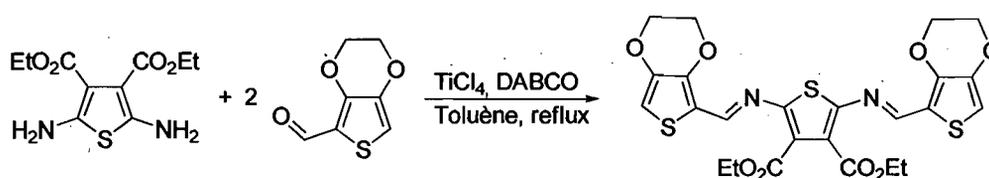


Schéma 25 : Formation de la liaison azométhine activée par le TiCl_4 .

2.2 Azométhines précédemment synthétisées

2.2.1 Les dérivés benzéniques

Comparé aux autres classes de polymères conjugués, il existe relativement peu d'exemples de polyazométhines dans la littérature et aucun ne fait état d'unités thiophènes liées uniquement par une liaison imine à cause du manque de diaminothiophène stable. A notre connaissance, il n'existe que deux manières d'obtenir des polyazométhines. La première consiste d'abord à synthétiser le monomère contenant la liaison imine, puis à le polymériser par voie radicalaire,⁶⁶ par estérification⁶⁷ (Schéma 26) ou par polymérisation anodique.⁶⁸

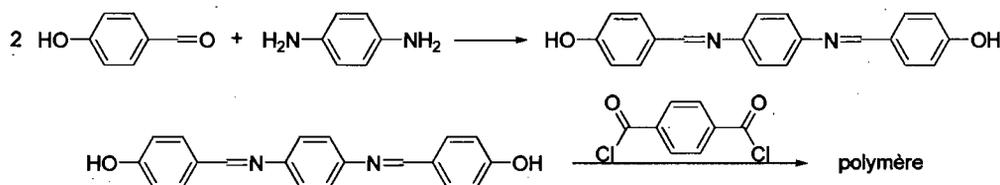


Schéma 26 : Formation de la liaison imine suivie d'une estérification.⁶⁷

La seconde façon est une polycondensation entre un thiophènedicarboxaldéhyde (7) et un autre groupement aromatique qui est stable lorsqu'il possède deux fonctions amines⁶³ tel un diaminobenzène (Schéma 27).

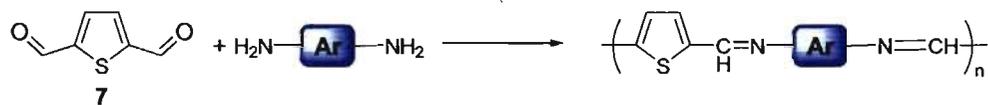


Schéma 27 : Polycondensation entre un thiophènedicarboxaldéhyde et un groupement aromatique diamino aryle stable.

Ainsi, les polyazométhines sont, la plupart du temps, des mélanges de différents groupements aromatiques qui, même s'ils sont stables, ne présentent pas les propriétés appropriées pour des applications fonctionnelles^{63,69,70} car l'oxydation des composés provoque leur décomposition empêchant tout contrôle lors de la polymérisation anodique. De plus, ces polymères obtenus sont difficilement caractérisables à cause de leur insolubilité et de leur rigidité.

2.22 Leurs amino-précurseurs

Les imines peuvent être obtenues avec de bons rendements et avec une purification relativement facile. Cependant, si malgré ces avantages les thiophènes azométhines n'ont pas été exploités à leur pleine capacité, c'est parce qu'un de leurs précurseurs principaux, le diaminothiophène, a une stabilité limitée. Ce dernier s'oxyde facilement au contact de l'air à cause de sa forte densité électronique ce qui entraîne sa décomposition de façon quasi-instantanée.

Malgré tout, il est possible de les rendre plus stables en introduisant des groupes électro-attracteurs, tels que des groupements cyano ou ester, en position 3 et/ou 4. C'est ainsi qu'en 1958, Middleton *et al.*⁷¹ ont, pour la première fois, synthétisé le 2,5-diamino-3,4-dicyanothiophène à partir du tétracyanoéthylène et d'une source de soufre telle que le H₂S. Il faudra cependant patienter une quinzaine d'années supplémentaires avant que Gewald *et al.*^{72,73} ne présentent un mode opératoire plus sécuritaire. Ils ont été les premiers à préparer le 2,5-diamino-thiophène-3,4-dicarboxyloate de diéthyle (abrégé dans la suite de cette thèse DAT) à partir du cyano acétate d'éthyle, de soufre élémentaire et de sodium dans le

diméthylformamide (DMF). Là encore, les rendements obtenus sont faibles et la purification très contraignante (Schéma 28).

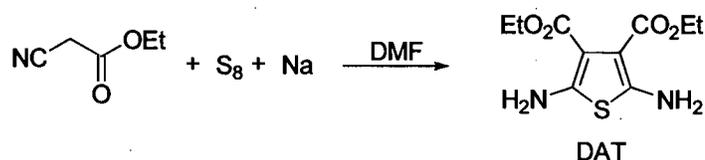


Schéma 28 : Synthèse du DAT d'après la réaction de Gewald.

Malgré leur synthèse exigeante, ces types de composés ont déjà été utilisés pour des applications en électronique dans les années 1980. Wuld^{70,74} *et al.* les ont utilisés pour synthétiser des composés de type (SN)_x (Schéma 29) sur lesquels ont été réalisés les premiers tests de conduction.

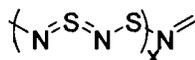


Schéma 29 : Le polythiazyle de formule (SN)_x.⁷⁵

2.23 Conclusion

Malgré leur vaste utilisation et leur comportement très bien connu comme groupement protecteur en synthèse organique, la photo-physique et l'électrochimie des azométhines conjuguées n'ont pas été étudiées en détail. De plus, la formation de cations radicalaires irréversibles des azométhines hétéroaryles empêche leur utilisation comme matériaux pour des applications électrochromiques c'est-à-dire l'étude du changement de couleur en fonction du potentiel appliqué. Etant donné le caractère novateur des azométhines contenant des thiophènes et leur utilisation potentielle comme appareil fonctionnel, l'étude des relations entre la structure et les propriétés est essentielle pour confirmer leur compatibilité avec des appareils tels que des dispositifs lumineux. Le nombre très limité d'études sur les thiophènes azométhines nous pousse à étudier en profondeur leurs propriétés.

3 - **Notre intérêt de recherche**

Nous nous sommes intéressés à développer un nouveau type de polymère basé sur la formation de liens imines entre différentes unités thiophènes. Cette approche a un double avantage. D'une part, la synthèse de la liaison azométhine est simple et facile ; d'autre part, les thiophènes possèdent des propriétés intrinsèques intéressantes. La combinaison de ces deux caractères permet d'envisager la fabrication de matériaux fonctionnels dont les coûts de production seraient diminués, les rendant ainsi plus attrayants pour le milieu industriel. Ce nouveau polymère devra être stable à l'air pour que son utilisation soit facile mais devra aussi avoir une faible énergie de bande interdite pour devenir facilement conducteur une fois dopé. Cette thèse présente donc de façon chronologique les étapes successives vers la synthèse des premiers polythiophènes azométhines et leur caractérisation.

Si l'objectif est de travailler sur des polymères, une grande partie du travail présenté dans cette thèse a été effectué sur des oligomères car ils sont plus faciles à synthétiser, à purifier et à caractériser. Ceux-ci peuvent alors servir comme modèles pour faire une étude précise et diversifiée permettant d'établir les relations entre la structure et les propriétés.

La première étape de notre recherche a été de développer une méthode aboutissant à la synthèse d'un diaminothiophène stable dans les conditions atmosphériques. C'est ce dont nous parlerons au chapitre I. Nous avons ensuite progressé pas à pas en développant une approche modulaire permettant d'obtenir des motifs conjugués par contrôle de l'addition des réactifs. S'en est suivi une étude approfondie de l'effet de la conjugaison ainsi que de la nature des groupements fonctionnels sur les différentes propriétés. L'ensemble de ces composés forme une bibliothèque de composés modèles. Ces résultats seront exposés aux chapitres II à IV. Finalement, nous présenterons au chapitre V les premiers travaux réalisés sur les polythiophènes azométhines.

L'ensemble des composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie, électrochimie et électrochromisme. En effet, leurs propriétés mises

à jour par ces différentes techniques ont été très peu étudiées jusqu'à présent. Elles permettent de se faire, de façon simple et accessible, une idée sur la capacité de ces composés à être utilisés comme matériaux fonctionnels. Quelques mesures préliminaires de conduction ont aussi été réalisées sur le polymère.

Cette thèse étant présentée de façon chronologique, certains résultats présentés dans les premiers chapitres sont détaillés plus en profondeur aux chapitres suivants. Cette approche a été choisie afin de rendre compte de l'évolution des connaissances au cours de ces années de travail.

Mais avant de poursuivre avec les résultats obtenus sur la synthèse et la caractérisation des composés, une brève revue des techniques de caractérisation est proposée au chapitre suivant.

Les techniques de caractérisation

Cette partie a pour but d'exposer brièvement le principe de chaque technique de caractérisation utilisée dans le cadre de cette thèse et de donner quelques explications supplémentaires sur les avancées dans chaque domaine.

1 - Spectroscopie électronique

1.1 Absorbance et fluorescence

Alexander Jablonski a été le premier à schématiser dans les années 1930 les phénomènes d'émission de la lumière (Schéma 30). Lorsqu'une molécule organique, qui se trouve à l'état fondamental singulet S_0 , absorbe une quantité d'énergie égale à $h\nu$ (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde), celle-ci passe alors à un niveau excité singulet S_1 , $S_2...$ de multiplicité similaire.

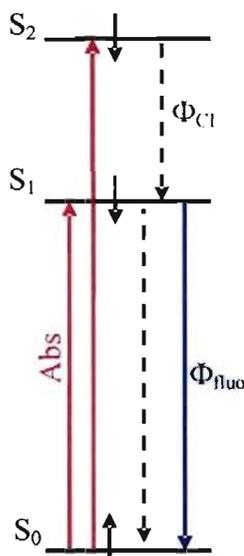


Schéma 30 : Diagramme de Jablonski.

Cette absorbance (Abs) peut être caractérisée par la loi de Beer-Lambert :

$$Abs = \varepsilon l c \quad (1)$$

où ε ($M^{-1}cm^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire, l (cm) la longueur de la cuve et c (mol/L) la concentration de la solution. Le coefficient d'absorption molaire exprime la capacité d'une molécule à absorber la lumière en fonction de son milieu. Pour faire une analogie avec la mécanique classique, une molécule

excitée peut être comparée à un ressort dont la constante de raideur serait équivalente au coefficient d'absorption molaire de la molécule. Plus la molécule est conjuguée, plus elle ne forme qu'un seul bloc-ressort et plus le coefficient d'absorption molaire est élevé.⁷⁶

Une fois excitée, la molécule peut retourner à l'état fondamental S_0 ($S_1 \rightarrow S_0$) en émettant de la lumière : c'est ce que l'on appelle la fluorescence. Il est possible de caractériser le temps nécessaire pour qu'une molécule relaxe de son état excité en émettant de la lumière, c'est ce que l'on appelle son temps de vie τ_{fluo} (compris entre une picoseconde et quelques nanosecondes) ainsi que le rendement quantique Φ_{fluo} qui est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons reçus et qui est calculé d'après :

$$\Phi_{fluo} = \frac{\text{nb de photons émis}}{\text{nb de photons absorbés}} \quad (2)$$

Puisqu'il est extrêmement difficile de calculer le flux de photons, une méthode basée sur l'utilisation d'une référence appelée actinomètre est utilisée pour déterminer le rendement quantique :

$$\Phi_{fluo x} = \Phi_{fluo ref} \frac{Abs_{ref} \times A_x \times n_x^2}{Abs_x \times A_{ref} \times n_{ref}^2} \quad (3)$$

où Abs est l'absorbance, A l'aire sous la courbe de fluorescence et n , l'indice de réfraction du solvant utilisé. Les indices x et ref correspondent respectivement à l'analyte à caractériser et à l'actinomètre. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut que l'actinomètre absorbe et émette aux mêmes longueurs d'onde que l'analyte à étudier.

La fluorescence est mise en compétition avec la conversion interne (CI) qui est un processus de désactivation non radiatif entre deux niveaux de même multiplicité. Toutefois, c'est la structure de la molécule qui va déterminer si l'énergie de l'état excité est dissipée sous forme lumineuse ou pas. Même si la CI est possible entre S_1 et S_0 , elle est toujours observée entre S_2 et S_1 car la désactivation de l'état excité de fait uniquement à partir de l'état S_1 . De plus,

comme la différence d'énergie entre S_2 et S_1 est plus faible qu'entre S_1 et S_0 , elle est plus efficace.

Afin de déterminer si un composé a la capacité d'émettre ou pas de la lumière, il est possible de calculer à partir du temps de vie et du rendement quantique, la constante radiative $k_r = \Phi_{\text{fluo}}/\tau_{\text{fluo}}$ et la constante non radiative $k_{nr} = k_r (1 - \Phi_{\text{fluo}})/\Phi_{\text{fluo}}$. La constante non radiative est un moyen de quantifier l'énergie perdue par CI ou par conversion inter-système (*vide infra*).

Une autre voie possible de désactivation est le passage par l'état triplet T_1 (Schéma 31). Un électron peut en effet passer de l'état excité singulet S_1 à l'état triplet T_1 par conversion inter-système (CIS), puis émettre de la lumière par phosphorescence pour retourner à l'état fondamental. Même si ce phénomène lumineux est bel et bien observé, ces processus restent quantiquement interdits. En effet, la loi de conservation des moments est violée car les spins n'ont pas la même orientation à l'état singulet et à l'état triplet.

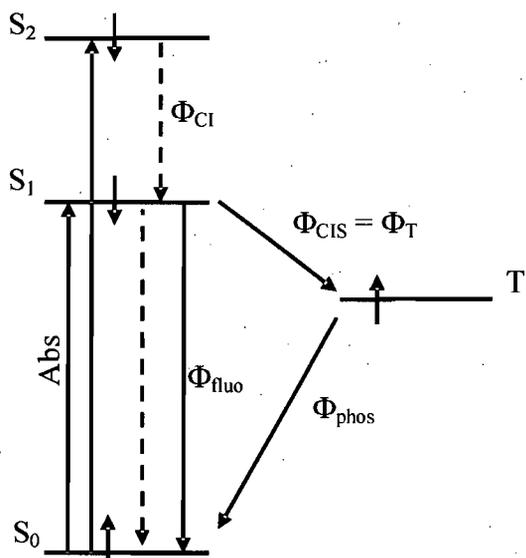


Schéma 31 : Diagramme de Jablonski avec l'état triplet.

Cette transition singulet-triplet est cependant rendue possible par le couplage spin-orbite dont l'efficacité varie selon Z^4 où Z correspond au numéro atomique. Ce dernier est donc favorisé par la présence d'un hétéroatome de haut

numéro atomique. C'est ce qu'on appelle l'effet atome lourd. Il va inhiber la fluorescence en favorisant la conversion inter-système. Là encore, il est possible de déterminer le temps de vie de phosphorescence (compris entre la microseconde et la seconde) ainsi que son rendement quantique (Φ_{phos}). Si le temps de vie de la phosphorescence est plus grand que celui de la fluorescence, c'est parce que la phosphorescence n'est pas permise. Pour retourner à l'état fondamental, l'électron à l'état triplet doit subir à nouveau une CIS ce qui ralentit le processus contrairement à la fluorescence, lors de laquelle les spins des électrons sont déjà en position antiparallèles.

Une molécule à l'état excité peut aussi dissiper son énergie en changeant de configuration, par exemple en passant de l'isomère *E* à l'isomère *Z*. Ce type de transition, tout comme la conversion interne ou la conversion inter-système rentre en compétition avec la fluorescence, source de lumière de la DEL. De plus, d'après la loi de la conservation de l'énergie, la somme des énergies dissipées par le système (Equation 4) doit être égale à 1. Il est alors possible de déterminer un terme de l'équation en connaissant le reste des facteurs.

$$1 = \sum_x \Phi_x = \Phi_{\text{fluo}} + \Phi_{\text{CI}} + \Phi_{\text{CIS}} + \Phi_{\text{isomérisation}} \quad (4)$$

L'intersection entre le spectre normalisé d'absorption et de fluorescence (ΔE) ainsi que le début de l'augmentation de l'absorbance ($E_{\text{g spectro}}$) donnent accès à la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO aussi appelée bande interdite (cette dénomination est très imagée puisqu'aucun électron ne peut se trouver dans cet espace séparé par la LUMO et la HOMO). Cette dernière méthode n'est valide que si une différence de moins de 25 nm est observée entre le spectre d'absorption en solution et celui de couches minces de différentes épaisseurs. Plus la bande interdite est grande, plus le caractère isolant du composé est important. L'étude de cette notion dans les chapitres II à V sera donc une première indication pour définir si nos composés peuvent être utilisés comme matériaux dans l'industrie de l'électronique.

Par ailleurs, les oligothiophènes, tel le bithiophène dont le rendement quantique de l'état triplet est proche de un, sont connus dans la littérature⁷⁷ pour dissiper préférentiellement leur énergie à l'état excité par CIS. Seixas de Melo *et al.*²⁻⁵ sont en effet parvenus à mesurer le rendement quantique de l'état triplet Φ_T d'oligothiophènes allant de 1 à 7 unités malgré l'absence de phosphorescence grâce à la photolyse éclair au laser⁷⁸ (*vide infra*) et par colorimétrie photoacoustique. Ils ont remarqué que celui-ci diminuait lorsque le nombre de monomères augmentait mais que dans l'ensemble Φ_T restait supérieur à 0,6. D'après eux, l'absence de phosphorescence est plutôt due à un processus non radiatif très efficace. Comme de plus la somme $\Phi_T + \Phi_{\text{fluo}} = 1$ cela signifie qu'il n'y a pas de conversion interne (CI).^{77,79}

1.2 Photolyse éclair au laser (PEL)

La photolyse éclair au laser est une technique d'irradiation au moyen d'un laser produisant des éclairs de forte intensité et de très courte durée (quelques pico- ou nanosecondes), capables de provoquer la formation d'états excités suite à une absorption de lumière. Le terme photolyse vient du fait que si l'énergie fournie est suffisamment grande, il peut en résulter la coupure d'une ou plusieurs liaisons à partir de l'état excité. Cette technique fut développée par Georges Porter^{80,81} dans les années 1950, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel en 1967 avec Manfred Eigen et Ronald George Wreyford Norrish. Tout l'intérêt de la technique fut d'augmenter la quantité d'intermédiaires formés lors des réactions de photolyse à un niveau suffisant pour être détecté par spectroscopie grâce à l'utilisation de lampes à éclairs de haute intensité.

L'absorption $T_1 \rightarrow T_n$, c'est-à-dire la formation du transient peut être étudiée par cette technique. Un transient peut être défini comme un état transitoire dans lequel la molécule se trouve à l'état excité triplet. Si cette transition moléculaire $T_1 \rightarrow T_n$ est modérément ou fortement permise (coefficient d'absorption molaire à l'état triplet : $\epsilon_T \approx 10^4 - 10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), il est possible de détecter T_1 en mesurant le spectre d'absorption.⁷⁶ Cependant, cette absorption n'est mesurable que s'il n'y a pas d'absorption compétitive dans la même région d'absorption c'est-à-dire s'il n'y a pas de recouvrement entre l'absorbance à l'état

fondamental et à l'état triplet de la molécule. Lorsque le recouvrement se produit, ce phénomène est appelé le 'photobleaching' : terme anglais signifiant que l'absorbance devient négative car l'absorbance mesurée correspond à la différence d'absorption après et avant l'impulsion du laser. Le spectre du transient est établi à partir des cinétiques de décroissance. Il est aussi possible de déterminer le rendement quantique de l'état triplet à partir d'une référence d'après l'équation suivante :

$$\epsilon_{Tx} \times \Phi_{Tx} = \epsilon_{Tref} \times \Phi_{Tref} \quad (5)$$

où ϵ_T et Φ_T sont respectivement le coefficient d'absorption molaire et le rendement quantique pour la formation de l'état triplet et où les indices x et ref correspondent respectivement à l'inconnue et à une référence connue de la littérature. La valeur de ϵ_x aura précédemment été déterminée à partir de :

$$\epsilon_{Tx} = \epsilon_{Tref} \frac{\Delta Abs_x}{\Delta Abs_{ref}} \quad (6)$$

où ΔAbs_x et ΔAbs_{ref} correspondent respectivement la différence d'absorption après et avant l'impulsion du laser, à une longueur d'onde définie, du composé à analyser et de la référence. Cette formule n'est valide que lorsque l'absorption de la référence et de l'analyte ont la même absorption à la longueur d'onde d'excitation.

Ainsi, pour résumer, cette technique permet d'observer :

- Soit la coupure d'une liaison et ainsi la formation d'intermédiaires radicalaires, ioniques ou radicalaires-ioniques. La cinétique du temps de vie est alors d'ordre 2 et un couplage bi-moléculaire de l'espèce formée peut avoir lieu.
- Soit l'absorption triplet-triplet (Schéma 32). Dans ce cas, la cinétique du temps de vie est d'ordre 1, il n'y a pas de réaction de couplage et cette absorption peut être désactivée par O₂, par exemple.

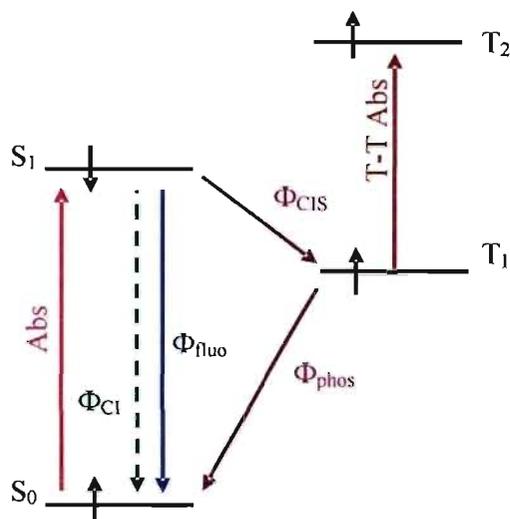


Schéma 32 : Diagramme de Jablonski avec l'absorption triplet-triplet.

2 - Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique qui permet d'étudier l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Le potentiel est appliqué entre l'électrode de travail est celle de référence (Schéma 33).

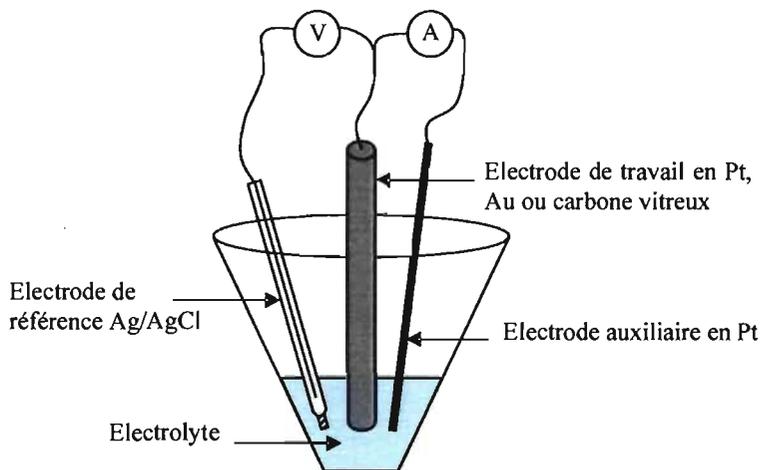


Schéma 33 : Montage de voltampérométrie cyclique.

Le circuit électrique est fermé grâce à une solution rendue conductrice par la présence de sel électrolyte en concentration suffisante (de l'ordre de 0,1 M en

général). Celle-ci peut être aqueuse ou organique et de nombreux sels peuvent être utilisés (chlorure de sodium, hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBA PF₆), perchlorate de lithium, etc....) à condition que la taille de l'anion soit similaire à celle du cation pour que la diffusion des deux espèces soit identique. L'électrode de travail peut être en métal (platine, or) ou en carbone vitreux, l'électrode auxiliaire est généralement en platine et l'électrode de référence est soit une électrode Ag/AgCl, soit une électrode au calomel saturé.

En plus d'être un outil performant pour déterminer les potentiels redox, la voltampérométrie cyclique permet de détecter les espèces chimiques qui suivent la réaction électrochimique. Un autre avantage de cette technique est sa capacité à étudier la stabilité de l'espèce formée ou du processus électrochimique après plusieurs cycles.

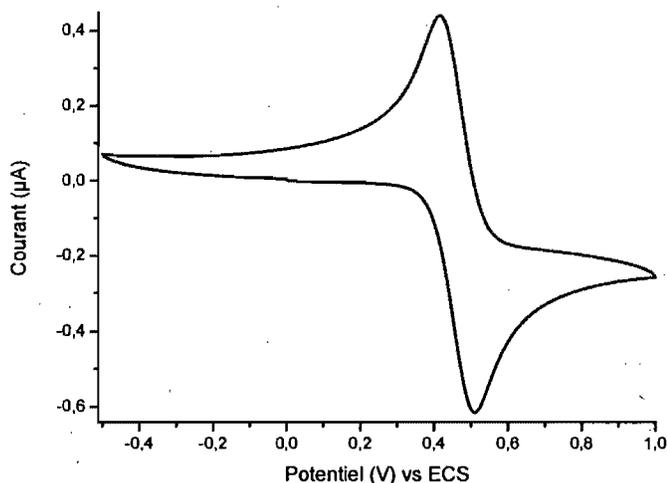


Figure 2 : Voltampérométrie du ferrocène mesuré dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le dichlorométhane (DCM).

Par exemple, le voltampérométrie obtenu pour le ferrocène (Figure 2) montre que le courant reste quasiment nul jusqu'au voisinage du potentiel d'oxydation où il commence à augmenter (de façon absolue) pour atteindre un maximum. A ce moment là, la concentration en électrolyte encore neutre au voisinage de l'électrode diminue et le courant chute. Le fait que le phénomène identique soit observé lors de l'inversion des potentiels montre que la réaction est

réversible et que l'espèce formée pendant l'oxydation est suffisamment stable pour être maintenant réduite. On parlera alors de processus réversible. Dans ce cas, le voltampérogramme restera identique, même après plusieurs cycles d'oxydation et de réduction. Comme en plus, environ 59/1 mV sépare le pic d'oxydation de celui de réduction, il est possible d'en déduire que la réaction est un processus à un seul électron et que l'espèce formée est le ferrocène sous forme Fe(III). Si l'écart avait été de 59/x mV alors la réaction aurait été à x électrons.

Contrairement au ferrocène, les thiophènes et les oligothiophènes démontrent un comportement non réversible.⁸ Ceci est dû au fait que le radical cation obtenu réagit avec une molécule identique pour former, après plusieurs cycles, un oligomère, puis un polymère tel que décrit au Schéma 17. Dans ce cas, aucun pic de réduction n'est observé sur le trajet cathodique et en faisant plusieurs cycles, le courant associé à la formation du radical cation diminue au profit de l'augmentation d'un autre pic de potentiel plus faible associé à la formation du polymère. L'autre possibilité menant à la formation d'un polymère par polymérisation anodique, est l'application d'un potentiel constant légèrement supérieur au potentiel d'oxydation du monomère pendant un temps donné. Dans les deux cas, la conjugaison du polymère formé est plus grande que celle du monomère de départ. Ceci est démontré par une augmentation de la conductivité, corrélée avec une diminution du potentiel d'oxydation et un décalage bathochrome du maximum d'absorption.

Il est aussi possible de déterminer par électrochimie, de façon absolue, le niveau énergétique de la HOMO et de la LUMO et ainsi d'en déduire l'énergie de la bande interdite.⁸²⁻⁸⁵ En effet, le niveau de la HOMO est déterminé à partir du potentiel d'ionisation (PI) qui est calculé à partir du début de l'augmentation du pic d'oxydation ($E_{\text{onset ox}}$) d'après l'équation :

$$PI = -(E_{\text{onset ox}} + 4,4) \quad (7)$$

De façon similaire, le niveau d'énergie de la LUMO est déterminé à partir de l'affinité électronique (AE) provenant du début de l'augmentation du pic de réduction ($E_{\text{onset red}}$) selon :

$$AE = -(E_{\text{onset red}} + 4,4) \quad (8)$$

La différence entre ces deux valeurs, notée E_g électro, donne la différence d'énergie HOMO-LUMO.

Finalement, voici les 4 critères les plus importants à évaluer par voltampérométrie cyclique sur les composés synthétisés durant ces travaux afin de s'assurer de la possibilité de leur utilisation comme matériau fonctionnel :

- *La formation du radical cation* permet de s'assurer que le composé formé lors du passage du courant (par oxydation ou réduction, en fonction du type de dopage) pourra retourner à l'état neutre. Grâce à ce processus réversible, le cycle pourra ainsi se poursuivre indéfiniment pendant la durée de vie de l'appareil. En effet, si la transformation n'est pas réversible, l'espèce formée restera à l'état oxydée ou réduite empêchant tout retour à l'état initial.
- Si le but est une polymérisation anodique, le radical cation du monomère doit être irréversible afin que le composé puisse être polymérisé.
- *Le potentiel oxydation doit être faible (< 1V)* afin de rendre possible le dopage chimique.
- Aucune réduction de la liaison imine, ni décomposition du composé ne doit être observée afin d'apporter une preuve supplémentaire de la robustesse de ce lien.

3 - **Electrochromisme**

L'électrochromisme est l'étude du changement de couleur d'une espèce donnée en fonction du potentiel ou du courant appliqué. Cette évolution de la couleur est due à une modification électronique de la molécule, perturbant ainsi aussi bien son état fondamental que son état excité.

Afin de réaliser cette expérience, le composé est dissout dans une solution identique à celle utilisée en voltampérométrie cyclique (c'est-à-dire une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM), puis il est introduit d'une cellule en quartz au design spécifique (Schéma 34). Cette cellule est particulièrement adaptée à ce genre de travaux car la surface de l'électrode de travail est grande par rapport au volume de solution mis en jeu et est suffisamment fine pour laisser passer la lumière afin de mesurer le spectre d'absorption. L'observation du processus par spectroscopie est donc facilitée. L'appareil utilisé étant le même qu'en voltampérométrie cyclique, la tension est appliquée entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

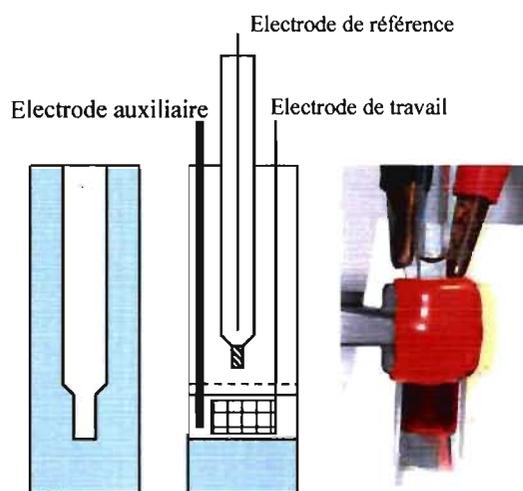


Schéma 34 : Cellule spectroscopique pour étude électrochromique. A gauche, vue de côté, au milieu vue de face et à droite, une photo du montage.

Lorsqu'une tension très légèrement supérieure au potentiel d'oxydation est appliquée; l'espèce présente en solution commence à être oxydée pour former, par exemple, un radical cation. La charge générée fait en sorte que le niveau S₁ du

radical cation est plus bas que celui de l'espèce neutre. La bande interdite mesurée est plus petite ce qui entraîne un déplacement bathochrome. Si un point isobestique est observé, il est possible d'en conclure que les deux espèces présentes en solution sont le composé neutre et l'espèce oxydée et qu'ils dérivent mutuellement l'un de l'autre. Cela confirme en plus qu'il n'y a pas de décomposition.

Deux groupes ont particulièrement contribué à l'avancement de cette thématique. Toppare *et al.*⁹⁻¹³ ont travaillé avec un support solide en solution, en étudiant aussi le temps de réponse nécessaire au changement de couleur. Celui-ci est en général de l'ordre de quelques secondes et le changement en transmission varie bien entendu en fonction du composé étudié, mais aussi de la longueur d'observation. Les montages utilisés par Reynold *et al.*^{52,53,86-88} sont beaucoup plus compliqués et coûteux à réaliser car ils sont constitués d'une succession de différentes couches indiquées sur la Figure 3. L'utilisation d'équipements spéciaux tel un évaporateur de métaux et l'accès à une salle blanche sont nécessaires à la bonne réalisation de cet appareil. Néanmoins, les résultats obtenus semblent plus intéressants car la totalité du montage est à l'état solide. Dans la plupart des cas et pour les deux équipes, les composés utilisés sont des dérivés du PEDOT. De plus, très peu d'études sur le comportement de ces composés en fluorescence⁸⁹ ont été réalisées.

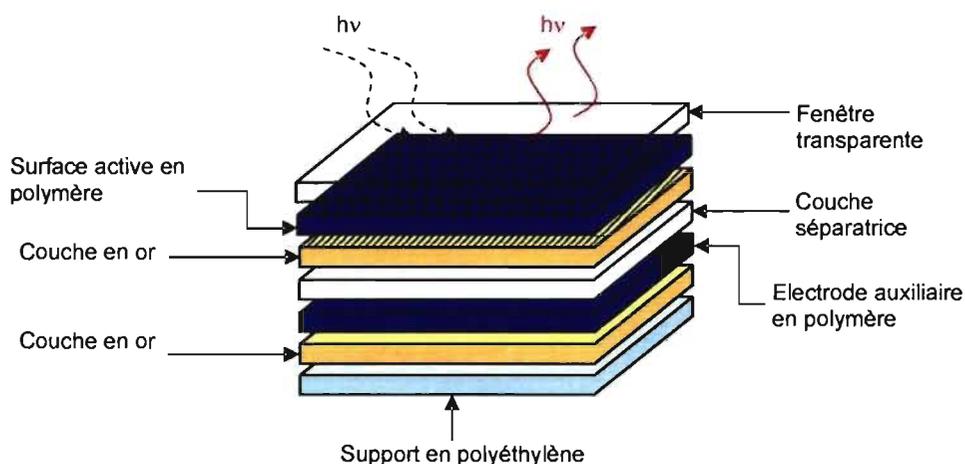


Figure 3 : Montage typique utilisé par le groupe de Reynolds.⁵³

Lors de ces travaux, nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement de nos composés en solution sous l'effet d'un champ électrique. Dans ce but, l'évolution du comportement du composé à analyser en fonction du potentiel appliqué ou en fonction du temps a été suivie par absorption. Les résultats sont détaillés dans les chapitres III et IV.

Pour des composés ayant des applications conductrices, l'électrochromisme permet d'explorer les comportements de dopage et de dé-dopage.

4 - **Caractérisation des polymères**

4.1 **Détermination de la masse molaire**

4.11 Chromatographie par exclusion stérique : une méthode relative

La chromatographie par exclusion stérique (ou Gel Permeation Chromatography : GPC, en anglais ; par la suite, nous utiliserons le terme GPC car cette abréviation est la plus utilisée dans les laboratoires pour parler de cette technique) est principalement utilisée de façon analytique pour déterminer la masse molaire moyenne d'un polymère mais elle peut aussi être utilisée de façon préparative pour séparer les composés d'un mélange en fonction de leur masse molaire.

La colonne contient un gel organique qui se distingue par sa nature chimique et sa dureté. Généralement, la colonne est choisie de façon à ce que la relation :

$$\log(M_p) = f(V_R) = \alpha V_R + \beta \quad (9)$$

où M_p est la masse molaire en poids et V_R le volume de rétention, soit linéaire dans la section englobant les masses molaires des composés à séparer. La taille des pores va dépendre de la taille des espèces à séparer. Plusieurs colonnes pourront être utilisées en série afin d'augmenter cette plage de séparation.

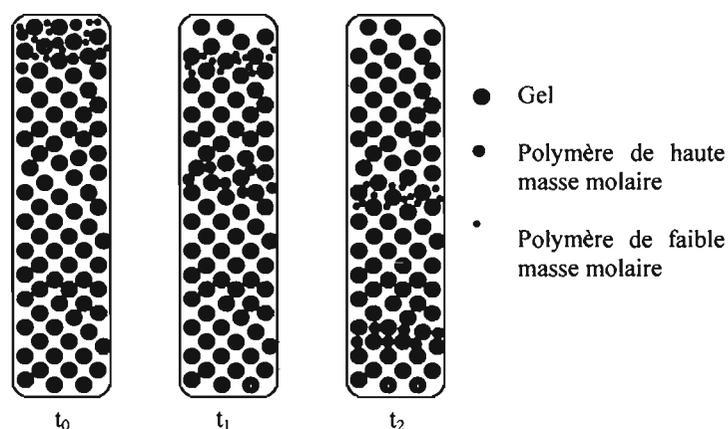


Schéma 35 : Principe de la GPC.

En sortie de colonne, les composés sont séparés en fonction de leur taille (Schéma 35) et sont analysés de façon usuelle par un détecteur à indice de réfraction ou ultra-violet. Dans ce cas, il est nécessaire d'établir une ou plusieurs droites d'étalonnage donnant la masse molaire moyenne en fonction du volume de rétention des étalons de masse molaire connue. Ainsi, à partir du volume de rétention de l'analyte et de la droite d'étalonnage, il sera possible de déterminer la masse molaire inconnue. On notera aussi que ce volume de rétention qui correspond au volume hydrodynamique peut être différent pour deux macromolécules de même masse molaire mais d'architecture différente. Une macromolécule non linéaire (par exemple : en peigne) occupera un plus grand volume qu'une macromolécule de même masse molaire mais linéaire et sera donc éluée plus rapidement même si les deux masses molaires sont identiques. Il faut donc une courbe d'étalonnage différente pour chaque polymère mais également pour chaque type d'architecture.

Comme les étalons couramment utilisés en GPC sont très souvent le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le polyéthylène glycol (PEG), les masses molaires obtenues sont relatives car elles dépendent des étalons choisis. Pour se rapprocher le plus possible de la masse molaire absolue, il faut que les interactions et la viscosité entre la colonne et le composé à analyser soient les plus similaires possibles à celles entre la colonne et les étalons.

4.12 Etalonnage universel

Une solution permettant de déterminer la masse molaire d'un polymère de façon absolue consiste à utiliser une droite d'étalonnage universel. Cette technique a été développée en 1967 par Gallot-Grubisic *et al.*⁹⁰ et repose sur le fait que le produit de la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) par la masse molaire moyenne en poids (M_p) est le même à un volume d'éluion donné pour deux polymères différents :

$$[\eta_s]M_p(s) = [\eta_x]M_p(x) \quad (10)$$

où les indices s et x représentent respectivement l'étalon et l'analyte. Cette affirmation, couplée à l'équation empirique de Mark-Houwink, permet de déterminer la masse molaire moyenne de façon absolue. En effet, l'équation de Mark-Houwink relie la viscosité intrinsèque à la masse molaire moyenne viscosimétrique (M_v) d'après :

$$[\eta] = K M_v^a \quad (11)$$

où les constantes K et a sont spécifiques à un couple polymère-solvant. Si le polymère à analyser est monodisperse, $M_v = M_p$. Dans ce cas précis, en connaissant les coefficients de Mark-Houwink de l'étalon et du polymère à analyser, il est possible, en réarrangeant les équations 10 et 11, de déterminer la masse molaire moyenne M d'après :

$$\log(M(x)) = \frac{1}{1+a_x} \log\left(\frac{K_s}{K_x}\right) + \frac{1+a_s}{1+a_x} \log(M(s)) \quad (12)$$

Néanmoins, il n'est pas forcément facile de déterminer les coefficients K et a pour un nouveau polymère. Cette technique est plus adaptée à des composés déjà connus de la littérature et pour lesquels les coefficients K et a sont facilement disponibles dans des livres de références.

4.13 Par diffusion de lumière

Une des rares méthodes permettant de déterminer de façon absolue la masse molaire d'un polymère est la diffusion de la lumière. Cette technique de caractérisation a l'avantage d'être applicable à une très grande échelle de masse molaire, d'être non destructrice, de ne requérir que très peu de produit et de

s'effectuer à différents pH. La diffusion de la lumière est une technique rapide : elle ne nécessite que quelques minutes en mode batch et quelques heures si elle est associée à une GPC (à cause du temps nécessaire au processus d'éluion lié à celle-ci). L'inconvénient de la diffusion de lumière est qu'elle détecte toutes les masses en solution. Si l'échantillon à analyser n'est pas monodisperse, la coupler à une GPC permet alors de mesurer chaque masse préalablement séparée.

Cette méthode repose sur la théorie de la diffusion de la lumière de Rayleigh-Gans-Debye. Un faisceau lumineux collimaté et polarisé (par exemple un laser) est utilisé pour analyser la solution de macromolécules. L'intensité de la lumière diffusée apportera des informations sur la masse molaire alors que la variation de l'angle du faisceau lumineux donnera des informations sur la taille des macromolécules.

En partant des principes de base de la diffusion de Rayleigh, et en faisant les approximations nécessaires pour tenir compte de la non-idéalité de la solution et de la grosseur des particules analysées, l'équation suivante est obtenue.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \underbrace{\left(\frac{1}{M_p} + 2A_2c \right)}_{\text{non-idéalité de la solution}} \underbrace{\left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_w \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)}_{\text{macromolécule}} \quad (13)$$

où R_θ est le ratio de Rayleigh, c'est-à-dire la quantité de lumière mesurée, c la concentration de l'échantillon, M_p la masse molaire moyenne en poids de l'échantillon, A_2 le second coefficient du viriel, λ la longueur d'onde, $\langle s^2 \rangle$ le rayon de giration, θ l'angle de la lumière diffusée et K une constante fonction de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration (dn/dc).

Lors des expériences de diffusion de la lumière, différentes mesures de Kc/R_θ vont donc être prises à différentes concentrations ainsi qu'à différents angles. En extrapolant l'intensité de la lumière à un angle de diffusion nul et à une concentration nulle, il est alors possible de déterminer la masse molaire en poids, le rayon de giration et le second coefficient du viriel de la molécule.

Malgré ces nombreux avantages, la diffusion de la lumière permet de connaître uniquement le comportement des molécules en solution. De plus, des complications supplémentaires apparaissent si le polymère absorbe à la longueur d'onde du laser ou émet de la lumière car ces deux facteurs influencent la quantité de lumière reçue par les détecteurs. S'il est possible de prendre en compte facilement d'absorbance d'un échantillon grâce à la loi de Beer-Lambert, la fluorescence est plus problématique. Une solution peut tout de même être envisagée en installant sur les détecteurs des filtres restreignant leurs longueurs d'onde de détection à la longueur d'onde du laser ± 10 nm. Néanmoins, cette solution n'est pas idéale car elle ne fait que diminuer l'impact du problème sans le résoudre complètement puisque l'intensité de la lumière émise par la fluorescence est environ 10 000 fois plus grande que celle émise par diffusion de la lumière.

4.2 Thermogravimétrie analytique (TGA)

La TGA est utilisée pour suivre l'évolution de la masse d'un matériau en fonction du temps, de la température et de son environnement. Grâce au taux de variation de la masse, il est possible d'obtenir des renseignements sur la composition du matériau et sa température de décomposition. En effet, l'analyse des gaz dégagés (faite en général par spectrométrie infrarouge ou spectrométrie de masse) permet de déterminer la nature des gaz, les cinétiques et les mécanismes des réactions. Cela donne accès à une information plus complète concernant les transformations gravimétriques des matériaux. Cependant, nous utiliserons cette technique uniquement pour déterminer la perte en eau et la stabilité du matériau en regardant à partir de quelle température celui-ci perd plus de 5% de sa masse.

Une telle analyse suppose d'avoir une bonne précision sur les mesures de masse, de température et de variation de température. Comme les variations de la masse sont souvent faibles, la réalisation d'un traitement mathématique tel que le calcul de la dérivée, facilite l'interprétation des résultats en accentuant les phénomènes les plus importants.

5 - Propriétés électroniques

5.1 La conduction

5.11 Définition

La théorie de la conduction est basée sur les principes d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls (*vide infra*). En effet, les orbitales p_z se regroupent en bandes : la bande de valence regroupant l'ensemble des orbitales occupées et dont le dernier niveau est déterminé par la HOMO ainsi que la bande de conduction regroupant les orbitales libres et dont le premier niveau d'énergie est délimité par la LUMO. Pour un métal, aucune séparation n'existe entre ces deux bandes. Ceci permet la libre circulation des électrons de la bande de valence à celle de conduction, induisant ainsi le phénomène de conduction. Cette jonction où la bande de conduction et la bande de valence ont la même énergie est appelée niveau de Fermi (E_F). Pour les semi-conducteurs et les isolants, une bande interdite sépare les deux bandes empêchant les électrons de circuler (Schéma 36).

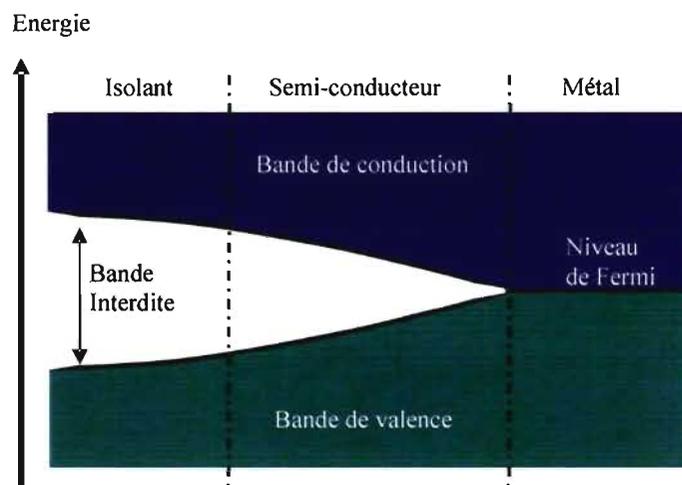


Schéma 36 : Schéma de la bande de valence et de conduction pour un composé isolant, semi-conducteur et métallique.

En principe, la structure électronique d'un polymère conducteur devrait permettre des propriétés métalliques. Or, les distorsions de Peierls viennent toutefois déstabiliser les liaisons chimiques et induire l'ouverture d'une bande interdite. Cette déformation vient du fait que les liaisons d'un polymère

conducteur, comme le polyacétylène (Schéma 37), n'ont pas toutes le même caractère mais qu'elles ont plutôt un caractère double ou simple.

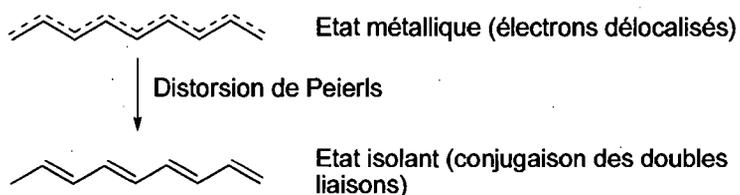


Schéma 37 : Distorsion de Peierls.

Cette déformation brise la conjugaison des électrons π et transforme le polymère en semi-conducteur ayant une large bande interdite (de l'ordre de quelques électronvolts).

Pour qu'il y ait conduction dans un polymère semi-conducteur, il faut un processus physique permettant un transfert d'électrons à la bande de conduction (conducteur n) ou de trous à la bande de valence (conducteur p). Dans les deux cas, ces processus peuvent impliquer soit une énergie d'excitation externe, soit un transfert de charge anionique ou cationique. Dans la suite du paragraphe, des explications plus détaillées sur la conduction des trous sont données, mais un raisonnement analogue peut être appliqué pour la conduction des électrons.

L'énergie d'excitation nécessaire à la conduction peut en effet induire un dopage effectif (*vide infra*) des bandes du semi-conducteur. Lors de celui-ci, un défaut est créé au sein de la structure résultant de la suppression d'un électron et faisant apparaître une charge. Celle-ci est stabilisée par une déformation structurale du polymère. C'est ce que l'on appelle un polaron. Celui-ci peut aussi être défini comme un radical cation associé localement à une distorsion structurale. Cette première étape, résultant de la suppression d'une charge (dans ce cas-ci, un électron) et conduisant à la formation du polaron, ne donne pas naissance à la conduction proprement dite car l'état polarique est relativement localisé dans la bande interdite (Schéma 38). Lorsqu'un électron supplémentaire est enlevé, un deuxième polaron peut toutefois se former et s'hybrider avec le premier polaron, pour créer ce que l'on appelle un bipolaron.

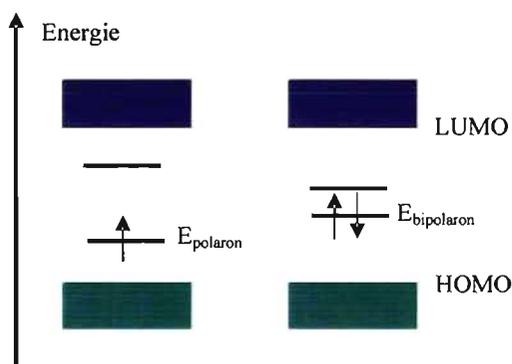


Schéma 38 : Schéma des états polariques et bipolariques.

De même que pour les polarons, l'énergie des bipolarons se situe dans la bande interdite, mais celle-ci est beaucoup moins localisée. C'est cette dernière étape qui est responsable de la conduction car les bipolarons sont considérés comme étant mobiles et donc pouvant se déplacer à travers le réseau du polymère. Dans le cas de fort dopage, la conductivité peut atteindre des valeurs proches de celle des métaux. Les deux charges du bipolaron ne sont pas localisées sur un monomère spécifique et se déplacent entre plusieurs d'entre eux. La délocalisation du bipolaron ne s'étend toutefois que sur une quinzaine d'unités et elle correspond à la longueur de conjugaison. Le bipolaron (ou le polaron) sera dit positif (resp. négatif) s'il correspond à la suppression (resp. l'ajout) d'électrons.

5.12 Lien avec la spectroscopie

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'apparition de charges supplémentaires sur le squelette du polymère semi-conducteur détruit la structure répétitive de celui-ci et introduit localement une déformation du réseau et de la formation d'un polaron ou d'un bipolaron. La visualisation de cet effet, peut se faire d'après le principe de Franck Condon. En effet, comme mentionné précédemment, les polymères conjugués sont constitués d'une alternance de liaisons simple et double donnant naissance à différentes formes mésomères. Deux sous-familles sont donc à distinguer⁹¹ parmi les polymères conducteurs porteurs de charges :

- les polymères conducteurs du type du polyacétylène dont les formes mésomères sont dégénérées (Figure 4) c'est-à-dire de même énergie.

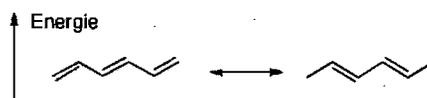


Figure 4 : Formes mésomères du polyacétylène.

- les polymères conducteurs du type du polythiophène dont les formes mésomères ne sont pas dégénérées c'est-à-dire possédant une forme aromatique (la plus stable) et une forme quinoléique de plus haute énergie (Figure 5). Les molécules vont à l'état fondamental adopter naturellement la conformation aromatique alors que pour les oligothiophènes, la géométrie des molécules à l'état excité est plus proche de la forme quinoléique.⁷⁷

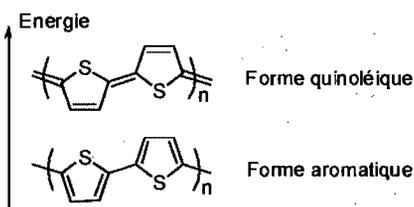


Figure 5 : Formes mésomères du polythiophène.

Ainsi, comme dans le cas du polythiophène, l'état fondamental et l'état excité ont une géométrie différente, indiquée par le déplacement du minimum d'énergie (Figure 6).⁹² L'ionisation peut se faire par deux voies distinctes : soit de la manière habituelle consistant à une excitation verticale de la molécule suivie d'une relaxation jusqu'à l'équilibre géométrique de la molécule excitée (voie a) ; soit par distorsion initiale de la géométrie, afin d'arriver à la géométrie de l'état excité, suivie par une excitation verticale de l'électron (voie b). Si l'énergie de relaxation (E_r) est plus faible que l'énergie de distorsion (E_d), alors c'est la voie b qui est préférée. Cette distorsion des états excités provoque de plus un rapprochement des orbitales HOMO et LUMO et donc facilite la conduction. La déformation est généralement limitée à la longueur de conjugaison.

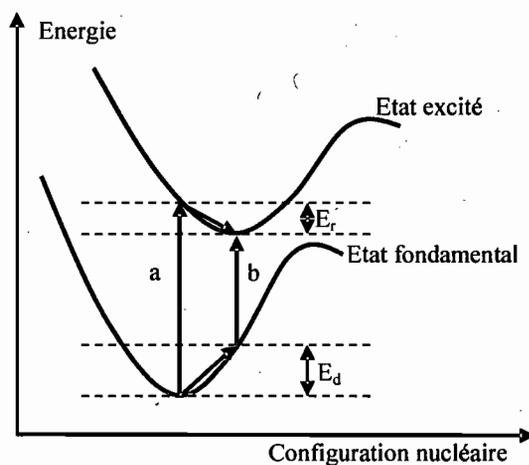


Figure 6 : Ionisation d'une molécule organique suivant la théorie de Franck-Condon.

Ainsi, si l'étude des polarons et bipolarons renseigne sur les distorsions de la matière au niveau de la structure atomique du composé, l'étude spectroscopique donnera des informations sur l'évolution de la structure dans sa globalité lors du passage à l'état excité.

5.2 Le dopage

5.21 Définition

Pour que la conduction ait lieu, il faut fournir une énergie d'excitation. Celle-ci peut se faire par photo-excitation mais plus généralement par dopage, c'est-à-dire en introduisant une impureté appelée dopant. Cette impureté peut promouvoir un électron dans la bande de conduction (dopage de type n) ou bien enlever un électron de la bande de valence, ce qui conduit à la formation de trou (dopage de type p). Les électrons et les trous sont appelés des porteurs de charge.

Dans les polymères conducteurs, le dopage est en général une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces acceptuses ou donneuses d'électrons sur les chaînes principales. En faisant ainsi apparaître des porteurs de charges, la conductivité augmente jusqu'à atteindre des valeurs proches de celle des métaux. Ceci explique pourquoi, l'étude par voltampérométrie cyclique des polymères conducteurs est une caractérisation essentielle pour ces matériaux.

Habituellement, de l'iode, un sel d'hexafluorure de phosphate, du chlorure de fer ou des protons sont utilisés comme dopants. Les charges créées demeurent dans le matériau à proximité des chaînes principales et assurent l'électro-neutralité de l'ensemble.

5.22 Paramètres influençant le dopage

La mobilité et le désordre dans les polymères conducteurs sont des propriétés influençant grandement le transport des charges.

La mobilité (μ) évalue la capacité de l'électron à se déplacer à travers le matériau. Plus précisément, elle relie la vitesse (v) du porteur de charges au champ électrique (E) suivant :

$$v = \mu \times E \quad (14)$$

Étant inversement proportionnelle à la masse, la mobilité de l'électron est souvent plus grande que celle du trou. Ce facteur pose un problème majeur dans les polymères organiques car les mobilités sont faibles. Par ailleurs, les sauts entre chaînes empêchent aussi le bon transfert de charges sur des distances plus grandes comme à travers un film. Ainsi, la mobilité mesurée n'est au mieux que de $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le polythiophène, ce qui est relativement faible par rapport au polysilicium (entre 1 et $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sous forme amorphe).

Le désordre dans l'assemblage du film a pour effet d'induire une localisation des états électroniques, ce qui contraint la charge dans une zone restreinte et s'oppose à la conduction. Les causes de désordre sont multiples. Celui-ci peut apparaître lors de la synthèse à cause d'une cristallinité partielle du matériau, ou à cause d'un dopage inhomogène.

5.3 Mesure de la conduction

5.31 Détermination de la mobilité

Une bonne façon de déterminer la capacité d'un composé à conduire le courant est de mesurer sa mobilité. En effet, le montage nécessaire est relativement facile à mettre en œuvre car l'étude est faite sur le composé même. Puisque dans

une première approche le dopage est facultatif, il n'est pas essentiel de déterminer les conditions optimales pour le mettre en œuvre.

La mobilité peut être déterminée à partir d'une mesure faite sur un montage de type transistor illustré sur le Schéma 39. Un transistor se compose d'une source (S) et d'un drain (D) séparés de la grille (G) par une couche isolante. La grille est généralement constituée d'une gaufre en silicium cristallin car ce dernier est hautement conducteur. La couche d'oxyde joue le rôle d'isolant et demande une épaisseur minimum d'environ 100 nm. Le semi-conducteur à analyser est alors déposé au dessus de cette couche et des plots métalliques (souvent en or) servant de drain et de source sont obtenus à la surface du semi-conducteur par lithographie. Afin d'obtenir une valeur de mobilité aussi juste que possible, des mesures sont prises sur des transistors de différentes largeurs (l) et de différentes longueurs (L). Ces deux dimensions délimitent une zone entre les plots métalliques appelée canal.

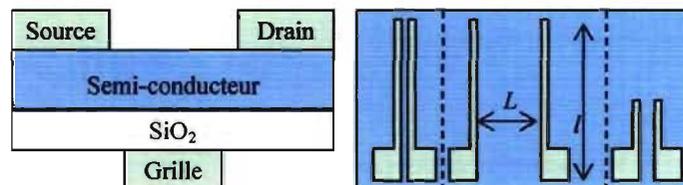


Schéma 39 : Schéma d'un transistor : à gauche, plan de coupe, à droite différents transistors vus de dessus.

Ce canal peut être comparé à une route et les électrons à des fourmis devant traverser la route. Plus la longueur du canal est grande, plus cette route sera difficile à traverser. L'intensité du courant mesuré sera donc inversement proportionnelle à longueur du canal. Par contre, plus la largeur sera grande, plus le nombre de fourmis arrivant à traverser sera important et donc plus l'intensité du courant mesurée sera grande.

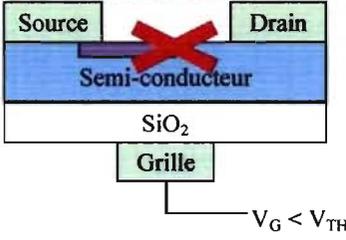
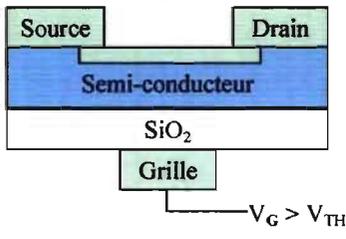
En continuant les analogies, le fonctionnement d'un transistor peut être comparé à celui d'un robinet (Tableau 1) :

- Soit la tension appliquée entre la grille et la source est inférieure à une certaine valeur appelée tension de seuil V_{TH} . Dans ce cas, le

transistor est bloqué et aucun courant ne circule entre la source et le drain. C'est comme si le robinet était fermé ; peu importe la pression de l'eau derrière le robinet, rien ne coule.

- Soit la tension est supérieure à la tension seuil. Le transistor devient alors passant et un courant entre la source et le drain est mesuré. Celui-ci sera d'autant plus grand que la tension à la grille sera importante. De même, plus le robinet sera ouvert, plus le flux d'eau sera grand. Cependant, lorsque le robinet est complètement ouvert, le courant n'augmente plus, il sature. Enfin, si on veut augmenter le débit du robinet, il faut augmenter le diamètre du tuyau c'est-à-dire la différence de potentiel entre la grille et la source.

Tableau 1 : Analogie entre un transistor et un robinet.

	Transistor	Robinet
Fermé	<p style="text-align: center;">Pas de flux</p>  <p style="text-align: center;">$V_G < V_{TH}$</p>	
Ouvert	<p style="text-align: center;">Conduction</p>  <p style="text-align: center;">$V_G > V_{TH}$</p>	

Ainsi, pour déterminer la mobilité du semi-conducteur, le courant passant entre la source et le drain en fonction du potentiel est mesuré pour différentes tensions appliquées à la grille.

Cela donne naissance à un ensemble de courbes caractéristiques comportant deux zones indiquées sur la Figure 7. Dans la zone linéaire, le transistor a un comportement semblable à celui d'une résistance ; le courant I_{DS}

varie de façon linéaire en fonction de la tension V_{DS} . Dans ce cas, la mobilité pour un système diffusif vaut :

$$\mu_{linéaire} = \left. \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_G} \right|_{V_{DS}} \frac{L d}{l \epsilon_p V_{DS}} \quad (15)$$

où l et L sont respectivement la largeur et la longueur du transistor, d l'épaisseur de la couche d'oxyde et ϵ_p la constante diélectrique de SiO_2 .

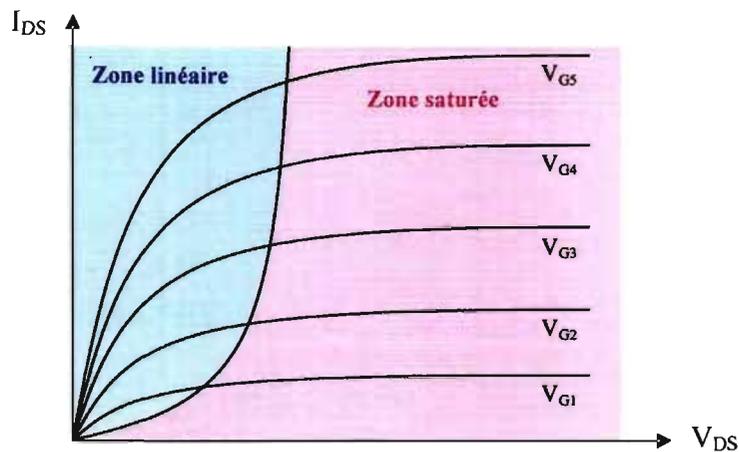


Figure 7 : Caractéristique d'un transistor.

Dans la zone de saturation, le courant I_{DS} sera constant, quelque soit le potentiel V_{DS} appliqué. Dans ce cas, on trace $\sqrt{I_{DS}} = f(V_G)$ et la valeur de la pente de la droite obtenue, que l'on nomme la transconductance, donne accès à la mobilité d'après :

$$\mu_{saturation} = \frac{(pente)^2 2 L d}{l \epsilon_p} \quad (16)$$

5.32 Détermination de la conductivité

La conductivité est un autre facteur permettant d'évaluer la capacité d'un matériau à conduire le courant. Pour que la mesure soit la plus représentative possible, il est nécessaire de travailler sur des composés dopés car la conductivité d'un semi-conducteur non dopé est très faible ($< 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$).

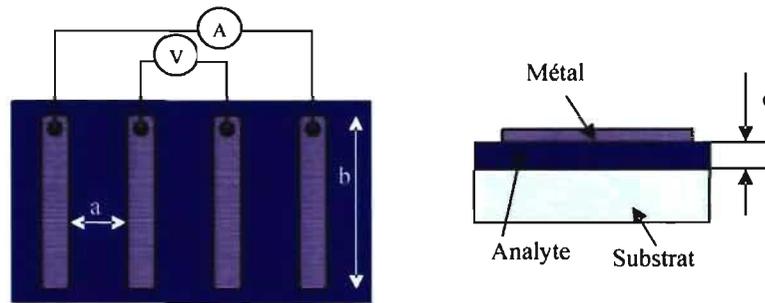


Figure 8 : Montage à 4 points servant à mesurer la conductivité.

Afin de s'affranchir des résistances de contact entre le métal et le composé à analyser, un montage 4 points est nécessaire pour déterminer la conductivité (σ) d'un matériau (Figure 8).

La conductivité étant l'inverse de la résistivité ρ , elle est obtenue d'après :

$$\rho = \frac{l}{\sigma} = R \frac{e \times a}{b} \quad (17)$$

où R est la résistance mesurée, e l'épaisseur du film, a la longueur des contacts et b la distance entre les contacts.

Chapitre I : Synthèse des réactifs

Notre premier objectif est de synthétiser les unités monomères essentielles à l'obtention des composés désirés. Comme la synthèse repose sur le lien imine, il est nécessaire de s'intéresser à ses précurseurs, c'est-à-dire aux dérivés aldéhydes et amines (Schéma 40).



Schéma 40 : Rétro-synthèse de la formation de la liaison imine.

En effet, si les thiophènes dialdéhydes n'ont pas de problème de stabilité, il n'en est pas de même pour le 2,5-diaminothiophène (**8**) qui est très réactif. À cause de sa forte densité électronique, ce dernier se décompose rapidement dans les conditions ambiantes et il est impossible de l'isoler. Cet inconvénient majeur a empêché jusqu'à présent toute étude sur les azométhines thiophènes. Heureusement, l'addition de groupements électro-attracteurs en position 3 et 4 permet de diminuer la réactivité des amines rendant possible l'isolement des diamino-thiophènes tels que le DAT (**9**) ou son dérivé cyano **10** (Schéma 41) représentant les unités monomères essentielles à la fabrication d'oligo- et de poly-azométhine-thiophènes.

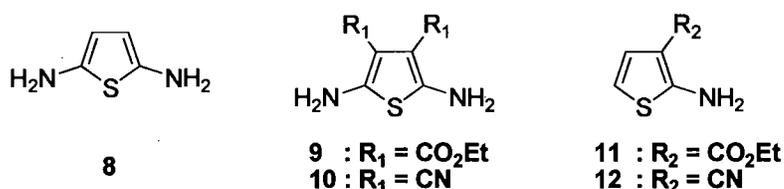


Schéma 41 : Exemples d'amino-thiophènes.

La synthèse des précurseurs diamino **9** et **10** n'est néanmoins pas triviale et il existe peu de documentation dans la littérature. La première synthèse du dérivé cyano **10** a été développée par Middleton *et al.*^{71,93,94} à la fin des années 1950 à partir du tétracyanoéthylène et de sulfure d'hydrogène H_2S (Schéma 42). Cependant, étant donné que ces deux réactifs sont hautement toxiques, très réactifs et très dangereux à manipuler, une solution alternative est à rechercher.

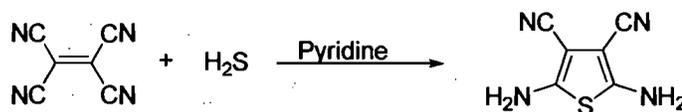


Schéma 42 : Synthèse de Middleton.

Une première alternative permettant la synthèse du composé **9** dans des conditions ne nécessitant pas de réactifs toxiques a été rapportée par Gewald *et al.* en 1972.^{72,73} En effet, celui-ci s'est inspiré des synthèses qu'il avait mises au point pour les composés **11** et **12** afin de synthétiser le DAT (**9**) à partir du cyano-acétate d'éthyle et du soufre élémentaire, en présence de sodium, dans une solution de DMF (Schéma 43). Si cette voie est beaucoup plus sécuritaire que celle de Middleton, elle présente néanmoins de nombreux inconvénients. En effet, les rendements obtenus sont faibles (de l'ordre de 7 %) et les résidus de soufre sont difficiles à éliminer, même après de nombreuses purifications par colonne chromatographique. De plus, l'utilisation de CS₂ lors de la dernière étape de purification afin d'éliminer le soufre restant n'est pas très écologique car ce solvant est très toxique.

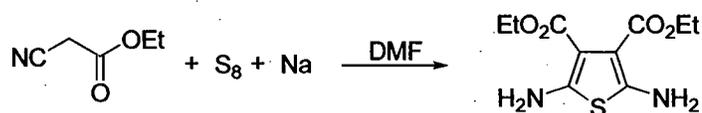


Schéma 43 : Synthèse de Gewald.⁷²

Depuis les premiers articles de Gewald,^{72,73} très peu d'efforts ont été consentis pour optimiser la synthèse du DAT et de ses dérivés. De plus, les nombreux inconvénients comme la durée de la réaction pouvant atteindre une semaine, la difficulté d'une purification multi-étapes très longue ainsi que la contamination du produit final par des résidus de soufre ne permettent pas d'envisager cette synthèse à grande échelle.

Dans ce chapitre, nous exposerons donc en détail les travaux que nous avons réalisés afin d'améliorer la synthèse du diamino-thiophène DAT. Ce composé est très stable à l'air grâce à l'effet électronique de ses substituants esters électro-attracteurs. Il ne se décompose donc pas sous les conditions atmosphériques normales contrairement à son analogue non substitué. Par ailleurs, le développement d'une synthèse facile et rapide du DAT ouvre la porte à la synthèse de nouveaux composés iso-électroniques à leurs analogues carbonés et qui n'ont, jusqu'à présent, jamais été étudiés.

1 - Amélioration de la synthèse du DAT

Les précédentes synthèses impliquant la réaction de Gewald utilisaient d'importantes quantités de DMF afin de dissoudre le soufre élémentaire et d'obtenir un milieu réactionnel homogène. Toutefois, comme un volume excessif de DMF rend l'isolation du produit extrêmement délicate, nous avons envisagé une alternative à cette méthode en choisissant un autre solvant : l'éthanol. Malheureusement, les premiers essais à température ambiante ont mené à de faibles rendements. Afin de solubiliser le soufre et de favoriser l'obtention du DAT dans l'éthanol, il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel. Cependant, si celui-ci est très stable à température ambiante, il se décompose sous l'effet de la chaleur. L'effet de la température, de la quantité de solvant ainsi que de la stoechiométrie de la réaction sur la formation du produit est présenté au Tableau 2. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque le milieu est plus concentré et pour une température inférieure à 50°C (entrée 6, Tableau 2).

Tableau 2 : Optimisation de la synthèse du DAT dans l'éthanol.

	Cyano acétate d'éthyle (éq.)	Soufre (éq.)	NHEt ₂ (éq.)	EtOH (mM) ^b	Température (°C)	Durée de réaction (h)	Rendement (%)
1	1	2	1	0,2	reflux	2,5	<1
2	1	1.2	1	0,2	80	2	1
3 ^a	1	1	1	0,2	80	2	<1
4	1	2	1	0,2	45	2,5	1
5	1	3	10	0,2	45	16	0
6	1	2	1	0,4	45	2	3

^a addition de CS₂ afin de digérer le soufre n'ayant pas réagi. ^b la concentration est indiquée en fonction de la quantité de cyano acétate d'éthyle introduite dans le milieu.

L'utilisation de l'éthanol a pour principal avantage de réduire le nombre de produits secondaires dus à la polymérisation. Ceci simplifie en retour la purification du brut réactionnel car une simple purification par chromatographie flash sur gel de silice permet d'atteindre une assez grande pureté. Malgré une purification plus facile et l'obtention d'un produit pur par rapport à la synthèse de Gewald, les rendements obtenus demeurent faibles.

Bien que le mécanisme exact de la réaction de Gewald reste flou, il peut être rationalisé comme le montre le Schéma 44. L'utilisation d'une base organique pour faciliter la réaction devient alors évidente. Cette base est de plus nécessaire à la digestion du soufre élémentaire allotrope S_8 afin de former une espèce linéaire zwitterionique réactive. L'ouverture de cycle est de plus favorisée par des solvants polaires tels que le DMF.

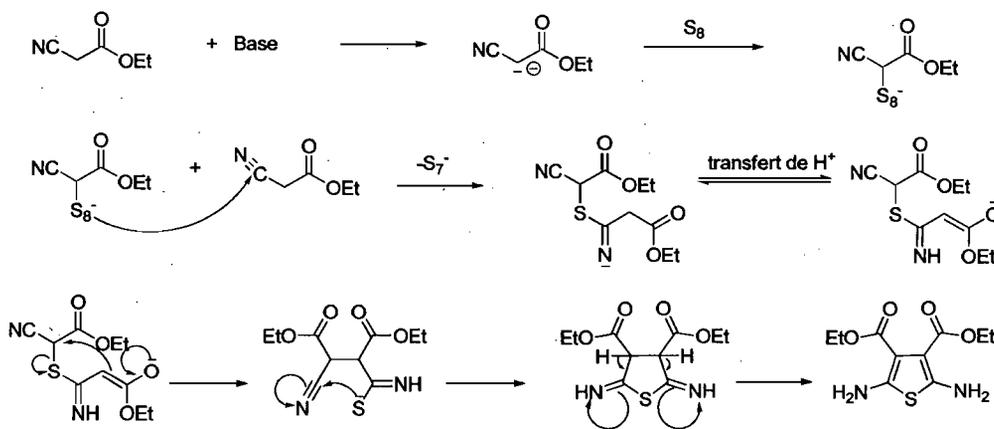


Schéma 44 : Mécanisme proposé pour la réaction de Gewald du DAT.

Comme le DMF permet une bonne solubilisation du soufre mais que la réaction de Gewald nécessite une quantité importante de DMF, problématique pour l'isolation du produit, nous avons examiné la réaction de Gewald en utilisant une quantité minimale de DMF sous différentes conditions stœchiométriques (Tableau 3). Comme indiqué à l'entrée 5, cette méthode offre un moyen de contrôler la quantité de soufre n'ayant pas réagi, ce qui rend la purification plus facile. Le produit est alors obtenu par précipitation en versant le mélange réactionnel dans de l'eau à température ambiante. La température de l'eau ne doit pas être trop basse pour éviter la précipitation du soufre et ainsi compliquer la purification ultérieure.

Tableau 3 : Effet de la stœchiométrie et de la durée de réaction sur le rendement et la pureté de la synthèse du DAT dans le DMF.

	Cyano acétate d'éthyle (éq.)	Soufre (éq.)	NHEt ₂ (éq.)	Durée de réaction (h)	Rendement (%)	Pureté (%)
1	1	0,5	0,5	18	0	
2	1	0,5	0,5	48	14	< 80
3	1	0,5	0,5	60	12	85
4	1	1	0,5	60	22	
5	1	1	0,25	60	24	98
6	1	1	0,05	60	0,2	
7	1	0,5	0,25	60	17	

Les réactions sont conduites à température ambiante à partir d'1 g de soufre dans 5 mL de DMF.

Le solide filtré est ensuite recristallisé dans un mélange AcOEt/hexanes. Le DAT est alors isolé avec un rendement proche de 25 % et les analyses RMN ¹H ainsi que les analyses élémentaires montrent une pureté de 98 %, sans contamination par le soufre. Les conditions réactionnelles présentées ont pour avantages d'être douces, plus rapides et avec de meilleurs rendements (24 % vs 7 %). De plus, le produit désiré est purifié par simple recristallisation conduisant ainsi à diminuer les coûts associés.

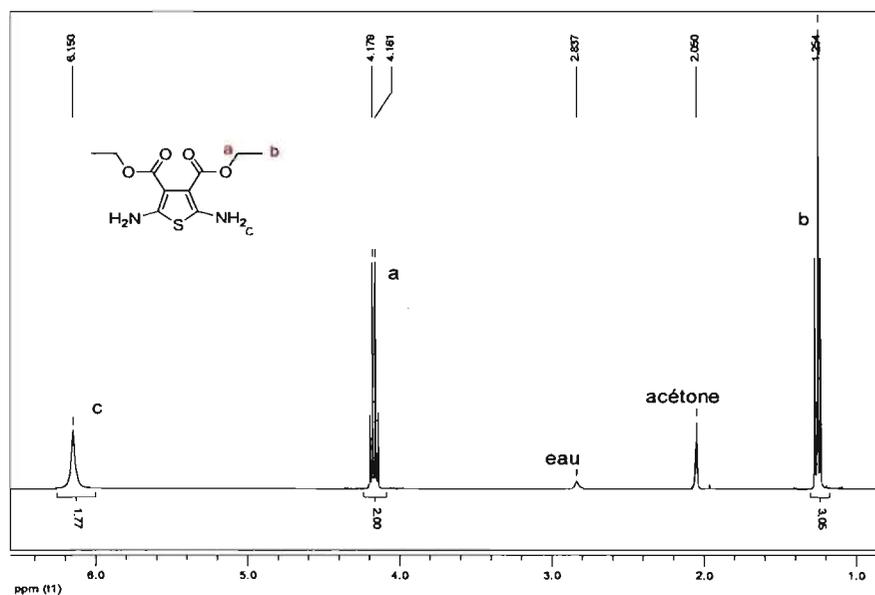


Figure 9 : RMN ¹H du DAT dans l'acétone-*d*₆.

La structure de la molécule a été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C , spectrométrie de masse et diffraction de RX. L'analyse par RMN ^1H (Figure 9) présente un seul triplet à 1,25 ppm intégrant pour 3×2 protons, correspondant aux protons méthyles, couplant avec les protons CH_2 voisins donnant un seul signal quadruplet à 4,17 ppm intégrant pour 2×2 protons. Ceci découle du couplage des protons chimiquement identique et permet d'affirmer que la molécule est symétrique. Le large singulet à 6,15 ppm confirme la présence des amines. Le pourcentage de soufre déterminé par analyse élémentaire est inférieur à la valeur théorique prouvant ainsi que celui-ci a été complètement éliminé lors de la purification. La diffraction des RX,⁹⁵ en plus de confirmer la structure, renseigne sur les différentes interactions intra- et intermoléculaires (Figure 10). En effet, le groupement amine, fortement électro-donneur, induit de nombreuses liaisons hydrogène, aussi bien intra- qu'inter-moléculaires. Les liaisons intermoléculaires conduisent à la formation d'un dimère qui assure la cohésion du cristal.

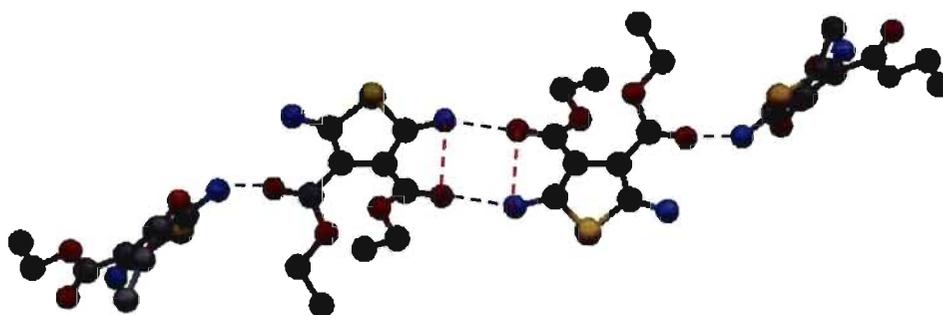


Figure 10 : Formation du dimère par liaison hydrogène (en pointillés) intramoléculaire (en rouge) et intermoléculaire (en bleu).

L'ensemble de ces analyses nous permet d'affirmer que nous avons réussi à obtenir un produit pur, ne contenant pas de soufre.

Les conditions réactionnelles optimisées pour la synthèse du DAT ont été appliquées au composé **13** en remplaçant le cyanoacétate d'éthyle par le cyanoacétate de décyle (Schéma 47).

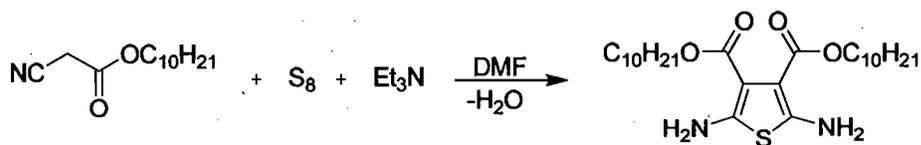


Schéma 47 : Synthèse du composé **13**.

Cependant, dans ce cas-ci, le produit désiré ne précipite pas au contact de l'eau et de multiples extractions sont nécessaires afin de l'isoler sous forme d'huile. Par ailleurs, le rendement de la réaction est très faible (de l'ordre de quelques pourcents) mais les analyses par RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse confirment que le produit obtenu est pur (Figure 11).

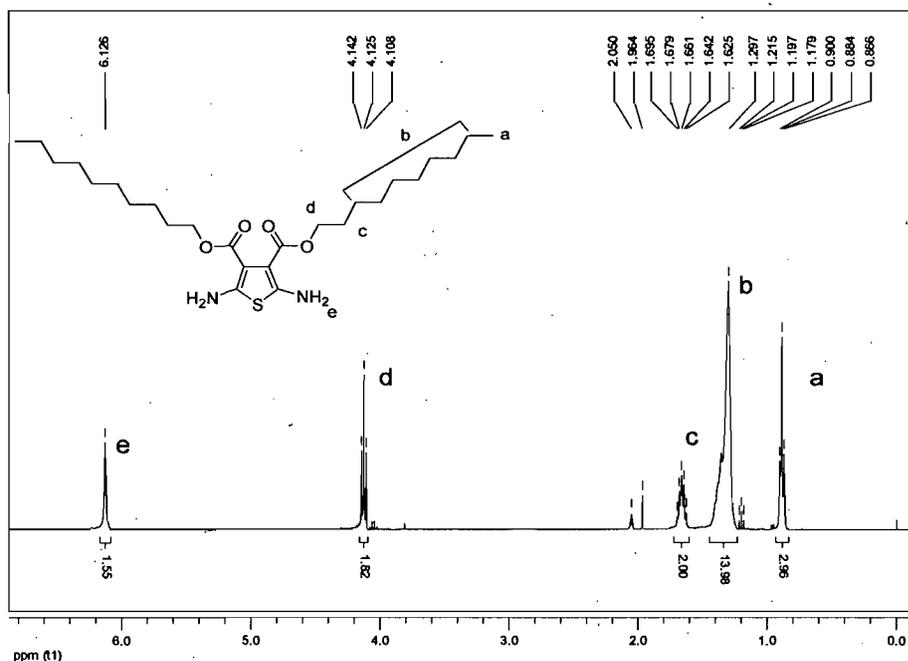


Figure 11 : RMN ^1H du composé **13** dans l'acétone- d_6 .

L'analyse par RMN ^1H présente un seul triplet à 0,88 ppm, intégrant pour 3×2 protons. Il correspond aux protons méthyles, couplant avec les protons CH_2 voisins donnant un massif à 1,20 ppm et intégrant pour 14×2 protons. Le pentuplet à 1,66 ppm, intégrant pour 2×2 protons, correspond aux protons CH_2 en

béta de l'ester couplant à la fois avec les protons CH₂ en alpha et en gamma de l'ester. Le signal correspondant aux protons CH₂ en alpha de l'ester, intégrant pour 2 × 2 protons, sont beaucoup plus déblindé à cause de la présence de l'ester électro-accepteur et sortent donc à 4,12 ppm. Le large singulet à 6,13 ppm confirme la présence des amines. Ceci permet d'affirmer que la molécule est symétrique.

La synthèse du composé **14** a elle aussi été possible en utilisant cette voie, mais là encore, le rendement obtenu est très faible (quelques pourcents).

En conclusion, même si nous avons été capables de synthétiser les composés **13** et **14**, les rendements obtenus sont trop faibles pour pouvoir les utiliser pour la synthèse d'oligomères ou de polymères.

3 - Synthèse des dérivés du 2,5-thiophène dicarboxaldéhyde

La synthèse des dérivés du 2,5-thiophène dicarboxaldéhyde est beaucoup plus facile à mettre en œuvre car ces composés ne présentent pas de problème de stabilité. Etant donné que nous ne sommes pas arrivés à développer une méthode de synthèse efficace du composé **13**, il est nécessaire de synthétiser un thiophène dialdéhyde possédant de longues chaînes afin d'obtenir après polymérisation, un composé soluble pour pouvoir entreprendre les analyses nécessaires.

Le 3,4-bisdécylthiophène-2,5-dicarboxaldéhyde **17** est donc synthétisé à partir du 3,5-dibromothiophène grâce à un couplage de Kumada donnant l'intermédiaire **16** avec un rendement de 58%. Celui-ci est ensuite déprotoné par deux équivalents de butyle lithium, suivi d'une formylation par le DMF (Schéma 48). Le produit **17** est alors obtenu avec un rendement de 81 %, soit un rendement total de 47 %.

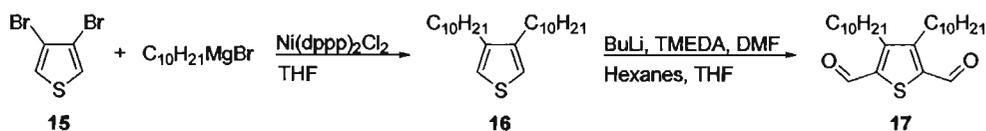


Schéma 48 : Synthèse du 3,4-dibromothiophène-2,5-dicarboxaldéhyde.

Afin d'étudier l'influence du groupement dioxéthylène sur les propriétés spectroscopiques et électroniques, il a été nécessaire de synthétiser les composés **18** et **19** (Schéma 49). Un protocole similaire à la dernière étape de la synthèse de **17** à base de butyle lithium et de DMF a été utilisé à partir de l'EDOT.

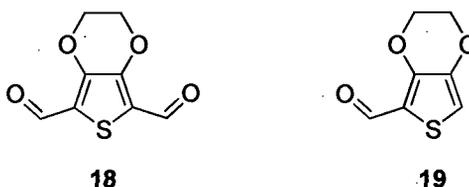


Schéma 49 : Différents thiophènes dicarboxaldéhydes.

4 - Conclusion

Ainsi, il a été possible d'améliorer la synthèse de Gewald de façon significative afin d'obtenir le DAT en grande quantité, à partir de réactifs peu coûteux, facilement manipulables dans une réaction mono-étape, avec un rendement satisfaisant et grâce à une simple cristallisation. Des progrès sont cependant encore à faire concernant l'obtention des dérivés du DAT même si la synthèse améliorée de Gewald permet de les obtenir de façon pure. Quant à la synthèse des dérivés dialdéhydes, elle n'a, comme escompté, pas posé de problème. L'obtention de ces différents précurseurs de la liaison imine ouvre un vaste choix pour synthétiser de façon modulable, différents composés afin d'en étudier les différentes propriétés, spectroscopiques et électrochimiques en particulier.

Chapitre II : Première synthèse de thiophène azométhine et caractérisation

Ayant réussi à améliorer la synthèse du DAT (chapitre I), chaînon manquant pour l'obtention d'azométhines constituées uniquement d'unités thiophène, il est maintenant possible de développer d'une méthode modulaire permettant la synthèse de nouveaux composés (Schéma 50). La première partie de ce chapitre aura donc pour but d'exposer les différents facteurs influençant cette synthèse.

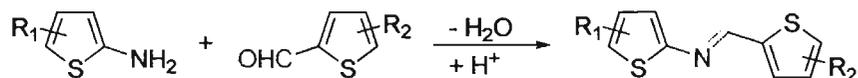


Schéma 50 : Formation de la liaison imine à partir d'unités thiophène exclusivement.

Par la suite, la caractérisation spectroscopique et électrochimique des composés sera présentée afin de s'assurer si leur emploi dans le domaine de l'électronique est envisageable. En effet, il existe très peu d'études sur l'état excité qui représente pourtant un critère essentiel en vue d'applications dans des dispositifs lumineux. Cette étude permettra aussi d'évaluer le caractère conjugué de la liaison azométhine. L'électrochimie déterminera quelle espèce est formée lors de l'application d'un potentiel et si une polymérisation anodique est possible. Finalement, une étude cristallographique permettra de déterminer l'isomère formé et de mieux comprendre l'agencement de ces molécules dans l'espace ainsi que leurs interactions intra- et intermoléculaires.

1 - Synthèse des thiophènes azométhines

Le composé diaminothiophène **9** est obtenu à partir de la réaction modifiée de Gewald⁹⁶ mentionnée au chapitre précédent. Le produit est isolé sous forme solide et peut être manipulé sans précaution particulière grâce à la présence des groupements électro-attracteurs en position 3 et 4 qui diminuent la réactivité des amines. Pouvoir synthétiser **9** facilement et de façon pure est un avantage certain car à l'opposé, l'analogue 2,5-diaminothiophène (**8**) se décompose spontanément dans les conditions ambiantes pour les raisons déjà précédemment expliquées.

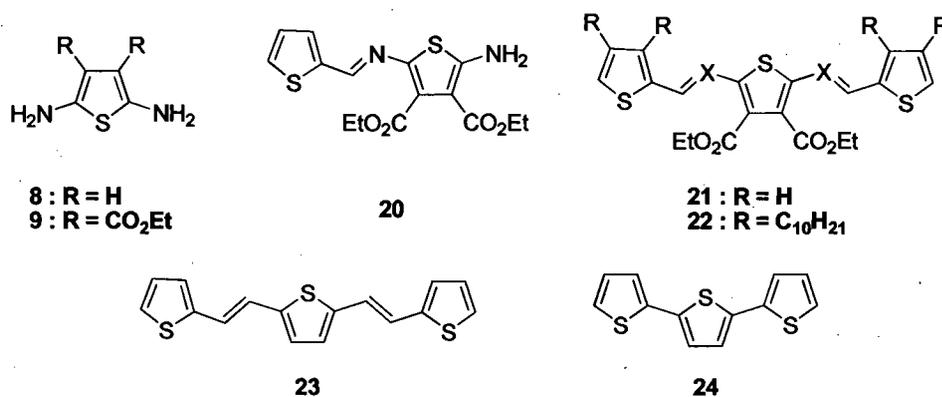


Schéma 51 : Thiophènes azométhines examinés dans ce chapitre.

Lorsque le composé **9** est mis à reflux avec un équivalent de 2-thiophène carboxaldéhyde dans un solvant polaire (tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le DMF) et une quantité catalytique de TFA, il forme une liaison azométhine donnant ainsi naissance au composé **20** (Schéma 52).



Schéma 52 : Réaction de **9** avec le 2-thiophène carboxaldéhyde (**25**).

L'étude de la réactivité du composé **9** vis-à-vis du 2-thiophène carboxaldéhyde (Schéma 53) dans l'éthanol indique que quelque soit le nombre d'équivalents d'aldéhyde mis en jeu dans la réaction, seul le dimère **20** est formé. Par contre, si un solvant de plus haut point d'ébullition est utilisé, la stœchiométrie devient alors importante. Ainsi l'utilisation de l'isopropanol, avec deux équivalents de 2-thiophène carboxaldéhyde conduit à la formation du trimère **21**. Ce dernier peut aussi être obtenu à partir du dimère **20** en rajoutant un équivalent d'aldéhyde **25** en solution dans l'isopropanol ou bien en masse avec un large excès de 2-thiophène carboxaldéhyde (**25**). Dans ces dernières conditions, un simple lavage à l'hexane suffit alors pour obtenir un produit pur avec un rendement supérieur à 90 %.

Le suivi cinétique de la réaction par RMN dans l'acétone ou le DMSO deutérié montre que le trimère se forme uniquement après la conversion complète de **9** en **20**. En effet, la liaison imine est un accepteur d'électrons qui diminue

encore plus la réactivité de l'amine permettant de former exclusivement **20** puis ensuite **21**.

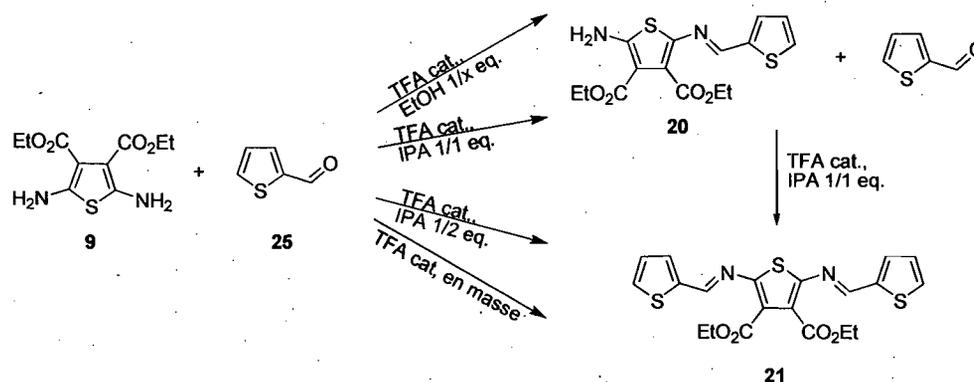


Schéma 53 : Les différentes voies de synthèse des composés **20** et **21**.

Le contrôle de la réaction en fonction du nombre d'équivalents ajoutés ou du choix du solvant est possible grâce aux effets électroniques mis en jeu. En effet, la fonction imine accentue encore la désactivation de la fonction amine par les deux groupements électro-attracteurs esters et nécessite le recours à un solvant de plus haut point d'ébullition pour que la réaction puisse avoir lieu. Ceci tend à montrer que la réaction est contrôlée thermodynamiquement, et qu'il est possible de contrôler la taille de l'oligomère en fonction de l'énergie d'activation fournie.

Les produits obtenus sont suffisamment stables pour être purifiés par chromatographie sur gel de silice alors que cette technique de purification décompose normalement les autres azométhines à cause de son acidité intrinsèque et de son taux d'humidité élevé. Ces réactions se font sans avoir à prendre de précaution particulière comme l'absence d'oxygène ou bien être en milieu complètement anhydre. Les produits obtenus ne s'hydrolysent pas dans les conditions ambiantes, qu'ils soient à l'état solide ou bien en solution. La liaison azométhine résultant de la formation des produits **20** à **22** est relativement robuste et ne peut être réduite facilement avec les réducteurs usuels. En effet, aucune réduction n'a été observée lorsque les produits sont portés à reflux pendant quatre jours avec un excès de tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) ou de cyanoborohydrate de sodium (NaBH_3CN) dans le méthanol anhydre. De plus, les protocoles standards utilisant H_2/Pd ne réduisent pas non plus cette liaison

azométhine. Les produits résistent aussi à la réduction de l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL) en conditions stœchiométriques à température ambiante. La réduction de la liaison azométhine a uniquement été observée en utilisant le DIBAL à reflux pendant douze heures. Tout ceci contribue à prouver la robustesse de la liaison azométhine formant des composés conjugués.

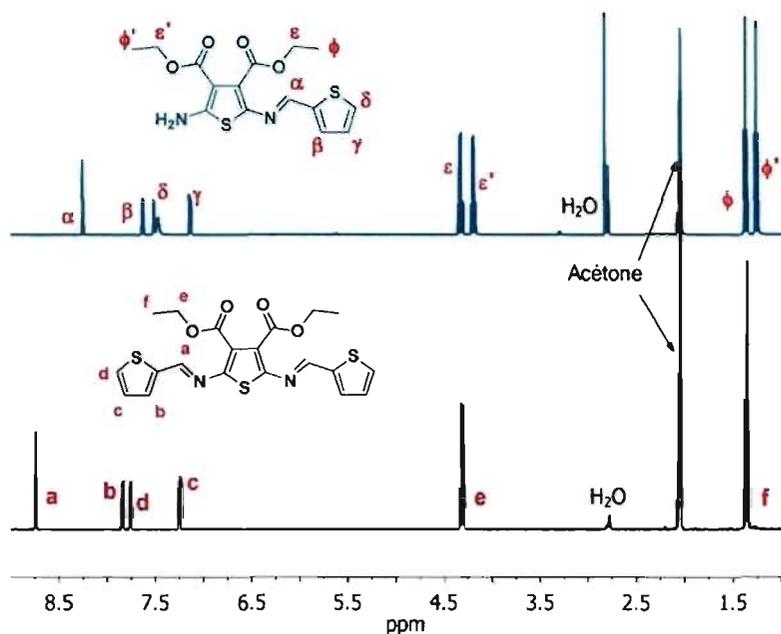


Figure 12 : Spectre RMN ¹H dans l'acétone-*d*₆ des composés 20 (haut) et 21 (bas).

L'analyse du spectre RMN (Figure 12) du composé 20 montre un seul signal pour le proton de l'imine vers 8 ppm, prouvant qu'un seul des deux isomères *E* ou *Z* est formé, sans pour autant pouvoir déterminer duquel il s'agit par RMN ¹H. D'après le spectre du composé 21, un seul pic imine apparaît prouvant d'une part, qu'un seul isomère est à nouveau formé et d'autre part, que la molécule est symétrique. Cette symétrie est confirmée par le fait que les signaux des protons des groupements esters apparaissent sous la forme d'un quadruplet et d'un triplet (et non de deux quadruplets et de deux triplets comme dans le cas du dimère 20). De plus, le signal de l'imine du composé 21 est plus déblindé ce qui signifie que le trimère est plus conjugué que le dimère. Ceci est confirmé par les mesures spectroscopiques (*vide infra*). Nous verrons dans le chapitre III qu'il est possible

d'assigner le signal large vers 7,5 ppm à l'amine même si ce type de proton est habituellement échangeable dans un solvant deutérié tel que l'acétone.

2 - Structure cristalline

Comme leurs analogues carbonés, les thiophènes azométhines peuvent adopter deux configurations : soit l'isomère de configuration *E* thermodynamiquement le plus stable, soit l'isomère de configuration *Z*. Même si un seul pic imine a été observé dans la région comprise entre 8 et 9 ppm, l'assignation de façon absolue à l'un des deux isomères est impossible par RMN ^1H . A cause de ce problème d'identification absolue de l'isomère, les RX seront utilisés comme technique de caractérisation absolue pour tous les azométhines synthétisées et étudiées dans cette thèse. La preuve de la formation exclusive de l'isomère *E* est ainsi apportée par la résolution de la structure cristalline montrée sur la Figure 13.

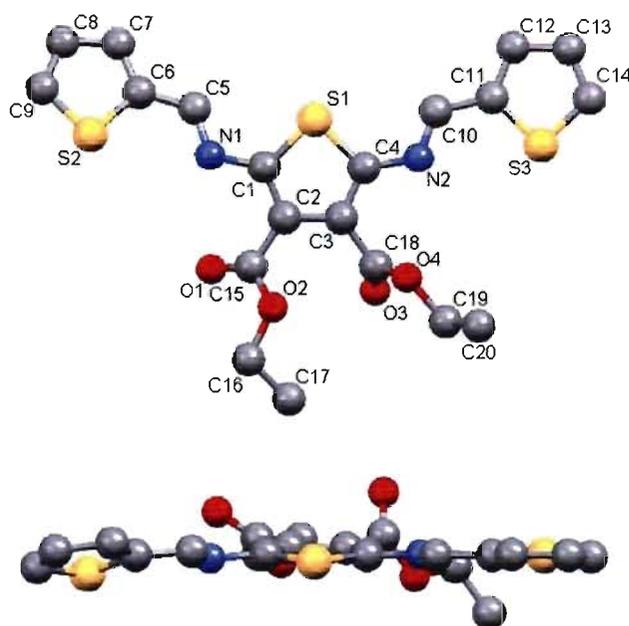


Figure 13 : Structure cristalline de **21** montrant le schéma numéroté (haut) et vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène (bas). Le côté A de la molécule se trouve à droite et le côté B à gauche.

Une corrélation exacte entre la structure de l'isomère identifié à l'état solide et celle en solution est possible seulement parce qu'un seul isomère est discerné par RMN. De plus, un spectre RMN en solution du cristal utilisé pour les RX a été refait afin de s'assurer que le signal de l'imine était toujours identique. Le fait que la résolution de la structure de **21** donne toujours le même résultat, quelque soit le cristal étudié, apporte une confirmation supplémentaire que seul l'isomère *E* est formé. Le fait que la même conclusion soit apportée par ces deux techniques différentes confirme la présence d'un seul des deux isomères.

Avec un isomère de configuration *E*, les atomes de soufre adoptent une configuration antiparallèle rendant la molécule linéaire ce qui n'est pas le cas dans l'isomère de configuration *Z*. Cette dernière configuration n'est pas intéressante car elle ne facilite pas la délocalisation des charges à travers la molécule et empêche ainsi une bonne conjugaison. La configuration antiparallèle des atomes de soufre des thiophènes assure donc la linéarité de la molécule et soutient les résultats spectroscopiques (*vide infra*). L'avantage supplémentaire d'un tel arrangement est un grand degré de conjugaison ainsi qu'une géométrie adéquate nécessaire au dopage et donc à une bonne conductivité.⁹⁷ Contrairement aux composés **20** à **22** qui adoptent naturellement une configuration *E*, des conformations antiparallèles similaires ne peuvent être obtenues qu'à partir de dérivés de **24** possédant des groupements alkyles régio-spécifiques.^{98,99} Toujours sur la Figure 13, il est possible de voir que les thiophènes terminaux sont inclinés d'un angle de 9° et de 25° par rapport au plan de l'azométhine. Ceci assure une bonne délocalisation des électrons et la conjugaison.

Tableau 4 : Données cristallographiques sélectionnés pour **21** et **23**.

	21		23^a	
	Côté A ^b	Côté B ^b	Côté A ^b	Côté B ^b
Angle du plan (°)	8,81 (4)	25,35 (7)	4	5
-CH=X- (Å)	1,268 (4)	1,279 (4)	1.334	1.278
=X-Aryl- (Å)	1,374 (4)	1,393 (4)	1.622	1.585
-CH-Aryl- (Å)	1,444 (4)	1,438 (4)	1.614	1.614

^aValeurs de la littérature,¹⁰⁰ ^bla molécule n'étant pas symétrique, il est nécessaire d'identifier les deux côtés de la molécule (Figure 13) ^cX = N pour **21** et C pour **23**.

La structure cristalline de **21** est un des rares exemples où le plan de l'azométhine est aussi peu déformé.¹⁰¹ Ceci diffère des autres noyaux aromatiques (tels que le naphthalène) qui sont généralement inclinés d'un angle de 45° à 65° par rapport au plan azométhine auquel ils sont directement liés^{102,103} à cause de l'encombrement stérique entre l'hydrogène en ortho de l'aryle et celui de l'azométhine (Figure 14). L'interruption de la planéité pour de tels composés limite leur conjugaison et donc leur utilité comme matériau fonctionnel.

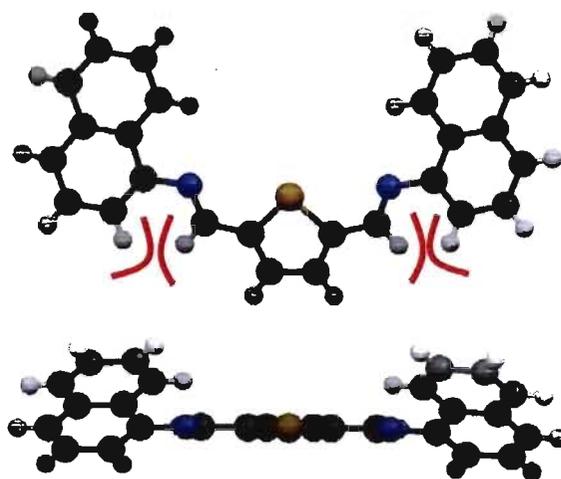


Figure 14 : Encombrement stérique dû à l'hydrogène en ortho sur le 2,5-dinaphthalène-thiophène.¹⁰²

Les données cristallographiques montrent aussi que la liaison azométhine est plus courte que son analogue carboné (Tableau 4) résultant en partie de son haut degré de planéité.

Il a été démontré que les azométhines cristallisent facilement par simple évaporation des solvants organiques (tels que l'acétate d'éthyle, le DCM ou l'éthanol). Cela diffère des oligothiophènes tels que **24** qui ont du mal à cristalliser à cause des nombreuses conformations possibles résultant de la libre rotation des axes aryles. La grande cristallinité des azométhines est le résultat de nombreuses liaisons intra- et intermoléculaires. Par exemple, **21** possède des liaisons intramoléculaires entre C5 et S1, C10 et S1, et entre C16 et O1 ; de même qu'une

liaison intermoléculaire liant C8 et O3, ce qui conduit à l'obtention d'un réseau supramoléculaire (Figure 15).

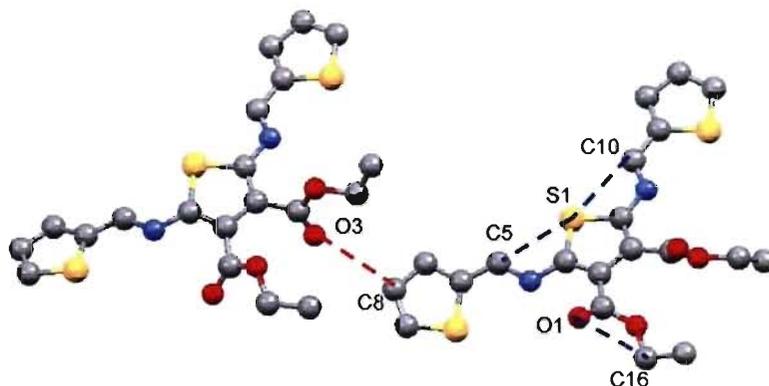


Figure 15 : Liaison intra- (bleu) et intermoléculaire (rouge) de 21.

L'empilement π et les interactions C–H– π des thiophènes azométhines sont aussi responsables en partie de ce haut degré de cristallinité. La combinaison de ces interactions fortes induit un réseau dense et compact dans lequel les thiophènes azométhines sont empilés de façon antiparallèle telle que représentée sur la Figure 16.

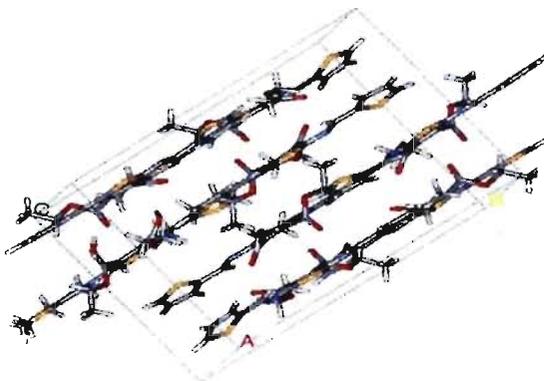


Figure 16 : Empilement cristallin de 21 montrant l'empilement π .

3 - Photo-physique

3.1 Absorbance et fluorescence

La conversion de **9** en **20**, **21** ou **22** provoque un fort changement de couleur résultant d'une augmentation de la conjugaison due à la formation de la liaison imine. Ce net déplacement bathochrome (Figure 17 et Tableau 5) de plus de 100 nm par rapport au monomère de départ, à la fois en absorbance et en fluorescence, correspond à la diminution des niveaux électroniques excités $\pi-\pi^*$, résulte de la stabilisation du système par délocalisation des électrons et suppose une isomère de configuration coplanaire et rigide.

Une autre preuve de l'augmentation de la conjugaison est fournie par le coefficient d'absorption molaire (ϵ) qui augmente avec le nombre d'unités thiophène additionnées.

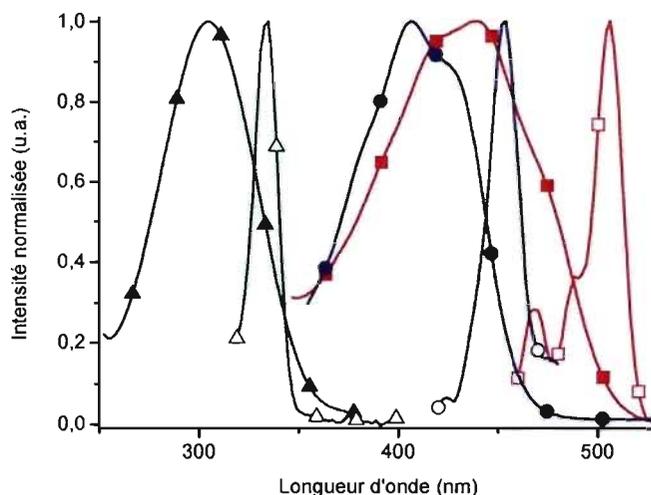


Figure 17 : Absorbance (symbole fermé) et fluorescence (symbole ouvert) de **9** (▲), **20** (●) et **21** (■).

Le déplacement bathochrome observé pour les trimères **21** et **22** comparativement à leur analogue carboné **23** (Tableau 5), est renforcé par la présence des groupements esters qui augmentent la conjugaison. Cette différence est plus significative en fluorescence qu'en absorbance car les esters électro-attracteurs sont connus pour influencer de façon plus significative la LUMO que la

HOMO. Cela étant dit, les résultats obtenus pour les trimères sont similaires à ceux de l'analogue carboné.

Même si le rendement quantique est faible, il est tout de même intéressant de noter que la bande de fluorescence est très fine. Puisque la largeur de celle-ci ne dépasse pas 30 nm, cela signifie que la couleur de l'émission est très précise, caractéristique très recherchée dans des applications telles que les DEL.

Tableau 5 : Mesures spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans l'acétonitrile anhydre et dégazé.

	λ_{Abs} (nm)	λ_{Fluo} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Φ_{Fluo} (10^{-3})	ΔE (eV)	$E_{\text{g spectro}}$ (eV)	τ_{Fluo} (ns)	k_r (μs^{-1})	k_{nr} (ns^{-1})	λ_{phos} (nm)	$\Phi_{77\text{K}}/\Phi_{\text{TA}}$
9	305	335	9 500	38	3,7	3,0	13,5	2,8	0,07	521	4
20	400	453	19 000	2,9	2,9	2,6	14,0	0,2	0,07	525	340
21	440	506	27 300	2,8	2,6	2,4	13,2	0,2	0,07	560	250
22	457	527	27 100	4,0	2,6	2,3	1,7	2,4	0,58	570	—
23^a	416	485	48 000	40	2,8	2,7	1,8	22	0,53	485	10
24^b	351	422	24 200	5,6	3,2	3,1	0,2	280	4,72	682	2

^aValeur de la littérature,¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ ^bValeur de la littérature.^{79,107,108}

Le dépôt à la tournette des thiophènes azométhines sur un support de verre induit un faible déplacement bathochrome de la bande d'absorption de seulement 20 nm environ. Les thiophènes azométhines adoptent donc une configuration en solution semblable à celle en couche mince, fortement conjuguée et étendue, contrairement aux oligothiophènes tels que le terthiophène (**24**).¹⁰⁹ Cela indique aussi qu'il n'y a pas de formation d'agrégat ou d'empilement π dans le film contrairement aux autres oligo- et polythiophène.¹¹⁰ L'intersection des courbes d'absorbance et de fluorescence normalisée (ΔE) ainsi que le début de l'augmentation de l'absorbance ($E_{\text{g spectro}}$) donnent accès à la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO. Les valeurs des bandes interdites des oligomères mesurées par spectroscopie sont comprises entre 2 et 3 eV ce qui correspond à un comportement semi-conducteur. Ces valeurs sont cependant plus faibles que celles

observées pour d'autres oligothiophènes tels que **23** et **24** grâce aux effets électro-attracteurs des groupements esters.

3.2 Quel mode de désactivation pour l'état excité ?

La désactivation de l'état singulet excité des oligothiophènes conventionnels, tel que **24**, se fait par CIS ce qui engendre une augmentation de la population de l'état triplet T_1 . Cette CIS est favorisée par deux facteurs. Le premier résulte de l'augmentation de la conjugaison qui diminue l'énergie de la bande interdite favorisant ainsi la conversion singulet triplet pour les niveaux de symétrie. Le deuxième facteur est le couplage spin-orbite résultant de l'effet atome lourd.⁷⁶ Malheureusement, la formation de niveaux énergétiques permettant l'émission de phosphorescence est problématique car le temps de vie de phosphorescence est long ce qui contamine l'émission primaire et empêche donc l'utilisation des thiophènes dans des dispositifs lumineux.¹¹¹

Etant donné que l'effet atome lourd du soufre des thiophènes pouvait être accentué par la présence de l'azote de l'azométhine et qu'il a été montré que les thiophènes azométhines ont un plus grand degré de conjugaison que leur homologues **23** et **24**, il était attendu que les azométhines subissent le même mode de désactivation par CIS. En effet, l'ensemble de ces effets favorise la CIS en abaissant le niveau d'énergie de l'état singulet excité S_1 , diminuant ainsi le saut entre T_1 et S_1 . Ceci étant, le fait que les rendements quantiques des azométhines étudiés (Tableau 5) soient relativement faibles n'est pas surprenant.

Des études de phosphorescence à l'état stationnaire et dynamique ont été menées par Sergio Perez¹¹² afin d'expliquer les propriétés de l'état excité des thiophènes azométhines et de voir s'ils montrent le même comportement que les autres oligothiophènes caractérisés tel que **24**. Pour étudier la phosphorescence, il est nécessaire d'effectuer des mesures à 77 K. Cette très basse température diminue la diffusion des molécules qui normalement désactiverait l'état triplet à température ambiante. Cela explique pourquoi les molécules organiques ne montrent pas de phosphorescence en solution à température ambiante.

Les mesures de phosphorescence faites à 77 K montrent la formation de l'état triplet car une émission bathochrome par rapport à la fluorescence est observée (Tableau 5). Cependant, le rendement quantique de phosphorescence mesuré reste faible. Une preuve supplémentaire de l'existence de l'état triplet est apportée par la photolyse éclair au laser (PEL) avec la formation d'un transient, absorbant faiblement à 370 nm (Figure 18). Malheureusement, le signal est trop faible pour permettre une quelconque quantification et seule une comparaison avec la xanthone permet d'évaluer le rendement quantique du triplet à environ 5 % ce qui correspond aux résultats obtenus par phosphorescence.

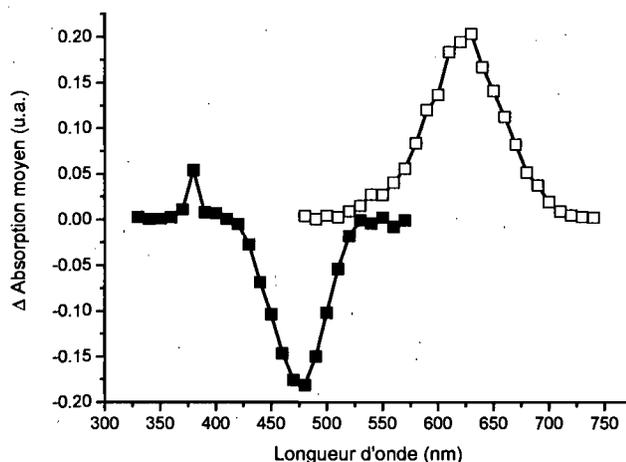


Figure 18 : Spectre d'absorption du transient de **24** (■) et de la xanthone (□) mesuré dans l'acétonitrile dégazé à 100 µs après une impulsion laser à 355 nm.

Ainsi la désactivation des thiophènes azométhines se fait autrement que par émission ou CIS. Le suivi par RMN d'échantillons des composés **20** à **22** irradiés pendant plusieurs heures prouve qu'il n'y a pas de photo-isomérisation ce qui est en accord avec les propriétés associées au temps de vie. Cette voie n'est donc la voie de désactivation. Une solution envisageable est donnée par l'équation 4 de la conservation de l'énergie : $\Phi_{\text{fluo}} + \Phi_{\text{CIS}} + \Phi_{\text{CI}} \approx 1$, où la contribution non radiative de la CI semble jouer un rôle primordial dans la désactivation des thiophènes azométhines. La faible constante radiative et la forte constante non radiative des composés **20** à **22** comparativement à **24** tendent à confirmer conjointement ce mode de désactivation non radiatif.

La preuve directe de la désactivation par CI est apportée par la comparaison des mesures de fluorescence faites à 77 K et à température ambiante (Figure 19). A très basse température, les mouvements et les rotations moléculaires qui contribuent à la désactivation non radiative sont figés.

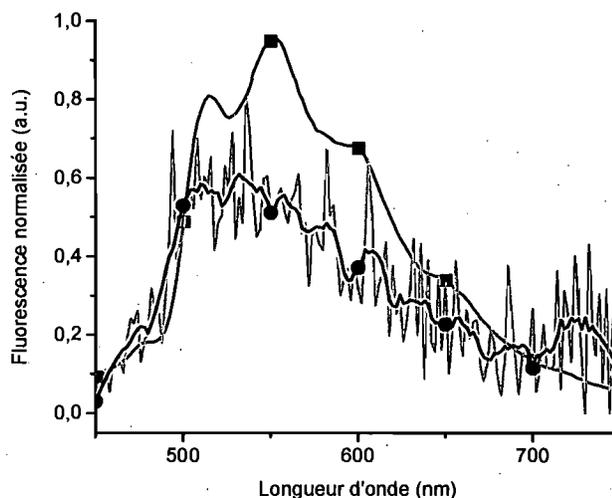


Figure 19 : Fluorescence relative de **21** dans un mélange 2 : 1 méthanol-éthanol à 77 K (■) et à température ambiante (● ; le signal a été multiplié par 200, en gris les données brutes, en noir les données lissées).

Une drastique augmentation (d'un facteur 250) du rendement quantique de la fluorescence à 77 K, par rapport à celui à température ambiante, a été observée pour les azométhines **20** à **22**. Comme le rapport entre les deux rendements est calculé à partir de signaux dont l'intensité varie énormément, il est difficile de le mesurer précisément. Cela étant, il est possible d'estimer que le rendement quantique à 77 K est d'environ 70 % pour les trimères **21** et **22** et quasiment égal à 1 pour le dimère **20**. Ces valeurs élevées confirment que le mode prédominant de désactivation est la CI, contrairement aux autres oligothiophènes. La dissipation de l'énergie se fait donc par rotation des liaisons entre l'azote et l'aryle et entre l'aryle et le carbone de l'imine (Schéma 54).

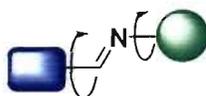


Schéma 54 : Représentation schématique de la dissipation de l'énergie du singulet excité par rotation des liaisons N-Aryle et NCH-Aryle.

Cependant, pour les trimères **21** et **22**, approximativement 20 % de l'énergie dissipée n'est pas prise en compte par la CI et doit donc avoir lieu par CIS vers le triplet. Comme aucune quantité significative de triplet n'a été détectée par PEL, la liaison imine doit alors être un bon désactivateur de l'état triplet menant à une désactivation rapide (< 100 ns) et efficace de l'état excité.¹¹³ Ceci est le cas pour des acylhydrazones qui contiennent ce type de liaison imine.¹¹⁴ Le principal mode de dissipation de l'énergie se fait alors par CI non radiative et il est en net contraste avec les oligothiophènes conventionnels.

L'influence des chaînes alkyles sur l'absorbance et la fluorescence est quasi-nulle étant donné que les maxima sont similaires. Par contre, comme le processus de désactivation par CI est le même pour les composés **21** et **22**, la différence des temps de vie de fluorescence observée est le résultat d'une désactivation supplémentaire due à la vibration et à la rotation des chaînes alkyles pour **22**.

4 - Electrochimie

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique montrent que les thiophènes azométhines subissent deux oxydations consécutives à un électron comme l'indique la Figure 20 A. La première étape (E_{pa}^1) correspond à l'oxydation du noyau thiophène donnant lieu à la formation d'un radical cation, suivie par l'arrachage d'un électron supplémentaire générant un di-cation (E_{pa}^2). Etant donné qu'il n'existe pas, à notre connaissance, d'exemple dans la littérature de thiophène vinylique substitué par des groupements électro-attracteurs, il est difficile de comparer précisément nos données avec la littérature. Cependant, les

potentiels d'oxydation observés pour les composés **20** à **22** (Tableau 6) sont comparables à ceux de leurs analogues carbonés tels que **23**.

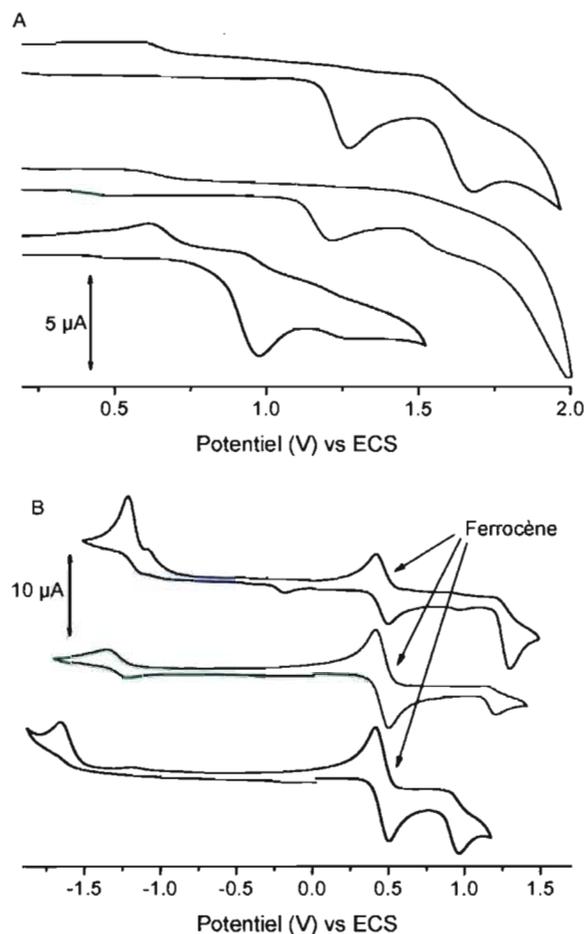


Figure 20 : Voltampérogrammes de **20** (noir), **21** (bleu), **22** (vert) mesurés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM à 100 mV/s. A : oxydation seulement, B : ensemble des voltampérogrammes des différents composés avec le ferrocène.

Une réduction (E_{pc}) est observée pour les composés **20**, **21** et **22** sans qu'il soit possible d'affirmer avec certitude quelle est la nature de ce phénomène. En effet celui-ci peut être attribué soit à la réduction du noyau thiophène, soit à la réduction de la liaison imine. Cette dernière possibilité semble peu probable car elle supposerait alors une réduction chimique possible ce qui n'est pas le cas. En effet, nous avons montré que la liaison imine était très robuste vis-à-vis des réducteurs standards. Il est donc fort probable que la réduction observée

corresponde à la réduction du noyau thiophène entraînant la formation d'un radical anion.

Tableau 6 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.

	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)	E_{pc} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g électro (eV)
9	0,60	1,10	–	-4,9	-1,9 ^a	–
20	1,00	1,30	-1,65	-5,2	-2,9	2,3
21	1,30	1,70	-1,20	-5,6	-3,3	2,3
22	1,20	1,60	-1,35	-5,5	-3,3	2,2
23^b	0,90	1,15	–	–	–	–

^a niveau d'énergie de la LUMO calculé d'après l'équation suivante : $LUMO = HOMO - E_{g\text{ spectro}}$. ^b valeur de la littérature.¹⁰⁵

Le niveau d'énergie de la HOMO est déterminé à partir du potentiel d'ionisation (PI) et le niveau d'énergie de la LUMO est déterminé à partir de l'affinité électronique (AE). La soustraction de ces deux valeurs donne la différence d'énergie HOMO-LUMO qui est le E_g électro. Les valeurs calculées pour la HOMO et la LUMO de **21** et **22** par rapport au vide sont voisines de -5,5 et -3,3 eV, respectivement (Tableau 6). L'énergie de la bande interdite des différents oligomères confirme les résultats obtenus par spectroscopie (Tableau 6).

Les cations radicalaires formés par l'oxydation des composés **20** à **22** peuvent supporter un couplage oxydatif pour former des produits stables. Ceci est illustré sur la Figure 21 où les produits résultant du couplage oxydatif de **21** sont déposés en couche mince sur l'électrode de travail en ITO. Le pic d'oxydation du monomère diminue au profit de l'augmentation d'un pic d'oxydation de plus faible potentiel. Celui-ci est attribué à la formation du produit déposé sur l'électrode c'est-à-dire au polymère. Cette diminution du potentiel d'oxydation du polymère par rapport au monomère montre une augmentation du degré de conjugaison. Néanmoins, au fur et à mesure de la polymérisation, l'augmentation de l'intensité du pic correspondant à la formation du polymère devient moins significative. Ceci

est dû au dépôt qui vient passiver l'électrode, empêchant la polymérisation de se poursuivre à la même vitesse. Ce phénomène est bien connu lors de l'électro-polymérisation des polymères conducteurs et est conforme aux autres résultats obtenus sur les thiophènes.¹¹⁵⁻¹¹⁷

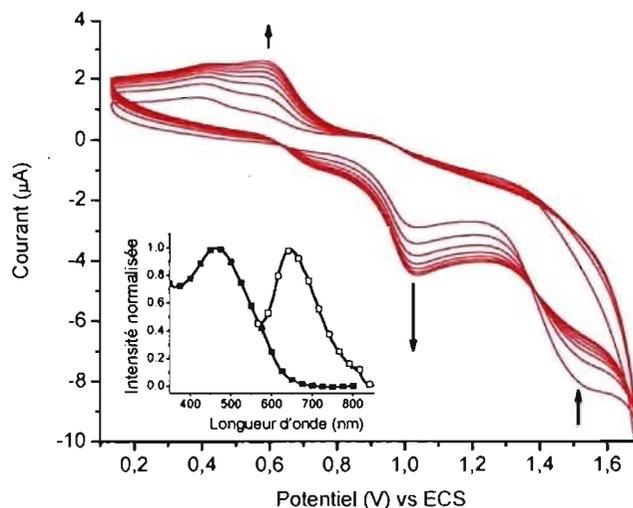


Figure 21 : Changement du potentiel anodique en fonction du nombre de scans lors du couplage oxydatif de **21** dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM. En encart : le spectre d'absorbance et de fluorescence du polymère **22** dans le THF.

L'oxydation électrochimique du thiophène azométhine a été examinée afin d'étudier plus en détail sa réactivité et sa capacité à supporter le couplage oxydatif. Le couplage oxydatif de **22** a d'abord été observé car seul un couplage α - α peut avoir lieu, à cause de la substitution des chaînes alkyles en position 3,4 qui empêchent tout défaut par couplage α - β . De façon intéressante, le couplage oxydatif de **21** et de **22** sur des électrodes d'ITO donne des produits qui possèdent la même absorbance et les mêmes propriétés électrochimiques. Cela confirme que le même produit de couplage est obtenu. Les azométhines examinées ont ainsi tendance à former un couplage α - α plutôt que α - β ce qui est en accord avec les autres résultats du groupe.¹¹⁸

L'obtention d'oligomères par couplage électrochimique est à nouveau confirmée par Sergio Perez qui a effectué des analyses GPC de la portion soluble

dans le THF du composé. Afin d'obtenir une quantité suffisante d'analyte pour réaliser les analyses, la polymérisation anodique a été réalisée en utilisant une électrode de travail 'grillagée'. Cette configuration permet d'avoir une plus grande surface effective et obtenir ainsi une plus grande quantité de produit. La masse molaire moyenne en nombre mesurée est de 1 500 g/mol ce qui représente la limite inférieure de solubilité et implique que la masse molaire du composé insoluble est bien plus grande.

Une autre preuve de l'augmentation du degré de conjugaison est obtenue à partir de l'énergie de la bande interdite déterminée par spectroscopie sur les composés en solution (encart Figure 21) qui est de 0,3 eV, plus basse en énergie que celle du monomère azométhine. La diminution du $E_{g \text{ spectro}}$ peut seulement provenir d'une augmentation du degré de conjugaison confirmant un couplage α - α . Ceci est conforme aux autres études montrant que les intermédiaires azométhines sont particulièrement réactifs et que leur couplage oxydatif donne lieu à des produits par couplage α - α .^{119,120}

5 - Conclusion

Pour la première fois, des azométhines contenant uniquement des unités thiophènes ont été synthétisées. Le choix du solvant permet de contrôler le nombre de liaisons imines et de thiophènes assemblés et ainsi, le degré de conjugaison de l'oligomère. Les résultats spectroscopiques et électrochimiques prouvent que le degré de conjugaison augmente avec l'addition de chaque unité thiophène et le nombre de liaisons imines. L'électro-polymérisation anodique de ces composés azométhines conduit à la formation de produits de couplage α - α dont le degré de conjugaison est supérieur aux azométhines de départ et qui possèdent une oxydation réversible.

De plus, grâce aux mesures faites à 77 K, il a été montré que contrairement à leurs analogues carbonés, qui dissipent l'énergie de leur état excité singulet par CIS, les thiophènes azométhines dissipent leur énergie par conversion interne. Les

thiophènes azométhines sont aussi coplanaires et linéaires et leur empilement très structuré donne une structure hautement cristalline.

Chapitre III : Etude systématique de l'influence de la conjugaison et des groupements adjacents

Les oligomères conjugués possédant des groupements électroniques donneurs et accepteurs en bouts de chaînes sont particulièrement intéressants car leurs propriétés spectrochimiques et électrochimiques vont être influencées de façon significative par la nature de ces substituants. En effet, un groupement attracteur (resp. donneur) attire (resp. repousse) les électrons induisant un effet sur l'ensemble de la molécule grâce à la conjugaison. Ces effets peuvent être additifs si une molécule possède un groupement donneur à une extrémité et un groupement attracteur à l'autre ; on parlera alors d'effet *push-pull*. Si par contre, une molécule possède deux groupements attracteurs (resp. donneur), cet effet sera appelé l'effet *pull-pull* (resp. *push-push*).

Le but de ce chapitre sera donc d'étudier, d'une part, l'effet du nombre d'unités thiophènes et de liaisons azométhines et, d'autre part, l'effet des groupements électroniques donneurs et accepteurs sur la photo-physique et l'électrochimie. Ces deux axes d'étude sont tout particulièrement intéressants car ils offrent un moyen de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la relation entre les propriétés et la structure des composés. De plus, ils fournissent des informations stratégiques sur le design et la synthèse de futurs thiophènes azométhines avec les caractéristiques désirées.

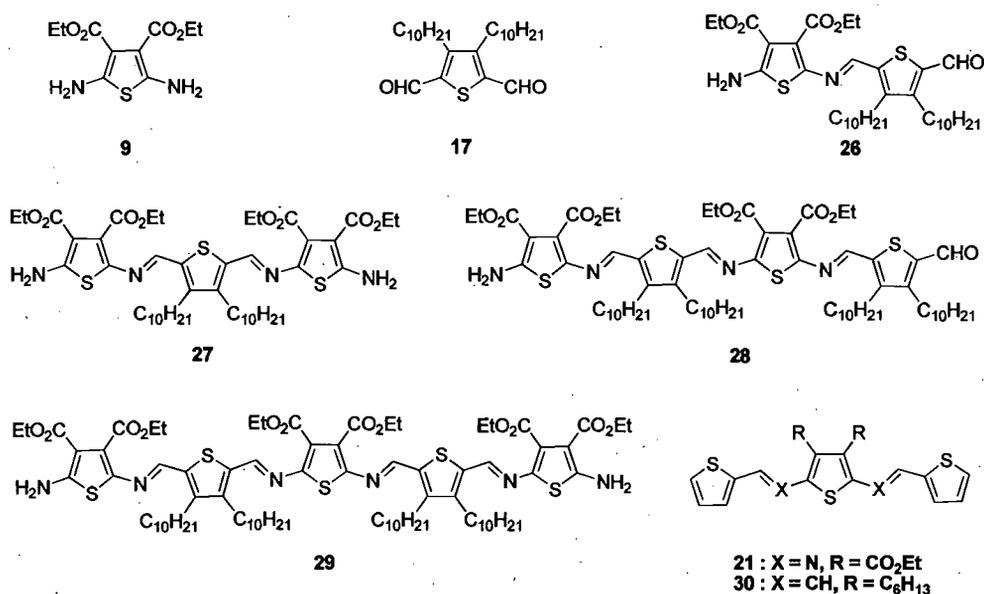


Schéma 55 : Thiophènes azométhines étudiés.

Les informations concernant l'état excité comprenant l'état singulet et triplet des azométhines et la connaissance de leur niveau d'énergie ainsi que de leur potentiel redox sont essentielles pour déterminer leur capacité à être utilisés dans des dispositifs lumineux. Les résultats des propriétés obtenues en fonction de la structure d'oligoazométhines possédant de 1 à 5 unités thiophènes sont présentés dans ce chapitre (Schéma 55), incluant une étude électrochromique sans précédent ainsi que des données cristallographiques.

1 - Synthèse

La condensation de **9** avec son complémentaire dialdéhyde **17** conduit à un mélange de produits comme indiqué dans le Schéma 56. La réaction se fait à 50°C dans l'acétone très concentrée et est catalysée avec 5% de TFA. Les réactifs sont mélangés en quantité stœchiométrique. Grâce à leur différence de couleur significative (*vide infra*), les produits sont facilement séparés par colonne chromatographique sur gel de silice. Ceci apporte une preuve supplémentaire de la stabilité des oligoazométhines face à l'hydrolyse car de par sa nature, la silice est acide et contient un pourcentage d'eau non négligeable. Les oligomères sont caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C et par spectrométrie de masse.

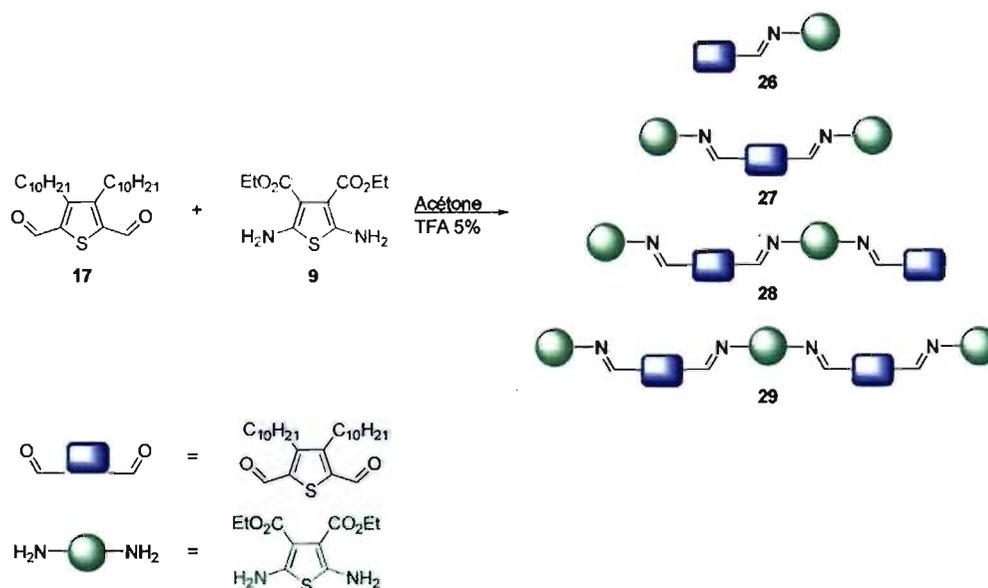


Schéma 56 : Synthèse des oligomères **26** à **29**.

Le rendement global de la réaction est de 89%. Le produit majoritairement isolé est le composé **26** avec 54% de rendement, suivi du **27** (21%) puis en quantité égale le composé **28** et le composé **29** (7%). Ainsi seuls les produits reportés au Schéma 55 sont formés et aucun polymère n'a été obtenu dans ces conditions expérimentales, prouvant que la réaction n'est pas assez activée.

Cette faible activation de la réaction peut s'expliquer par l'effet électro-attracteur des esters, combiné à celui des imines tout juste formées, sur les amines terminales de **27**. Cette réactivité réduite explique non seulement l'absence de formation de polymère mais elle est en plus responsable du ratio obtenu entre les différents composés. Le rendement de **28** comparativement à **29** est beaucoup plus faible qu'attendu à cause de la faible réactivité des amines terminales de **27** par rapport à celles de **9**. C'est pourquoi la condensation du DAT (**9**) avec **28** se fait préférentiellement à celle du dialdéhyde **17** avec **27** ou **28**. **9** joue alors le rôle d'un bouchon conduisant plutôt à la formation de produits avec des amines terminaux, que des produits possédant, de manière complémentaire, à la fois l'amine et l'aldéhyde.

Il est à noter que la synthèse d'une série d'oligomères ayant un nombre variable d'unités thiophènes en une seule réaction a été réalisée. De plus, grâce à la présence des aldéhydes et des amines terminaux donnant à ces composés un caractère électronique *pull-pull* ou *push-pull*, il est possible d'examiner l'effet des groupements électroniques sur les propriétés physiques de ces nouveaux oligomères.

Les composés du Schéma 55 sont des molécules présentant des spectres RMN ^1H simples car ils possèdent un faible nombre de protons aromatiques et il n'existe aucun couplage 3J entre ces derniers. La confirmation structurale par simple RMN ^1H est d'autant plus facilitée pour les composés **27** et **29** que leur symétrie diminue d'un facteur deux le nombre de signaux observés (Figure 22).

Le singulet correspondant à l'aldéhyde des composés **26** et **28** est alors identifié sans difficulté comme étant le signal fortement déblindé au-delà de 10 ppm. Au chapitre précédent, il a été noté que le signal de l'imine du dimère **20** apparaît entre 8 et 8,5 ppm et celui du trimère **21** entre 8,5 et 9 ppm. Cela est dû à la fois à l'augmentation de la conjugaison et à l'effet électro-donneur de l'amine. Cette constatation est redondante pour tous les composés étudiés dans ce chapitre où le proton imine le plus proche de l'amine apparaît vers 8,2 ppm. Puisque **28** ne possède aucune symétrie, les trois protons imines ont des déplacements chimiques différents, révélant ainsi l'influence des groupements terminaux.

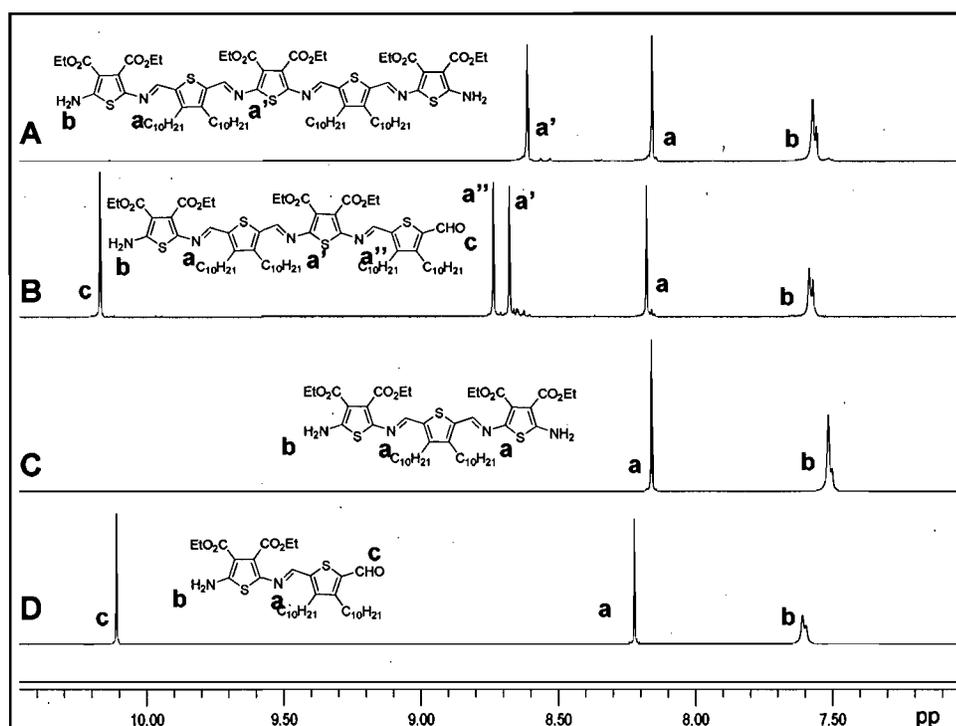


Figure 22 : Spectre RMN ^1H des thiophènes azométhines dans l'acétone- d_6 : A) **29**, B) **28**, C) **27**, and D) **26**.

L'attribution du signal vers 7,5 ppm a été légèrement plus difficile. Comme les protons des amines sont échangeables avec les traces d'eau présentes dans des solvants deutériés tels que l'acétone, l'assignation définitive de ce signal s'est faite en utilisant la RMN 2D ^{15}N - ^1H , comme illustré sur la Figure 23. Cette technique

de RMN permet de mettre en évidence la corrélation entre le proton et l'azote de l'amine. Le dernier signal a donc été identifié comme étant celui de l'amine terminale, confirmant l'obtention des produits désirés.

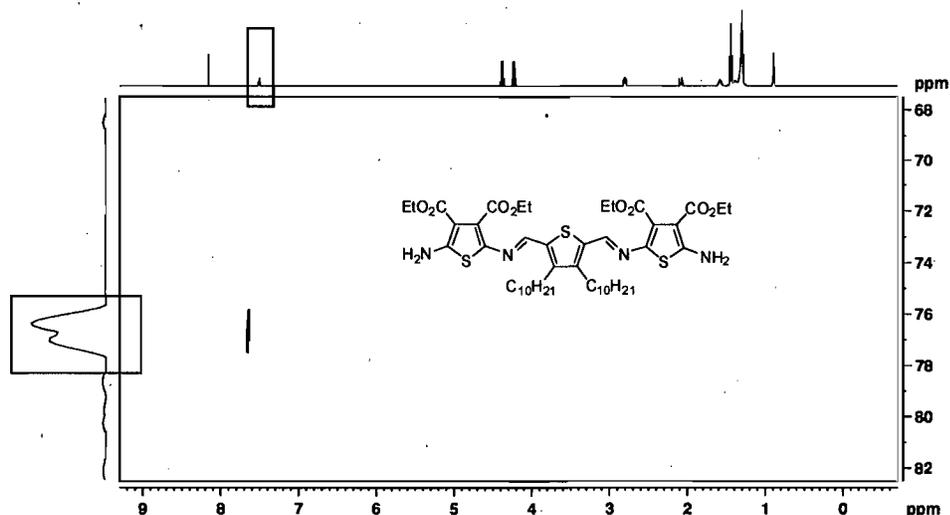


Figure 23 : Spectre RMN 2D (^1H , ^{15}N) de **27** montrant la corrélation entre le proton et l'azote de l'amine.

La détermination de la configuration absolue (*E* ou *Z*) de la liaison azométhine est impossible par RMN ^1H . Elle pourrait se faire en utilisant la RMN NOESY mais, c'est la résolution de la structure cristallographique par RX qui donnera cette information (*vide infra*). Néanmoins, l'apparition d'un seul pic imine par RMN suggère qu'un seul isomère soit formé.

2 - Spectroscopie

2.1 Absorbance et fluorescence

Des renseignements sur l'état fondamental (HOMO) et l'état excité (LUMO) peuvent être obtenus grâce aux informations fournies par les spectres d'absorbance et de fluorescence. Les propriétés d'absorption de l'état fondamental des oligomères du Schéma 55 sont reportées au Tableau 7.

Tableau 7 : Mesures spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans différents solvants anhydres et dégazés.

	DCM						Couche mince		2-MeTHF		
	λ_{Abs} (nm)	λ_{Fluo} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Φ_{Fluo} (10 ⁻³)	ΔE (eV)	E_g spectro (eV)	λ_{Abs} (nm)	λ_{Abs} dopé (nm)	λ_{Abs} (nm)	Φ_{77K}	Φ_{77K}/Φ_{Fluo}
26	448 (583) ^a	552	30 500	0,9	2,5	2,4	477 (513) ^b	–	500	0,80	1000
27	504 (700) ^a	621	33 800	1,5	2,2	2,1	514	683	518 / 560	0,31	180
28	549 (752) ^a	716	56 500	0,6	2,0	1,9	560	731	580	0,09	60
29	576 (778) ^a	765	65 300	0,6	1,9	1,8	602	742	615	0,002	40
21	444	538	–	–	2,6	1,7	–	–	–	–	–

^a correspond à la valeur après dopage à l'acide méthyle sulfonique.

^b pic secondaire.

L'addition de chaque unité thiophène induit un décalage bathochrome d'environ 50 nm dans la transition $\pi-\pi^*$ du spectre d'absorption, tel qu'observé sur la Figure 24. Cela confirme non seulement l'augmentation du degré de conjugaison résultant de l'addition de chaque unité thiophène, mais également que les composés sont linéaires et coplanaires (*vide infra*). En effet, si ce n'était pas le cas, les composés seraient peu ou pas conjugués et le décalage bathochrome serait beaucoup moins significatif. Ceci n'est pas surprenant car les précédentes données cristallographiques des thiophènes azométhines ont montré que ces composés sont extrêmement linéaires et coplanaires, et ce, quelque soit leur substitution en position terminale.^{101,112,118,121,122} Ce grand degré de délocalisation est un avantage supplémentaire de la liaison azométhine. Les spectres de fluorescence montrent la même tendance bathochrome avec l'addition de chaque unité thiophène. L'augmentation du degré de conjugaison est aussi démontrée par l'augmentation du coefficient d'absorption molaire.

La tendance linéaire observée en traçant l'absorption maximale en fonction du nombre d'unités thiophène montré dans l'encart de la Figure 24 apporte une preuve supplémentaire de la nature conjuguée de la liaison azométhine et confirme

que l'ajout de chaque unité thiophène ne provoque pas de changement dans la géométrie de la molécule et qu'ainsi chaque composé est coplanaire. De plus, l'intersection de cette droite avec l'axe des coordonnées permet d'évaluer que l'absorbance du polymère correspondant dans le DCM sera voisine de 580 nm.

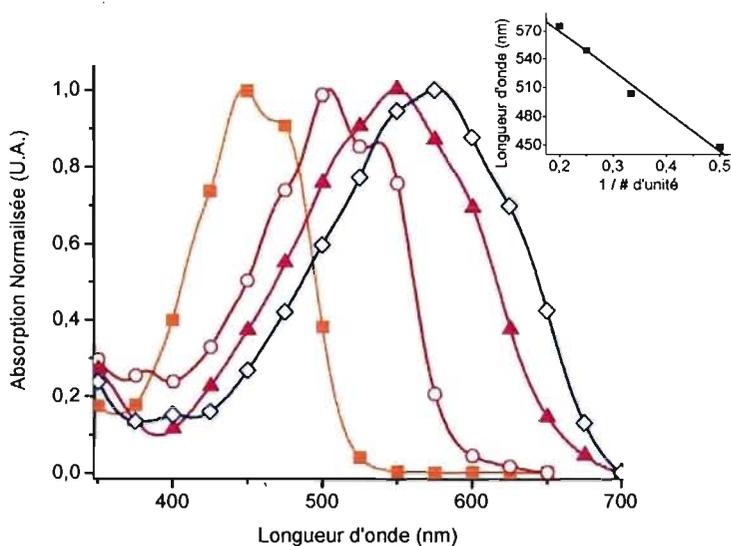


Figure 24 : Spectres d'absorption normalisés de **26** (■), **27** (○), **28** (▲) et **29** (◇) dans le DCM. En encart : l'absorption maximale en fonction de l'inverse du nombre d'unités thiophène.

Les données sur l'absorption et la fluorescence donnent aussi des informations supplémentaires sur les effets électroniques des groupements terminaux. Cet effet est évident lorsque l'on compare **27** à **21**. La différence d'absorption de 60 nm entre ces deux molécules résulte de l'effet électro-donneur des amines terminales. De plus, le décalage de 83 nm en fluorescence, calculé à partir du Tableau 7, montre que le niveau de la LUMO est grandement abaissé par rapport au niveau de la HOMO pour **27** comparativement à **21**. Ceci est dû aux quatre groupements esters électro-attracteurs que possède **27**. Ceux-ci sont reconnus pour influencer le niveau énergétique de la LUMO alors que les groupements amines électro-donneurs perturbent sélectivement celui de la HOMO.

L'aldéhyde terminal influence aussi les propriétés spectroscopiques. Ce groupement électro-attracteur est responsable d'un décalage bathochrome de 48

nm (resp. 72 nm) sur le spectre d'absorption (resp. de fluorescence) comparativement à son analogue sans aldéhyde (dimère **20**).¹¹⁸

Les groupements donneurs et attracteurs ainsi que le degré de conjugaison, influencent collectivement les propriétés spectroscopiques offrant ainsi le moyen de définir la structure en fonction des propriétés définies pour une application particulière.

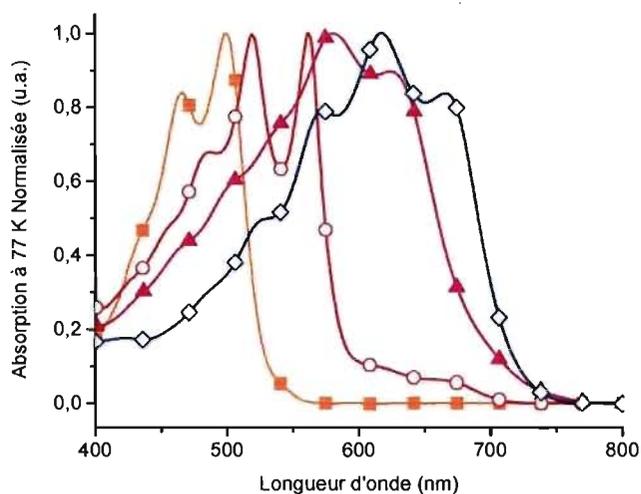


Figure 25 : Spectres d'absorption normalisés à 77 K de **26** (■), **27** (○), **28** (▲) et **29** (◇) dans le MeTHF.

Il est possible d'obtenir des informations qualitatives sur le changement de structure en fonction de la température d'après les mesures réalisées à 77 K (Figure 25). Les spectres à basse température présentent une structure très fine, caractéristique des transitions vibroniques. Le système est donc très rigide. Les spectres réalisés à température ambiante sont moins découpés qu'à 77K car les transitions sont beaucoup moins définies qu'à température ambiante à cause de l'agitation thermique. De plus, il est possible d'affirmer qu'à 77K, un seul conformère est formé car la structure est très bien définie. Un déplacement bathochrome d'environ 50 nm pour l'ensemble des composés confirme que les oligomères sont davantage conjugués à 77 K grâce à une coplanarité accrue.

Il est aussi intéressant de noter que le spectre de fluorescence (Figure 26) est défini de manière beaucoup plus grossière à température ambiante qu'à 77 K

car le rendement quantique est plus faible, il n'y a donc que peu de photon qui atteignent le détecteur. Comme illustré dans l'encart de la Figure 26, à la fois l'absorption et la fluorescence montrent des transitions vibroniques à 77 K. Cela signifie que les transitions $S_0 \rightarrow S_x$ et $S_x \rightarrow S_0$ sont bien définies.

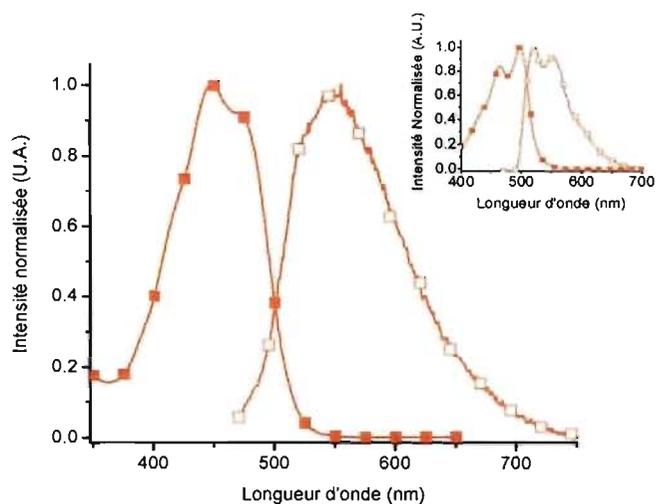


Figure 26 : Spectre normalisé d'absorption (■) et d'émission (□) de **26** dans le DCM à température ambiante. En encart : spectre normalisé d'absorption (■) et d'émission (□) de **26** dans le 2-MeTHF à 77K.

La différence d'énergie absolue entre la HOMO et la LUMO (ΔE) telle qu'illustrée dans la Figure 26 et l'énergie de la bande interdite spectroscopique (E_g) peuvent être calculées à partir des données spectroscopiques comme mentionné précédemment. Cette dernière méthode est valide car seulement une différence de 25 nm est observée entre le spectre absorption en solution et celui de couches minces de différentes épaisseurs. Ces deux méthodes confirment la même tendance c'est-à-dire la diminution de l'énergie de la bande interdite résultant de l'augmentation du degré de conjugaison avec l'addition de chaque thiophène (Tableau 7).

La différence d'énergie HOMO-LUMO peut encore être abaissée en protonant les amines avec de l'acide méthylsulfonique conduisant ainsi à la

délocalisation de la charge sur l'azote. L'effet de la protonation de l'azote engendrant un dication est évident. En effet, en comparant le spectre du composé protoné avec celui du composé non protoné, un décalage bathochrome d'environ 150 nm est observé signifiant que la structure est nettement stabilisée. La protonation réduit l'énergie de la bande-interdite d'environ 0,6 eV donnant une valeur de $E_g = 1,3$ eV pour **29**.

2.2 Rendement quantique

D'après le Tableau 7, il est évident que les composés azométhines ont une fluorescence réduite puisque leurs rendements quantiques (Φ_{fluo}) sont faibles. Ceci n'est pas surprenant car les thiophènes sont connus pour désactiver leur état singulet excité préférentiellement par CIS peuplant ainsi l'état triplet.^{79,123,124} Cependant, nous avons vu au chapitre précédant que les azométhines dissipent l'énergie de leur état singulet par CI.^{112,118,122} Afin de confirmer ce mode de dissipation de l'énergie non émissive, des études en fonction de la température ont été réalisées sur les composés **26** à **29**. Le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF) a été choisi comme solvant pour les mesures dans l'azote liquide car il a la capacité de former à la fois un verre transparent à 77 K et de solubiliser les composés étudiés. Etant donné qu'à 77 K, la rotation et le mouvement des liaisons sont supprimés, la désactivation de l'état excité singulet par CI (Φ_{CI}) peut être confirmée par une augmentation significative de la fluorescence à 77 K comparativement à celle à température ambiante (TA) selon l'équation : $\Phi_{\text{fluo}}(77\text{K}) - \Phi_{\text{fluo}}(\text{TA}) = \Phi_{\text{CI}}$.

Comme les autres thiophènes azométhines tel que le trimère **21**, le composé **26** dissipe son énergie de l'état excité singulet par CI puisque la fluorescence à 77 K est multipliée par 1000 comparativement à celle à la température ambiante (Tableau 7). Même si ce rendement ($\Phi_{77\text{K}}$) est proche de 0,80, une valeur plus grande est attendue. Cet écart est vraisemblablement dû à l'erreur associée à la comparaison entre le signal, très faible, observé à la température ambiante et celui, très intense, observé à 77 K. Cela étant, une diminution du rapport $\Phi_{77\text{K}} / \Phi_{\text{fluo}}$ est observé à l'addition de chaque unité thiophène. Ce changement de ratio indique

que Φ_{CI} a tendance à diminuer progressivement avec l'augmentation de la conjugaison. Cette valeur très faible de Φ_{CI} implique non seulement que la fluorescence à 77 K est significativement réduite et qu'elle est similaire à celle observée à la température ambiante, mais cela confirme en plus un changement du mode de désactivation de l'état singulet excité, celui-ci se faisant autrement que par conversion interne.

Ainsi il existe un mode plus efficace de dissipation de l'énergie avec l'augmentation du degré de conjugaison. Etant donné que nous avons précédemment montré que les azométhines étaient photo-stables^{112,113,118,122,125,126} et qu'elles ne subissaient pas de photo-isomérisation, les seules voies qu'ont ces composés de dissiper l'énergie de l'état singulet excité sont résumées dans l'équation de conservation de l'énergie : $\Phi_{fluo} + \Phi_{CIS} + \Phi_{CI} \approx 1$. Puisqu'à la fois Φ_{fluo} et Φ_{CI} ont été mesurés, l'équation de conservation peut être réécrite de façon à déterminer l'énergie dissipée par CIS suivant $\Phi_{CIS} = 1 - \Phi_{CI}$ (77K). D'après le Tableau 7, il devient alors évident que le peuplement de l'état triplet par CIS devient le mode préféré de désactivation lorsque le nombre de thiophènes et de liaisons azométhines augmente. L'augmentation du degré de conjugaison abaisse l'état singulet excité de façon plus importante que le triplet, favorisant une transition symétrique du singulet au triplet et, ainsi, d'un état $S_1 \rightarrow S_0$ vers un état $S_1 \rightarrow T_1$.⁷⁶

2.3 Photolyse éclair au laser (PEL)

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence que la liaison imine devait être un bon désactivateur de triplet comme c'était le cas pour les acylhydrazones qui contiennent des liaisons imines.¹¹⁴ Cette désactivation de d'état triplet excité par la liaison azométhine a aussi été démontrée par Stéphane Dufresne,¹¹⁸ étudiant au doctorat dans le laboratoire. Afin de prouver que les

composés présentés dans ce chapitre subissent aussi ce même mode de désactivation, il a donc été essentiel de réaliser des expériences de PEL.*

Ainsi, la PEL a été utilisée pour investiguer et déterminer la formation de l'état triplet pour les composés 27 à 29. Comme expliqué précédemment, celui-ci résulte du déplacement de la distribution par CIS avec l'augmentation du degré de conjugaison. L'excitation directe à 355 nm du composé 29 mène au spectre d'absorption du transient (Figure 27). Même si le signal du transient est faible comparativement à celui de la xanthone, l'observation de ce transient à 400 nm confirme bien la présence du triplet.

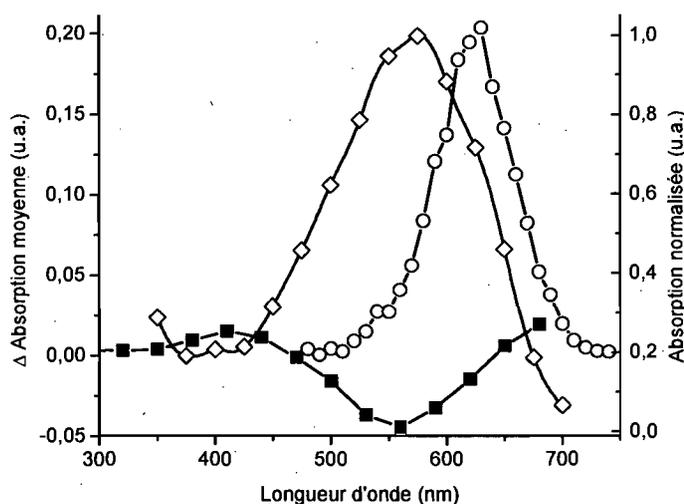


Figure 27 : Spectre d'absorption du transient de 29 (■) et de la xanthone (○) mesuré dans le DCM dégazé à 27,8 μ s et 1,4 μ s respectivement, après l'impulsion du laser à 355 nm. Spectre d'absorption normalisés 29 (◇) dans le DCM

La formation de l'état triplet a aussi été confirmée par une diminution du signal lorsque des désactivateurs de triplets tels que le dioxygène, le méthylnaphtalène et le 1,3-cyclohexadiène sont ajoutés à la solution. Une autre preuve de la formation de ce triplet est apportée par la cinétique décroissante unimoléculaire observée en l'absence d'extincteurs. A l'opposé, si des radicaux

* Puisque ce fut la seule et unique fois où j'ai eu besoin d'utiliser cette technique au cours de mon doctorat, les expériences ont été faites avec l'aide de Stéphane Dufresne.

cations étaient formés, leur cinétique de décroissance serait bi-exponentielle parce que leur disparition impliquerait une recombinaison bimoléculaire.

Etant donné la forte absorption de l'état fondamental des composés **27-29** dans la région du visible, une quantité significative de 'bleaching' de l'état fondamental est apparente dans le spectre d'absorption du transient. L'obtention d'informations quantitatives sur la cinétique de désactivation de l'état triplet de ces composés ne fut pas possible à cause de ce 'bleaching' prononcé, représenté par la région négative du signal de la Figure 27. Alternativement, la xanthone a été utilisée pour tester la capacité de **27-29** à désactiver l'état triplet puisqu'elle produit un fort signal d'absorption triplet-triplet qui ne se superpose pas aux triplets des azométhines. De nouveau, des résultats précis sur la désactivation du triplet de la xanthone par les composés **27-29** n'ont pas pu être obtenus à cause de la présence de multiple transients. Cela étant noté, l'ajout de différentes quantités de **29** à une solution de concentration connue de xanthone a tout de même permis de déterminer que les constantes de vitesse pour désactiver le triplet de la xanthone par les azométhines étaient de l'ordre de $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Les constantes de vitesse de désactivation par contrôle de la diffusion confirment non seulement que la désactivation du triplet de l'azométhine¹²⁷ a lieu par transfert d'énergie de type Dexter, mais aussi que l'énergie des triplets associés à **27-29** est plus faible que ceux de la xanthone qui est $E_T = 255 \text{ kJ/mol}$.⁷⁶

Même si le 'bleaching' de l'état fondamental des azométhines empêche l'obtention d'informations quantitatives sur Φ_{CIS} , il est possible d'obtenir des informations additionnelles qualitatives concernant l'état triplet en comparant le transient du composé à celui de la xanthone. En effet, seulement deux paramètres contribuent au signal de la PEL : le rendement quantique (Φ_{CIS}) et le coefficient d'absorption molaire (ϵ_T) de l'état triplet. Etant donné que les propriétés du transient de la xanthone sont connues, ($\Phi_{\text{CIS}} = 1$ et $\epsilon_T = 28\,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$),¹²⁸ et que le ϵ_{TT} des azométhines devrait être $\geq 12\,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (car fortement conjuguées), il devrait être possible d'évaluer le rendement quantique de l'état triplet des composés **27-29**. En effet, le signal de la xanthone devrait être comparable à celui des composés **27-29** obtenus dans les mêmes conditions d'après l'équation 17.

$$\Phi_{\text{azométhine}} = \frac{\Delta \text{Abs}_{\text{azométhine}} \times \Phi_{\text{xanthone}} \times \varepsilon_{\text{xanthone}}}{\Delta \text{Abs}_{\text{xanthone}} \times \varepsilon_{\text{azométhine}}} \quad (18)$$

D'après l'équation mentionnée ci-dessus et d'après l'estimation de ε_T , les oligoazométhines devraient avoir un $\Phi_{\text{CIS}} \geq 0,2$. Ce faible signal inattendu peut uniquement résulter de la désactivation du triplet par un moyen plus rapide que le temps de réponse de la PEL. Etant donné que la sensibilité de l'appareil est de 100 ns, l'impossibilité de détecter un quelconque triplet ainsi que l'absence de produits tels que des radicaux cations ou anions, implique que l'auto-désactivation intramoléculaire du triplet par la liaison azométhine est extrêmement efficace. Cette rapide auto-désactivation du triplet est en accord avec nos précédentes études sur les fluorènes azométhines.^{113,114,125} Ceci est appuyé par l'absence de constante de vitesse bimoléculaire associée à des espèces radicalaires ioniques, de même que par l'absence de photo-décomposition des produits après une irradiation intense à 350 nm pendant 24h.

Les analyses par PEL apportent une preuve indirecte que l'état triplet est formé et qu'il est rapidement auto-désactivé par la liaison azométhine. En plus de cette désactivation rapide, les données spectroscopiques confirment un décalage du mode de désactivation avec l'augmentation du degré de conjugaison. Finalement, le composé **26** est préférentiellement désactivé par CI et la diminution du niveau de l'état singulet excité pour les composés **27** à **29** favorise la CIS pour former préférentiellement le triplet. Celui-ci est ensuite désactivé par des moyens non-radiatifs.

3 - **Électrochimie**

La voltampérométrie cyclique renseigne sur la capacité des composés à être oxydés ou bien réduits. Dans le cas des thiophènes azométhines étudiés dans ce chapitre, un double processus d'oxydation est observé. Celui-ci peut correspondre soit à l'oxydation d'un des noyaux thiophène (processus à un électron), soit à l'oxydation du NH_2 en NO_2 (processus à 2×2 électrons). Trois différentes expériences nous vont permettre d'affirmer que le processus anodique correspond

à la formation du radical cation. Premièrement, l'ajout de ferrocène à une concentration égale à celle de la solution de l'analyte (1 mM), permet de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu lors de cette réaction et donc de définir l'origine de l'oxydation.

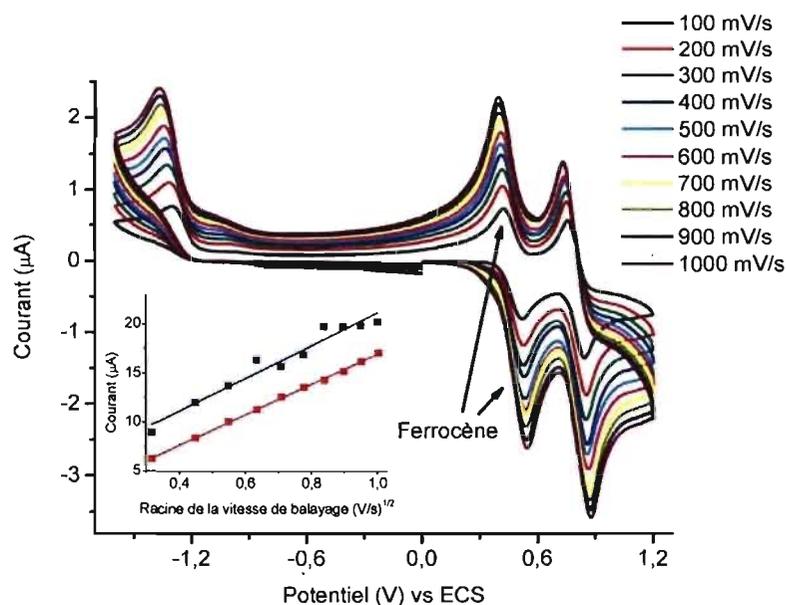


Figure 28 : Voltampérogrammes mesurés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM de 27 avec du ferrocène à différentes vitesses de balayage. (entre 100 et 1000 mV/s, par intervalle de 100 mV/s). En encart : détermination de k pour le ferrocène (▲) et 27 (●).

En effet, comme présenté dans le chapitre sur les techniques de caractérisation, la différence entre le potentiel d'oxydation et celui de réduction du ferrocène (ΔE_p) correspond à un processus à un électron. Ainsi, comme la ΔE_p du ferrocène est égale à celui du composé 27 (Figure 28), il est possible d'en conclure que le processus observé est à un électron. Celui-ci ne correspond donc pas à l'oxydation du NH₂ en NO₂ mais bien à la formation du radical cation, qui est suivi du dication (l'explication sur la formation du dication est fournie au chapitre suivant). Etant donné que les composés du Schéma 55 étudiés possèdent plus d'une unité thiophène, celle qui est oxydée ne peut pas être assignée sans ambiguïté.

Deuxièmement, le processus à un électron est aussi confirmé par l'intensité du courant qui est la même pour les différents processus.

Finalement, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique peut aussi être déterminé par l'équation de Randles-Sevcik :

$$I = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C A D^{1/2} v^{1/2} \quad (19)$$

où I est l'intensité du courant, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, C la concentration, A l'aire de l'électrode, D le coefficient de diffusion et v la vitesse de balayage. En traçant $I = f(\sqrt{v}) = k \sqrt{v}$, où $k = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C A D^{1/2}$, il est possible de déterminer cette constante k. Comme l'aire de l'électrode, la concentration et le coefficient de diffusion sont des constantes, obtenir un k voisin pour le ferrocène ($k = 14 \cdot 10^6 \text{ As}^{-1/2} \text{V}^{-1/2}$) et pour le composé **27** ($k = 18 \cdot 10^6 \text{ As}^{-1/2} \text{V}^{-1/2}$) permet d'affirmer que la réaction d'oxydation est un processus à un électron. L'oxydation correspond donc bien à la formation du radical cation et non pas à l'oxydation de NH_2 en NO_2 .

Les composés **26** à **29** possèdent non seulement un potentiel d'oxydation montrant qu'ils peuvent être des transporteurs de trous, mais ils subissent aussi un processus de réduction à un électron. Cette affirmation est confirmée d'une part par la détermination du coefficient k de l'équation de Randles-Sevcik et d'autre part par le fait que l'intensité du courant cathodique du composé **27** est égale à celle du courant anodique du ferrocène (Figure 28). Le processus cathodique ne correspond donc pas à la réduction de la liaison imine puisque ce serait un processus à deux électrons. De plus, la robustesse de la liaison chimique est prouvée par la stabilité des oligomères vis-à-vis de réducteurs standards tels que NaBH_4 , NaBH_3CN , ou le DIBAL. Ce processus cathodique observé pour tous les composés est donc attribué à la formation d'un radical anion localisé sur un noyau thiophène et démontre ainsi la capacité de ces composés être des transporteurs d'électrons.

Un processus d'oxydation réversible est pour la première fois observé vers 900 mV pour l'ensemble des composés. De façon intéressante, la formation du radical cation de l'azométhine est totalement réversible comme le montre la Figure 29. Ceci est en net contraste avec les précédents exemples d'azométhines aryles dont l'oxydation est irréversible. Non seulement ces derniers s'oxydent de façon non réversible¹²⁹⁻¹³² mais en plus, leurs potentiels d'oxydation sont très élevés. Ces propriétés limitent donc leur utilisation comme matériaux fonctionnels.^{32,62,69,120,129,131,133-135}

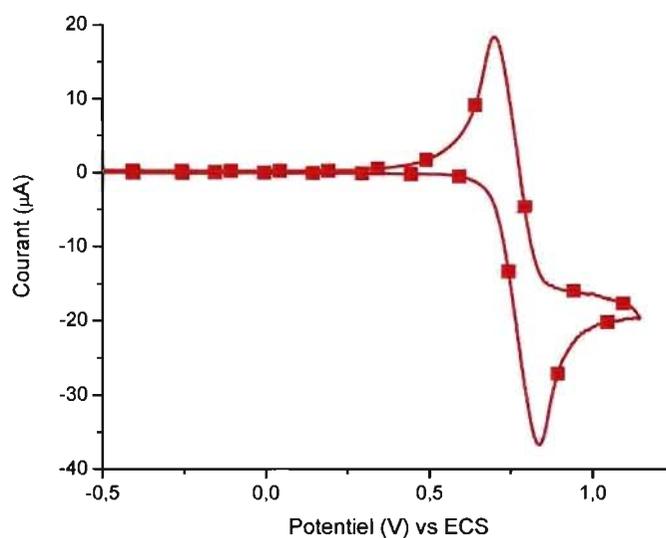


Figure 29 : Voltampérogramme mesuré dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM de 27 à 100 mV/s.

Les potentiels d'oxydation de nos composés (E_{pa}) sont légèrement plus élevés que leurs analogues thiophènes vinyliques de degré de conjugaison similaire tel que **30**,¹⁰⁴ du fait de la présence des groupements esters électro-attracteurs présents sur les dérivés azométhines. Cependant, les propriétés redox des thiophènes azométhines sont prédictibles en fonction des différents substituants et du degré de conjugaison. Par exemple, les deux amines terminaux contribuent collectivement à diminuer de façon substantielle le potentiel d'oxydation de **27** jusqu'à 800 mV comparativement à son analogue non substitué **21** dont le potentiel d'oxydation est de 1300 mV. Toutefois, l'augmentation du degré de conjugaison grâce à l'addition d'un thiophène est atténuée par l'effet de

l'aldéhyde terminal électro-attracteur de **28**. La hausse résultante est alors de 100 mV comparativement à **27**. Seule une faible stabilisation a lieu avec l'addition d'un thiophène pour **29** comparativement à **28** à cause, une fois encore, des groupements électro-attracteurs esters.

Tableau 8 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.

	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)	E_{pc} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
26	1,15	1,40	-1,10	-5,4	-3,3	2,1
27	0,80	–	-0,90	-5,1	-3,5	1,6
28	0,90	1,15	-0,85	-5,3	-3,6	1,7
29	0,85	1,20	-0,80	-5,2	-3,6	1,6
21	1,30	–	-1,20	-5,7	-3,2	2,5

De même, une diminution significative du potentiel d'oxydation E_{pa} est attendue avec l'augmentation du degré de conjugaison des composés **26** à **29**. Cependant, seulement une réduction insignifiante de 50 mV est observée entre les produits **27** et **29**. Cette très faible diminution du E_{pa} est le résultat de l'influence de six groupements électro-attracteurs qui dominent les deux groupements terminaux amines. Le contre-effet des esters affecte toute stabilisation gagnée avec l'augmentation du degré de conjugaison.

Il est tout de même intéressant de noter que pour la première fois l'oxydation réversible de thiophènes conjugués a été observée et que les potentiels des thiophènes azométhines sont de l'ordre de 900 mV.

L'influence des groupements esters électro-attracteurs sur la diminution du potentiel de réduction est évidente d'après les données reportées dans le Tableau 8. Il a été observé que la diminution du potentiel est inversement proportionnelle au nombre de groupements esters confirmant ainsi le pouvoir stabilisateur de ce groupement électro-attracteur. Etant donné que les positions α et β des noyaux

thiophènes sont substitués, aucun produit de couplage ne peut se former, l'espèce réduite devrait donc être stable. Néanmoins, l'expérience montre que la formation du radical anion n'est pas réversible.

Les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO sont déterminés respectivement d'après les potentiels d'oxydation et de réduction, en utilisant les équations détaillées au chapitre sur les techniques de caractérisation. La différence entre ces deux valeurs donne la différence d'énergie HOMO-LUMO E_g électro. D'après les valeurs calculées et reportées dans le Tableau 8, il est possible de conclure que le niveau de la HOMO est semblable pour tous les composés. Réciproquement, la LUMO est systématiquement abaissée avec l'addition de chaque unité de DAT. En effet, l'ajout des groupements esters électro-attracteurs influence de façon plus importante le niveau de la LUMO que celui de la HOMO. L'effet électronique concomitant avec l'augmentation de la longueur de conjugaison diminue la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO conduisant à un E_g de 1,6 eV. Les données électrochimiques (Tableau 8) confirment les mesures spectroscopiques (Tableau 7).

4 - **Electrochromisme**

La réversibilité du radical cation formé lors de l'oxydation ainsi que sa spectroscopie sont examinées par électrochromisme. La différence d'absorption du composé **27** en fonction des différents potentiels appliqués est montrée dans la Figure 30. Deux nouveaux pics d'absorption à 792 et 1630 nm apparaissent après l'application d'un potentiel supérieur à E_{pa}^1 pour **27**. En appliquant au départ un potentiel de 800 mV et en l'augmentant par saut de 50 mV, on note une augmentation des deux pics à 792 et 1630 nm et une diminution du pic à 504 nm, correspondant à la forme neutre de **27**. En se basant sur la similarité des potentiels utilisés avec celui du premier processus anodique attribué à la formation du radical cation de **27**, les changements spectraux hyper-chromiques sont attribués à la formation de l'intermédiaire radical cation.

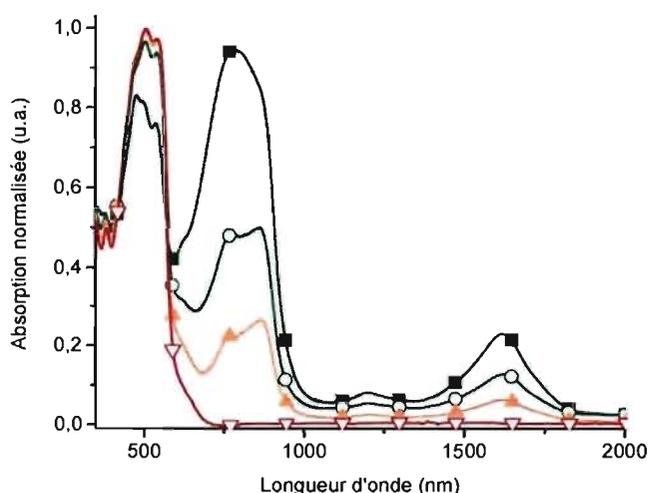


Figure 30 : Spectre d'absorption électrochimique de 27 en fonction du potentiel appliqué mesuré dans le DCM à différents potentiels : 800 (▽), 850 (▲), 900 (○) et 950 mV (■).

Le déplacement bathochrome en absorption de 288 nm de l'intermédiaire par rapport à la forme neutre implique que le radical cation est hautement conjugué et qu'il est plus stable de 86 kJ/mol que la forme neutre. Ceci est étayé par le fait que la bande interdite HOMO-LUMO, déterminée de façon spectroscopique, est plus faible de 0,5 eV que la forme neutre de 27. La stabilité du radical cation est ainsi confirmée.

La réversibilité du radical cation, observée sur la Figure 29, est examinée par électrochromisme en fonction du temps. De façon similaire à l'étude faite en fonction du potentiel, l'augmentation de l'absorption à 792 nm est proportionnelle à la durée pendant laquelle ce potentiel est appliqué. Comme vu dans la Figure 31 A, l'intensité de la bande à 792 nm augmente simultanément avec la diminution de l'absorption à 504 nm. La stabilité du radical cation est mise en évidence par l'absence de produits de décomposition qui induiraient une modification significative du spectre d'absorption. De plus, les changements spectroscopiques induits par le processus anodique sont toujours présents après l'application d'un potentiel pendant 12 min.

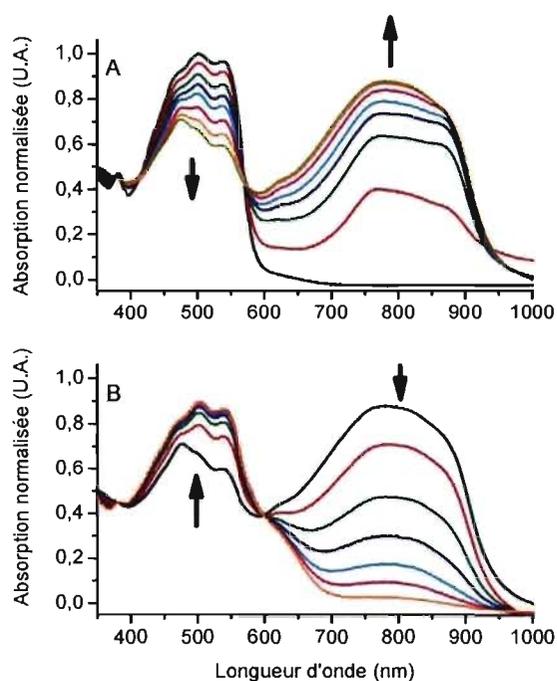


Figure 31 : (A) Spectres d'absorption spectroélectrochimique en fonction de la durée de **27** mesuré dans le DCM après application d'un potentiel de +850 mV après 0 (noir), 0,2 (rouge), 1,2 (vert), 2,2 (bleu), 3,2 (cyan), 5 (rose), 8 (orange), et 12 min (marron).

(B) Spectre d'absorption spectroélectrochimique en fonction de la durée de **27** mesuré dans le DCM après application d'un potentiel de -100 mV après 0 (noir), 1,5 (rouge), 2,5 (vert), 3,5 (bleu), 4,5 (cyan), 5,5 (rose), et 7 min (orange).

La présence d'un point isobestique unique à 571 nm apporte une confirmation supplémentaire que seulement deux espèces sont produites : **27** et **27^{•+}**. Cela confirme également que les deux espèces spectroscopiques détectées dérivent mutuellement l'une de l'autre. Après application d'un potentiel de -100 mV, l'intensité de l'absorption à 504 nm a été rétablie à son intensité originale ce qui coïncide avec la disparition du pic à 792 nm. L'absence de dégradation dans le spectre d'absorption ainsi que l'intensité constante du signal coïncidant avec la présence d'un seul point isobestique certifie de la stabilité du radical cation ainsi que de sa forme neutre. Ce spectre très net donne une preuve supplémentaire de la robustesse de la liaison imine alors que l'absence d'hystérésis spectroscopique confirme le caractère réversible du radical cation, observé pour la première fois.

5 - Structure cristalline

Comme pour leurs analogues carbonés, deux isomères géométriques (*E* ou *Z*) sont possibles pour les dérivés azométhines. Sur la Figure 22, un seul pic imine est visible dans la région située entre 8 et 9 ppm confirmant la formation exclusive d'un seul des deux isomères. L'attribution absolue à l'un ou l'autre des deux isomères des azométhines n'est pas possible par RMN ^1H ; cependant, on peut présumer que c'est le composé le plus stable thermodynamiquement (*E*) qui est formé préférentiellement. Grâce à la résolution de la structure cristalline de **27** par diffraction des RX il a été possible de déterminer la géométrie absolue et, ainsi, de savoir qu'effectivement seul l'isomère *E* est formé (Figure 32).

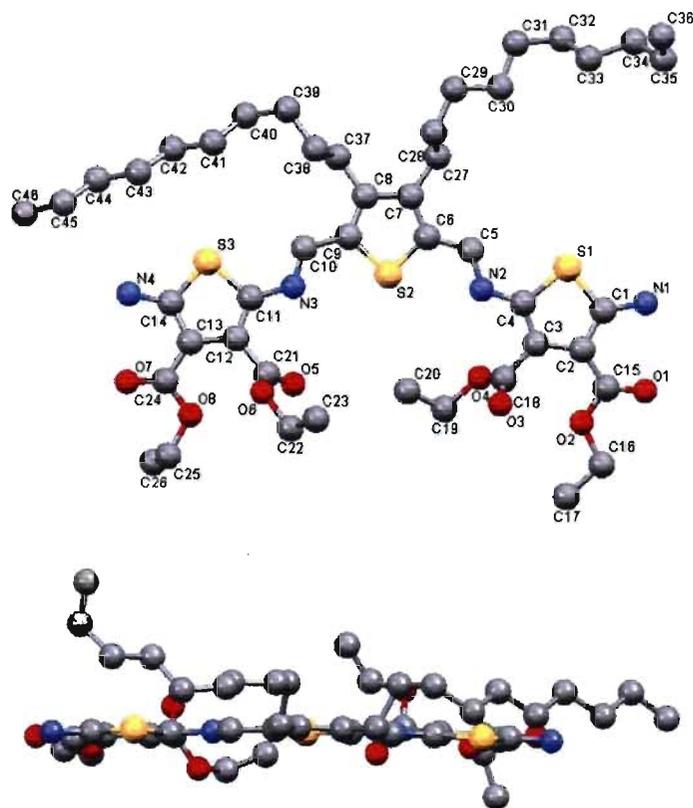


Figure 32 : Structure cristalline de **27** montrant le schéma numéroté (haut) et vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène (bas). Le côté A de la molécule se trouve à droite et le côté B à gauche.

La structure cristalline isolée (Figure 32) montre que les noyaux hétéroatomiques sont orientés de façon antiparallèle. Cette configuration est partiellement le résultat de liaisons hydrogène intramoléculaires entre la paire donneur-accepteur des sulfures terminaux (S1 et S3) et des hydrogènes adjacents à la liaison imine (H5 et H10). Cette orientation antiparallèle est similaire à celle du trimère **21** ainsi qu'à d'autres mono- et bi-azométhines.^{101,112,118,121,122}

Comme montré sur la Figure 32, les trois thiophènes et les deux liaisons imines sont coplanaires. Un angle de seulement 6° entre les plans principaux des thiophènes terminaux et le plan de l'azométhine est observé (Tableau 9). Ce haut degré de coplanarité est en contraste avec les azométhines aromatiques homoaryles dont l'angle de torsion entre les plans aryles est généralement de l'ordre de 65°^{102,103,136-138} (chapitre précédent). En effet, cet arrangement place l'hydrogène de l'imine et celui en ortho de l'aryle dans une position énergiquement favorable pour éviter l'encombrement stérique entre les deux hydrogènes.^{102,103} La déviation de coplanarité pour de tels composés limite leur degré de conjugaison.^{139,140} Le haut degré de coplanarité entre les unités aryles et les liaisons azométhines montré par les données cristallographiques, est responsable du degré élevé de conjugaison. Celui-ci réduit l'énergie de la bande interdite HOMO-LUMO, ce qui coïncide avec les résultats spectroscopiques.

Tableau 9 : Données cristallographiques sélectionnés pour **27** et **21**.

	27		21	
	Côté A ^a	Côté B ^a	Côté A	Côté B
Angle du plan (°)	1,50 (2)	6,18 (5)	8,81 (4)	25,35 (7)
-CH=N- (Å)	1,292 (7)	1,284 (7)	1,268 (4)	1,279 (4)
=N-Aryl- (Å)	1,368 (7)	1,380 (7)	1,374 (4)	1,393 (4)
-CH-Aryl- (Å)	1,436 (7)	1,442 (7)	1,444 (4)	1,438 (4)

^a voir Figure 32 pour l'explication

En plus de l'interaction faible S-H, une autre liaison intramoléculaire entre la paire conventionnelle donneur-accepteur impliquant l'azote terminal et

l'oxygène du carbonyle liant N1–O1 et N4–O7 a été observée. Le fort caractère donneur de l'azote forme une liaison hydrogène intermoléculaire avec le carbonyle d'une autre molécule 27. Deux de ces interactions ont été observées impliquant les paires donneur-accepteur N1–O1ⁱ et N4–O3ⁱⁱⁱ conduisant à la formation d'un dimère supramoléculaire dans lequel les deux différentes molécules sont coplanaires (Figure 33).

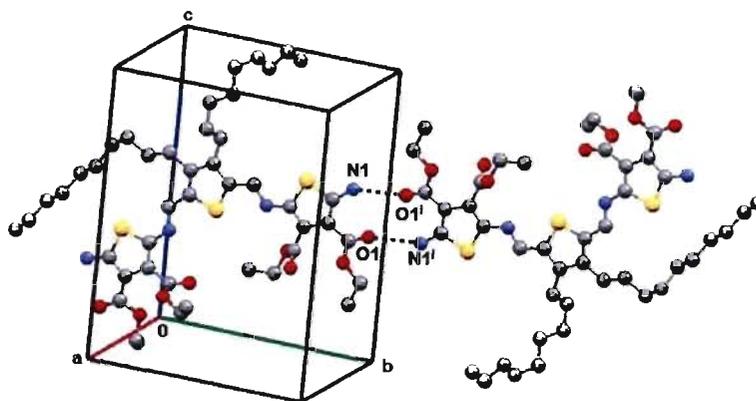


Figure 33 : Représentation du dimère supramoléculaire de 27 montrant la liaison hydrogène entre l'hydrogène donneur de l'amine terminal et l'ester accepteur (codes de symétrie : (i) : $-x, -y + 2, -z + 1$ et (ii) $x, y - 1, z$).

Les deux molécules 27 qui participent à la formation du dimère, adoptent un arrangement antiparallèle et sont séparées de 2,984 (6) Å. Un empilement π entre différents thiophènes dans des plans parallèles se produit également fournissant alors un arrangement compact. Une distance de 3,554 (25) Å sépare alors les deux molécules parallèles.

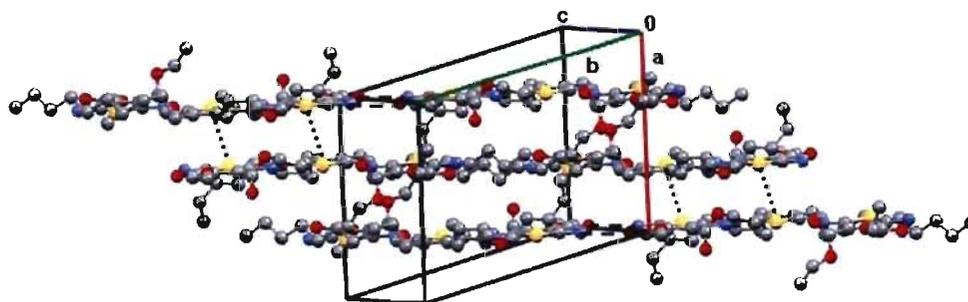


Figure 34 : Empilement cristallin de 27 montrant l'empilement π (pointillé) et les liaisons hydrogènes (tiret) entre les différentes molécules de la même cellule.

Les thiophènes centraux et terminaux d'une molécule s'empilent respectivement sur les thiophènes terminaux et centraux d'une autre molécule 27. La structure cristalline ressemble alors à un empilement alternatif tel qu'utilisé pour la construction d'un mur en brique et comme montré sur la Figure 34.

Cet arrangement est aussi favorisé par les interactions π - π et par la formation du dimère par liaison hydrogène conduisant à une structure cristalline ordonnée.

6 - Conclusion

Les premiers exemples d'azométhines utilisant un diaminothiophène stable comme précurseur et comprenant entre une et cinq unités thiophènes ont été présentés. Il a été possible d'étudier systématiquement l'effet du nombre de liaisons azométhines et de thiophènes ainsi que l'effet des groupements électroniques sur les propriétés spectroscopiques et électrochimiques. Chaque nouvelle liaison azométhine augmente le degré de conjugaison induisant un déplacement bathochrome significatif à la fois en absorbance et en fluorescence. Un changement du mode de désactivation par CI en CIS se produit avec l'augmentation du degré de conjugaison alors que l'état triplet est désactivé de façon intramoléculaire et non radiative.

Malgré le degré de conjugaison très élevé de ces composés impliquant une diminution significative du potentiel d'oxydation, l'effet électro-attracteur des esters neutralise cette influence. Les potentiels d'oxydation des composés sont alors voisins de 900 mV. Malgré ces potentiels d'oxydation modérés, la formation réversible d'un radical cation ainsi que des potentiels de réduction ont, pour la première fois, été observés.

Le double processus d'oxydation et de réduction confirme que ces thiophènes conjugués sont des transporteurs potentiels d'électrons et de trous, rendant ces composés attractifs pour des utilisations comme matériaux fonctionnels avancés. De plus, le changement de couleur réversible obtenu lors de l'oxydation rend ces thiophènes azométhines idéaux pour des applications électro-

chromiques. L'avantage de ces thiophènes azométhines résulte dans leur synthèse simple ainsi que dans leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques que l'on peut modifier sur mesure en fonction du nombre d'unités thiophène et de la nature électronique des substituants sur ces thiophènes.

Chapitre IV : Etude systématique de l'influence des groupements fonctionnels

Afin d'abaisser le potentiel d'oxydation des thiophènes azométhines à une valeur inférieure à 1 eV, il serait intéressant d'étudier l'influence du groupement EDOT sur les oligomères. Le caractère fortement électro-donneur du groupement dioxyéthylène empêche sa substitution sur un dérivé diamino-thiophène et oblige de recourir au couplage entre **18** ou **19** et un dérivé diamino-thiophène possédant les groupements électro-attracteurs nécessaires à sa stabilité.

Les oligomères ainsi obtenus pourraient alors être considérés comme étant une première étape vers une polymérisation anodique. En effet, en plus de diminuer le potentiel d'oxydation grâce à son caractère fortement électro-donneur, le dioxyéthylène prévient la formation de défauts par couplage α - β de par sa position de substitution qui affaiblit la longueur de conjugaison.

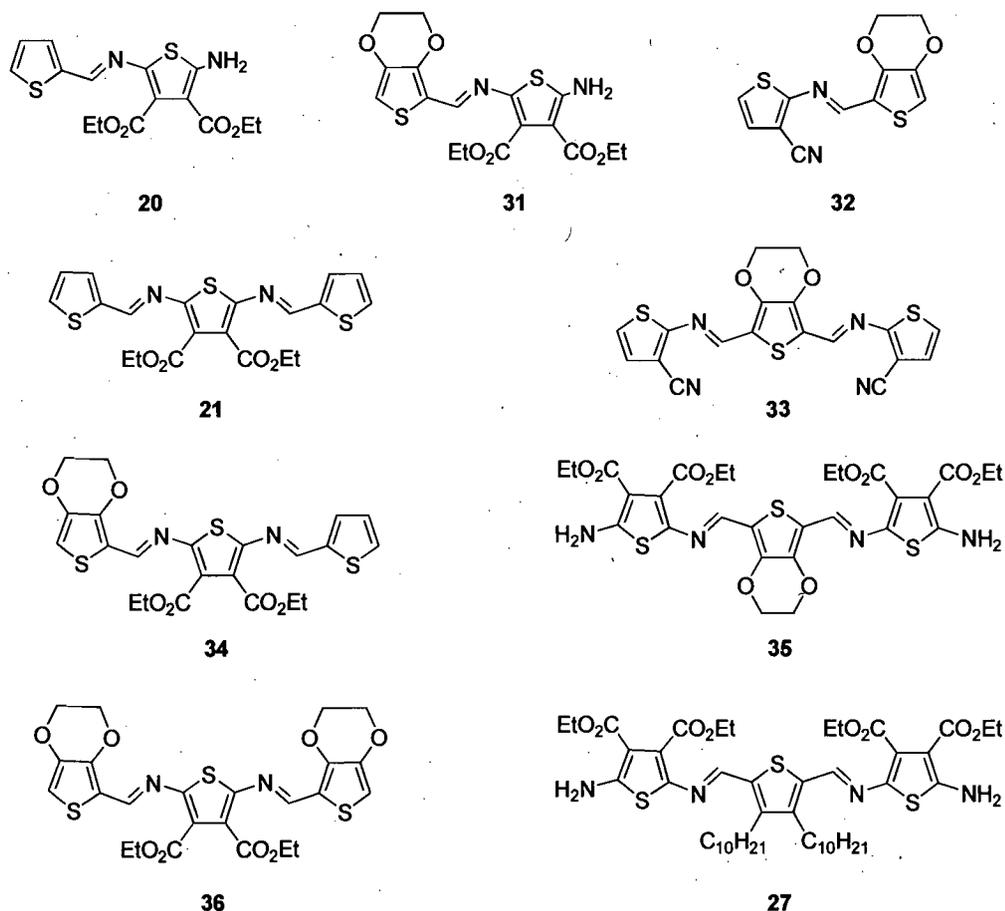


Schéma 57 : Co-monomères thiophènes-azométhines : première étape vers l'électro-polymérisation.

L'idée développée dans ce chapitre est, dans un premier temps, de synthétiser des co-monomères composés d'unités EDOT et de différents thiophènes (Schéma 57), la cohésion du co-monomère étant assurée par liaison azométhine. Par la suite, nous présenterons les résultats obtenus en polymérisant ces co-monomères.

Nous verrons également qu'en fonction de la nature, de la place et du nombre de groupements fonctionnels employés, il est possible de contrôler de façon précise les propriétés des co-monomères tant au niveau spectroscopique qu'électrochimique.

1 - Synthèse

La première étape vers l'électro-polymérisation consiste donc à synthétiser les co-monomères (Schéma 57). Ces derniers sont obtenus par la simple condensation d'une amine sur un dérivé du EDOT formylé. Contrairement aux composés non substitués, les produits de couplage deviennent insolubles dans l'éthanol. La synthèse des composés **31** à **33** et **35** devient alors facile, rapide et ne nécessite pas de moyens de purification coûteux et longs telle que la chromatographie.

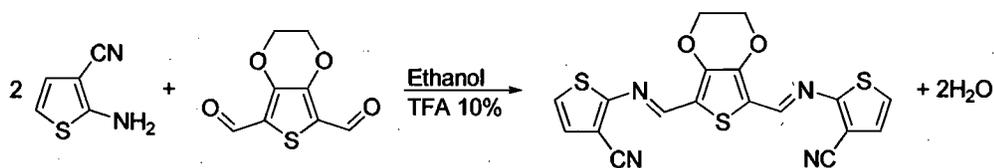


Schéma 58 : Exemple représentatif de synthèse type des composés **31** à **33** et **35**.

Par exemple, **33** précipite dès lors qu'il est formé en utilisant de l'éthanol comme solvant de condensation (Schéma 58). En effet, l'ajout du TFA après dissolution des réactifs dans l'éthanol active la formation de la liaison imine en protonant l'aldéhyde et provoque de façon quasi-instantanée la précipitation de composés formés, insolubles dans l'éthanol. Ainsi l'équilibre de la réaction est très fortement déplacé dans le sens de la formation des produits suivant la loi de Le Chatelier, ce qui rend la réaction possible à température ambiante. Une simple

filtration, suivie d'un lavage à l'éthanol à froid permettent d'obtenir les composés **31** à **33** et **35** avec des rendements bons à très bons (Tableau 10).

Tableau 10 : Rendement des synthèses.

Composé	Activant	Rendement (%)
31	TFA	92
32	TFA	65
33	TFA	91
34^a	TFA & TiCl ₄	67
35	TFA	70
36	TiCl ₄	71

^a Synthèse en deux étapes ; rendement global.

La synthèse des composés **34** et **36** est un peu plus contraignante à cause de la double désactivation de l'amine par le groupement électro-attracteur ester et par le groupement électro-donneur EDOT (après formation de la première liaison imine). L'activation de l'aldéhyde par le TFA n'étant alors plus suffisante, l'utilisation du TiCl₄ a été envisagée car cet acide de Lewis favorise la réaction en rendant le carbonyle plus électrophile (Schéma 59). Ce dernier est employé directement pour la synthèse de **36**, et est ajouté lors de la deuxième étape pour **34** qui est synthétisé à partir du composé **31**. Dans les deux cas, la purification des composés est encore une fois aisée puisqu'elle nécessite simplement des lavages à l'acétone et à l'éthanol.

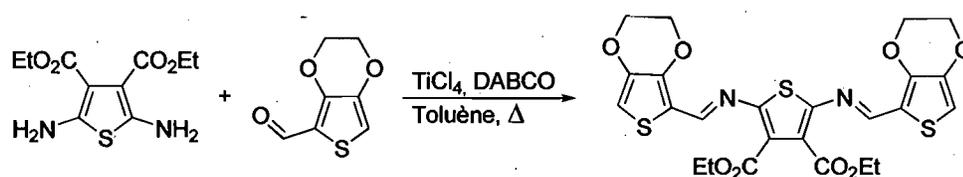


Schéma 59 : Synthèse de **36**.

En accord avec les résultats présentés dans les chapitres précédents, un seul pic entre 8 et 9 ppm (correspondant au proton de l'imine) est observé par RMN ¹H pour chaque composé. Cela confirme que seulement un des deux isomères (*E* ou *Z*) est formé. La détermination absolue par RMN demeure impossible et, comme pour les autres composés, est faite par diffraction RX (*vide infra*).

2 - Spectroscopie

Dans l'optique d'étudier un polymère à base d'unités EDOT, il est intéressant de caractériser en détail les propriétés des oligomères. En effet, il est toujours plus aisé de travailler sur des molécules de petites tailles que sur des polymères car ceux-ci sont plus difficiles à analyser, en particulier à cause de leur polymolécularité. Dans le Tableau 11 sont donc répertoriées la plupart des propriétés spectroscopiques des oligomères étudiés. Cette vue d'ensemble permet d'étudier l'influence du groupement dioxyéthylène par rapport aux dérivés non substitués mais aussi de prouver qu'il est possible de façonner sur-mesure les propriétés spectroscopiques ainsi que, nous le verrons plus loin, les propriétés électrochimiques.

Tableau 11 : Données spectroscopiques des oligothiophènes azométhines dans différents solvants.

Composé	DCM						2-MeTHF		
	λ_{Abs} (nm)	λ_{fluo} (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	Φ_{fluo} (10^{-3})	ΔE (eV)	$E_{g\ spectro}$ (eV)	Φ_{77K}/Φ_{fluo}	Φ_{phos}^a	
Dimère	20	400	480	19 000	3	2,9	2,6	340	≈ 0
	31	411	490	35 000	1	2,8	2,7	2800	≈ 0
	32	392	444	22 000	0,2	3,0	2,7	400	0,2
Trimère	21	444	539	–	–	2,8	2,6	250	0,3
	33	478	560	27 000	0,3	2,4	2,3	660	0,8
	34	458	566	33 000	2	2,4	2,3	850	≈ 0
	35	508/548	591/619	50 000	2	2,2	2,1	330	0,3
	36	472	600	53 000	1	2,4	2,3	730	0,3
	27	504	621	33 800	–	2,2	2,1	180	0,7

^a Φ_{phos} est calculé à partir de l'équation de conservation de l'énergie $\Phi_{phos} = 1 - \Phi_{fluo} - \Phi_{Cl}$.

L'influence du groupement électro-donneur dioxyéthylène est démontrée par un déplacement bathochrome d'environ 10 nm de l'absorbance de **31** par rapport à celle de **20**, résultant d'une plus grande délocalisation et d'une augmentation du degré de conjugaison. Néanmoins, l'impact est moins significatif que celui engendré par l'ajout du groupement terminal amine puisque le décalage

entre **31** et **32** est le double de celui entre **20** et **31**. L'effet électronique combiné des groupements donneur (amine) et accepteur (ester) mène à un effet électronique *push-pull*, visible sur les trimères car l'absorbance **35** et **27** est nettement décalée vers des énergies plus faibles par rapport à celle des autres trimères.

L'avantage supplémentaire du groupement dioxyéthylène est de permettre le contrôle précis des différentes propriétés en fonction du nombre de substituants. En effet, l'addition de chaque unité EDOT provoque un déplacement bathochrome dans la transition $\pi-\pi^*$ du spectre d'absorption d'environ 15 nm (composés **21**, **34** et **36** du Tableau 11). Cet écart constant entre chaque motif permet de tracer une régression linéaire de l'absorption maximale en fonction du nombre d'unités EDOT comme montré dans l'encart de la Figure 35. La corrélation linéaire mesurée confirme que chaque groupement EDOT influence les propriétés spectroscopiques de la même manière et que les composés sont coplanaires.

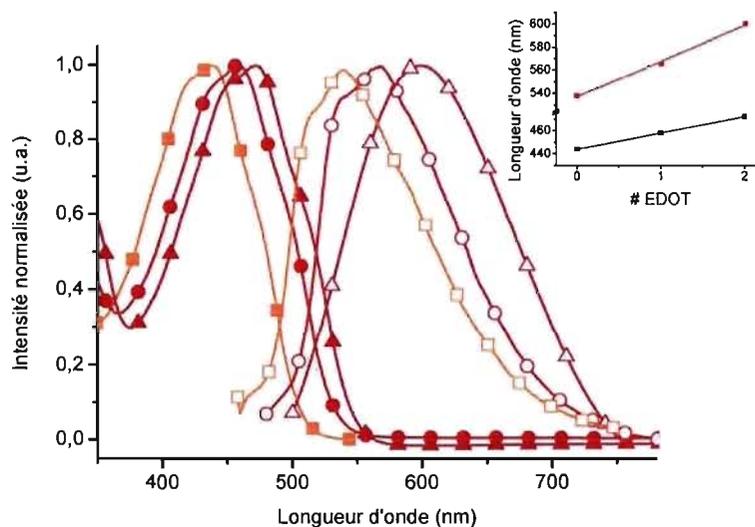


Figure 35 : Spectre d'absorbance (symbole fermé) et de fluorescence (symbole ouvert) des composés **21** (■), **34** (●) et **36** (▲). En encart, l'absorbance (noir) et la fluorescence (rouge) en fonction du nombre de groupements dioxyéthylène.

La preuve est ainsi apportée qu'en plus de former des composés très conjugués, la formation de la liaison imine permet d'ajuster précisément les propriétés spectroscopiques.

Le nombre des substituants influence de manière plus significative la fluorescence que la nature de ceux-ci. En effet, le déplacement est plus important pour **20** et **31** que pour **32** car ils possèdent deux groupements électro-attracteurs ester au lieu d'un seul groupement électro-attracteur cyano pour **32**. Ceci est confirmé par **33** et **34** dont la fluorescence est comparable et qui possèdent chacun un groupement dioxyéthylène et deux groupements électro-attracteurs, même si la nature de ces derniers est différente pour chacun.

Une corrélation linéaire entre le déplacement bathochrome et le nombre d'EDOT est aussi présente en fluorescence puisqu'à chaque addition d'unité dioxyéthylène, un décalage d'environ 30 nm est noté pour les composés **21**, **34** et **36**. Ce décalage vers les énergies plus faibles est accentué par l'alternance entre groupement électro-attracteur ester et électro-donneur dioxyéthylène qui renforce la conjugaison en provoquant une délocalisation favorable, prouvant encore une fois que les molécules sont linéaires et coplanaires.

Il est possible d'obtenir les renseignements sur l'état fondamental (HOMO) et sur l'état excité (LUMO) des composés d'après leurs spectres d'absorbance et de fluorescence. L'intersection entre l'absorbance et la fluorescence normalisée (ΔE) ainsi que le début de l'augmentation de l'absorbance (E_g) donnent accès à la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO. D'après les valeurs du Tableau 11, l'énergie de la bande interdite des différents composés correspond à un comportement de semi-conducteur puisqu'elle est inférieure à 3 eV et diminue avec l'augmentation de la conjugaison prouvant ainsi une diminution de l'énergie entre les bandes de conduction et de valence.

En plus de fournir des renseignements qualitatifs tels que l'augmentation de la conjugaison, la fluorescence donne aussi accès à des informations quantitatives comme le rendement quantique. Les faibles rendements quantiques de fluorescence mesurés à température ambiante montre une désactivation de l'état excité singulet par une voie autre que l'émission de lumière par fluorescence.

D'après la loi de la conservation de l'énergie (Equation 4), il existe différentes voies de dissipation d'énergie possible incluant la CI, CIS, la phosphorescence et l'isomérisation.

D'après les résultats obtenus jusqu'à présent sur les thiophènes azométhines,^{112,114,118,141,142} il semble probable que l'énergie de l'état excité singulet soit perdue par CI ou bien par CIS suivie d'une désactivation due à la liaison imine. Cette dernière possibilité est d'autant plus envisageable que l'augmentation de la conjugaison diminue l'énergie de la bande interdite et favorise la CIS. Afin de confirmer le mode de désactivation, des mesures de fluorescence à basse température ont été réalisées.

Pour déterminer par quelle voie l'état singulet se désactive, nous avons investigué la fluorescence à basse température. Les mesures à 77 K montrent que les rendements quantiques augmentent d'au moins deux ordres de grandeur par rapport à ceux mesurés à température ambiante. Cela confirme que l'énergie est dissipée en grande partie par CI. La valeur incohérente obtenue pour **31** est probablement due à la différence d'intensité car le signal varie de façon drastique entre la mesure à 77 K et celle à température ambiante. Ceci tend cependant à confirmer que, pour la plupart des composés du Schéma 57, l'énergie est perdue par CI, à l'exception des composés **33** et **27** qui semblent dissiper leur énergie principalement par CIS.

Il est intéressant de noter que les thiophènes azométhines dissipent leur énergie par CI contrairement aux oligothiophènes analogues qui dissipent l'énergie de leur état singulet excité uniquement par CIS, peuplant ainsi l'état triplet. Ceci explique pourquoi il est possible de moduler la fluorescence des azométhines en supprimant les modes de dissipation de l'énergie par rotation des liaisons comme c'est le cas à l'état solide ou bien à très basse température. Réciproquement, les oligothiophènes sont par nature des émetteurs faibles et leur fluorescence ne peut être augmentée en jouant sur les facteurs externes précités.

3 - *Électrochimie*

Les résultats de la caractérisation par voltampérométrie cyclique des monomères thiophènes azométhines dans une solution 0,1 M de TBA PF₆ dans le DCM sont rapportés dans le Tableau 12. Ces données montrent l'apparition de deux pics d'oxydation entre 0,8 et 1,5 V et entre 1,0 et 1,7 V.

Tableau 12 : Données électrochimiques des thiophènes azométhines mesurées dans une solution dégazée de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM, à une vitesse de 100 mV/s.

Composé	E _{pa} ¹ (V)	E _{pa} ² (V)	E _{pc} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g électro (eV)	E _g spectro (eV)
20	1,00	1,30	-1,65	-5,2	-2,9	2,3	2,6
31	0,85	1,30	-1,70	-5,1	-2,9	2,2	2,7
32	1,50	1,80	-1,00	-5,6	-3,1	2,5	2,7
21	1,30	—	-1,10	-5,6	-3,3	2,3	2,6
33	1,50	—	-0,85	-5,8	-3,7	2,1	2,3
34	1,20	1,65	-1,25	-5,5	-3,3	2,2	2,3
35	0,75	1,00	-1,00	-5,1	-3,5	1,6	2,1
36	1,10	1,50	-1,25	-5,4	-3,3	2,1	2,3
27	0,80	—	-1,00	-5,1	-3,3	1,8	2,1

Afin de déterminer à quoi correspondent ces processus, une solution à 1 mM contenant, en concentration identique, à la fois le composé à analyser et le ferrocène, a été préparée. La comparaison de l'intensité des courants ainsi que la détermination du coefficient de diffusion vont permettre de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu dans chacun de ces processus.

L'intensité du courant des différents pics apporte une première preuve d'une réaction à un électron. En effet, l'intensité des différents pics est la même quelque soit le processus électrochimique. Par exemple, l'intensité du pic d'oxydation du ferrocène est voisine de celle des deux pics d'oxydation et du pic de réduction du composé **36** (Figure 36). Puisque l'oxydation du ferrocène est un processus à un électron, les autres réactions ne font aussi intervenir qu'un seul électron. Ainsi les pics d'oxydation correspondent respectivement à la formation

du radical cation et du di-cation. De même le pic irréversible observé dans la région cathodique concorde avec la formation du radical anion puisque c'est un processus à un électron. Cette proposition est soutenue par le fait que la liaison imine n'est pas réduite chimiquement par des réducteurs classiques tels que NaBH_4 .

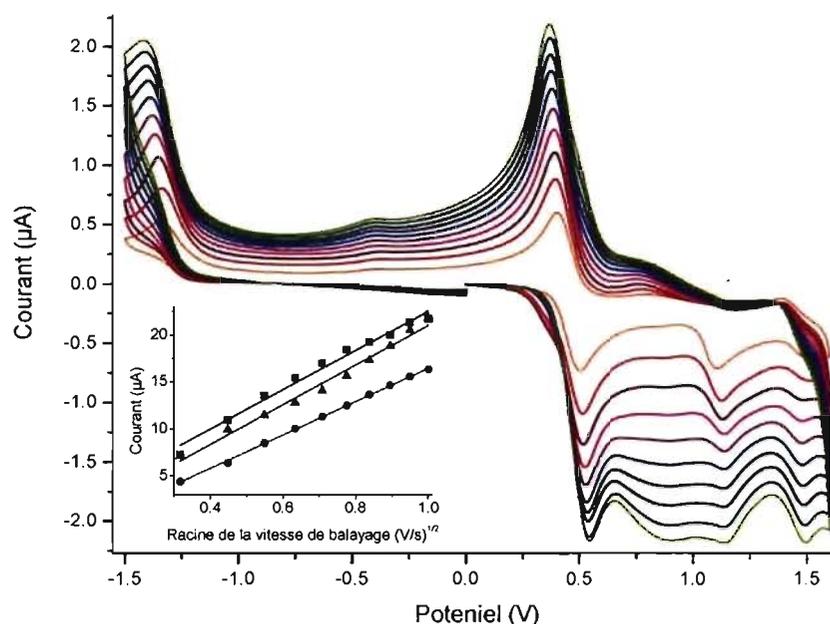


Figure 36 : Voltampérométrie de **36** mesurés dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le DCM à différentes vitesses de balayage : 100 mV/s (orange), 200 mV/s (rouge), 300 mV/s (bordeaux), 400 mV/s (rose) 500 mV/s (violet), 600 mV/s (bleu), 700 mV/s (marine), 800 mV/s (noir), 900 mV/s (vert), 1000 mV/s (olive). En encart : détermination de k pour le ferrocène (■) et pour **36** : premier processus anodique (▲) ; processus cathodique (●).

Une autre preuve démontrant qu'un seul électron est échangé lors de l'oxydation, et lors de la réduction, est apportée en enregistrant des voltampérométries à différentes vitesses de balayage et en calculant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'après l'équation de Randles-Sevcik (Equation 19). Il est ainsi possible de déterminer le coefficient $k = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C A D^{1/2}$ (encart Figure 36) pour chacun des processus. Puisque la concentration, l'aire de l'électrode et le coefficient de diffusion sont identiques, k est uniquement fonction du nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction. Les

valeurs déterminées pour la réduction et l'oxydation de **36** comme pour la ferrocène sont proches de $(21 \pm 3) \times 10^6 \text{ As}^{-1/2}\text{V}^{-1/2}$. Cela signifie donc que les processus sont bien mono-électroniques. L'ensemble de ces résultats montre alors que les composés du Schéma 57 peuvent être à la fois des porteurs de trous et d'électrons.

3.1 Du sur-mesure en électrochimie

Tout comme les propriétés spectroscopiques, les propriétés électrochimiques donnent des résultats prévisibles dépendant uniquement des substituants. L'incorporation de chaque groupement dioxyéthylène provoque une chute du potentiel d'oxydation. Ainsi le potentiel d'oxydation de **35** est plus faible que celui de **27**. De même, le potentiel d'oxydation de **36** est abaissé d'environ 100 mV par rapport à **34**, lui-même plus faible par rapport à **21** (Figure 37).

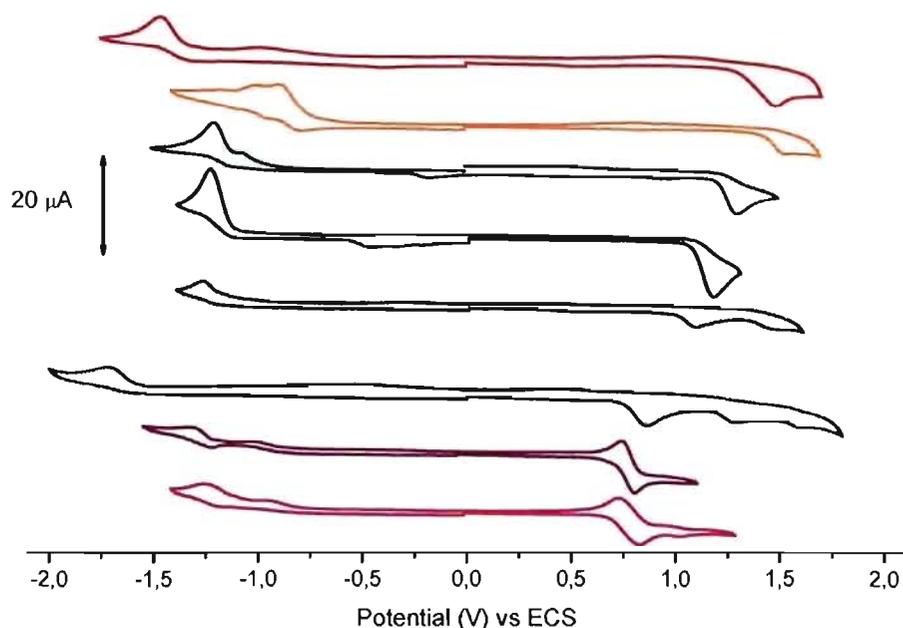


Figure 37 : Spectres mesurés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM des composés **35** (rose), **27** (bordeaux), **31** (violet), **20** (bleu), **36** (marine), **34** (noir), **21** (vert), **33** (orange) et **32** (rouge).

De plus, le groupement amino-terminal renforce le phénomène de conjugaison. Son influence est de ce fait plus importante que celle du substituant dioxyéthylène en position 3,4 puisqu'une diminution de 250 mV est observée pour le potentiel d'oxydation du dimère **31** par rapport au trimère **36**. Néanmoins, même si le potentiel d'oxydation diminue avec l'amine et le groupement EDOT, celui-ci augmente avec la présence des esters électro-attracteurs comme présenté dans le chapitre III. Ceci explique pourquoi les valeurs de l'oxydation restent voisines de 1.

La plupart des composés azométhines présentés dans ce chapitre peuvent être réduits à un potentiel proche de -1 V c'est-à-dire à un potentiel beaucoup plus faible que leurs analogues carbonés. La présence du groupement cyano ainsi que l'augmentation de la conjugaison provoque une chute du potentiel de réduction car une différence de 150 mV sépare la formation du radical anion du trimère **33** de celle du dimère **32**.

L'obtention de ces composés donne ainsi accès à toute une gamme de potentiels d'oxydation et de réduction (Figure 37).

La voltampérométrie cyclique est aussi largement utilisée pour déterminer les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO des composés conjugués d'après leur potentiel redox car le début du potentiel d'oxydation et de réduction correspond respectivement au niveau de la HOMO et de la LUMO. Les énergies des bandes interdites observées sont modérées (de l'ordre de 2 eV) à faibles ($\approx 1,6$ eV) pour **35** et même si elles sont légèrement plus faibles, elles concordent tout de même avec les résultats obtenus par spectroscopie présentés au Tableau 11.

Ainsi les potentiels d'oxydation obtenus pour les différents trimères azométhines sont comparables à ceux de la littérature¹⁴³ et l'influence de la liaison imine ne se fait pas tant sur le potentiel d'oxydation que sur l'augmentation du degré de conjugaison diminuant ainsi l'énergie de la bande interdite et rendant accessible la réduction à un faible potentiel. Les différents thiophènes azométhines

étudiés peuvent, contrairement à leurs analogues carbonylés, être à la fois des transporteurs d'électrons et de trous. De plus, dans le cas où la formation du radical cation est irréversible, leur faible potentiel d'oxydation confirme indéniablement que l'électro-polymérisation est envisageable.

3.2 L'électro-polymérisation

Les spectres des composés **35** et **27** montrent que l'oxydation du noyau thiophène en radical cation est réversible. Ceci est dû à la présence des groupements terminaux amines qui empêchent tout couplage α - α . La présence de ce processus réversible est une preuve supplémentaire que la liaison azométhine est robuste mais aussi que la molécule ne se décompose pas lors de l'oxydation.

Par contre, l'oxydation irréversible des autres composés suppose qu'une polymérisation anodique par couplage α - α est envisageable. Ceci a été exploité en faisant plusieurs cycles d'oxydation entre -100 mV et $E_{pa} + 200$ mV pour les composés **33** et **36**.

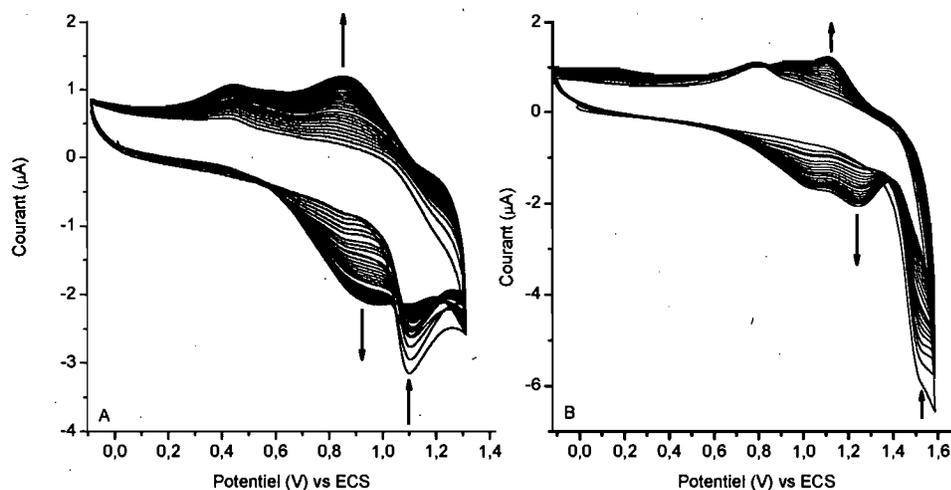


Figure 38 : Electro-polymérisation dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM. A : composé **36** ; B : composé **33** sur une électrode de platine.

En observant le spectre A de la Figure 38, on remarque que l'intensité du processus à 1,10 V, correspondant à la formation du radical cation de **36**, disparaît au profit d'un nouveau pic à 0,95 V. Comme le potentiel d'oxydation est plus faible, cela signifie que l'espèce formée sur l'électrode de travail est plus stable et

a donc un degré de conjugaison plus grand. Il est alors possible d'en déduire que ce dernier correspond à la formation du polymère par couplage α - α offrant ainsi une conjugaison maximale. En effet, l'absence de position β libre dans les comonomères assure un couplage α - α et élimine toute possibilité de défaut par couplage α - β . Le même phénomène est observé sur le spectre B correspondant à **33** où le pic à 1,50 V disparaît au profit de celui à 1,25 V.

L'étude du polymère formé à partir de **33** et **36** montre que celui-ci s'oxyde de façon réversible suivant un processus à un électron. Cela diffère des autres azométhines homoaryles qui ne peuvent pas polymériser électro-chimiquement puisque les potentiels d'oxydation de leurs monomères sont trop élevés.¹³⁷ La formation réversible du cation radicalaire du polymère confère, à ces polyazométhines conjugués, des propriétés d'injection de trous. Ainsi, les différents oligomères synthétisés peuvent être utilisés comme base de copolymères lorsque leur potentiel d'oxydation est irréversible.

4 - *Electrochromisme*

4.1 **Electrochromisme en solution**

Les faibles potentiels d'oxydation de la quasi-totalité des composés du Schéma 57 permettent l'étude des propriétés électrochromiques en solution sans obtenir de produit de décomposition. Des informations supplémentaires peuvent aussi être obtenues sur le processus électrochimique conduisant à la formation du radical cation ainsi que sur la structure et la stabilité de ce dernier.

D'après la Figure 39, le changement de couleur observé est réversible pour **35**. En effet, la présence d'amines terminales empêche tout couplage α - α et rend la formation de ce radical cation réversible. On retrouve ainsi le même résultat qu'au chapitre précédent pour le composé **27**. Par contre, le changement de couleur de **34** n'est pas réversible car le radical cation formé polymérise à la surface de l'électrode rendant toute réaction inverse impossible.

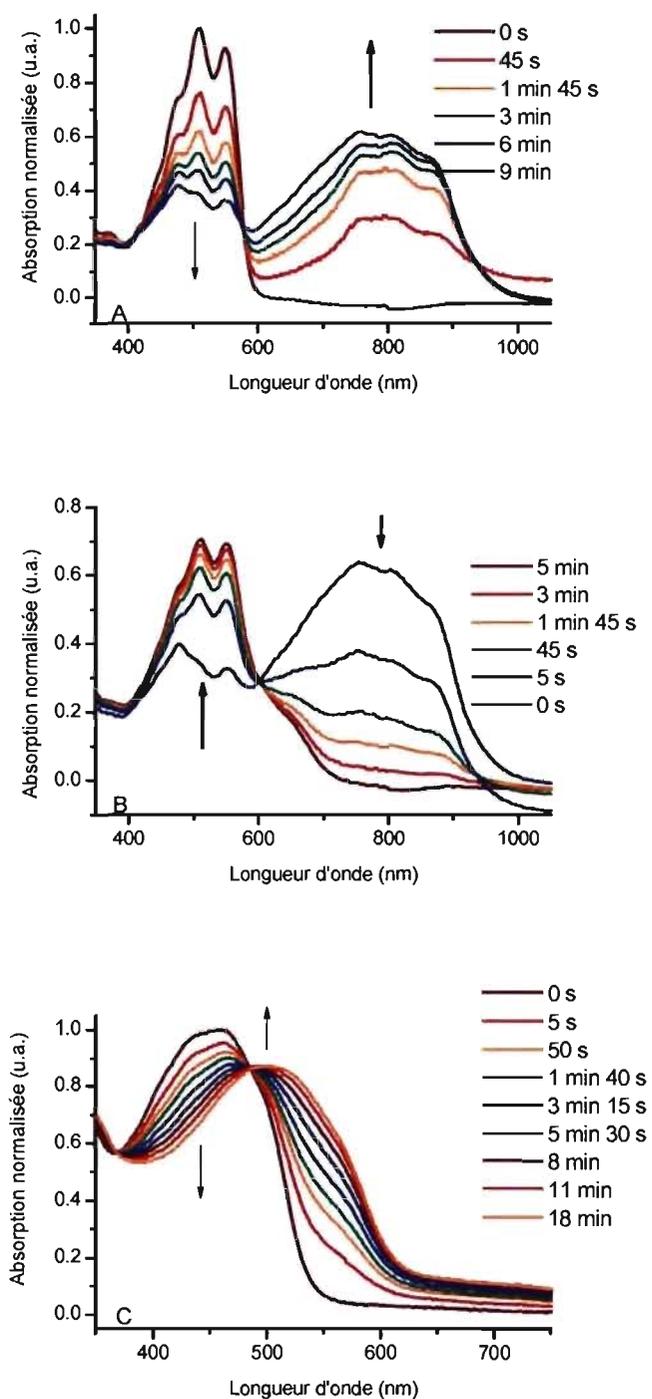


Figure 39 : Spectres d'absorption électrochimique en fonction du temps mesuré dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM : (A) de 35 après application d'un potentiel de +800 mV ; (B) de 35 après application d'un potentiel de -100 mV ; (C) de 34 après application d'un potentiel de +1200 mV.

Dans les deux cas, la présence d'un point isobestique unique (à 485 nm pour **34** et à 579 nm pour **35**, Tableau 13) confirme que seules deux espèces sont présentes et participent au transfert d'électrons : le composé neutre et sa forme radicale cation. Cela confirme, de plus, que les deux espèces spectroscopiques détectées dérivent mutuellement l'une de l'autre.

Le changement de couleur observé suppose une modification de la structure du radical cation par rapport au composé neutre. Le fait que ce déplacement soit bathochrome montre que ce radical cation est davantage conjugué. Ainsi l'oxydation de **34** et **35** conduit à la formation d'une charge délocalisée induisant un plus grand degré de conjugaison. Ce changement de résonance, impliquant des niveaux d'énergie plus faibles, peut se quantifier en mesurant la différence entre la longueur d'onde du composé à l'état neutre et celle du radical cation. Comme indiqué dans le Tableau 13, ce changement est compris entre 0,25 et 0,90 eV, la valeur étant plus grande pour les composés **35** et **27**. Ceci n'a rien de singulier étant donné que leur radical cation n'engendre pas de polymérisation contrairement aux autres composés oxydés car les positions α et β sont aussi substituées.

Tableau 13 : Données électro-chromiques des différents azométhines étudiés dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le DCM.

Composé	E_{pa}^1 (V)	λ_{Abs} (nm)	$\lambda_{Abs R^{+}}$ (nm)	Point isobestique (nm)	Δ énergétique ^a (eV)	
Dimère	20	0,90	400	487	442	0,55
	31	0,85	411	529	452	0,70
	32	1,50	392	décomposition	–	–
Trimère	21	1,30	440	–	500	–
	33	1,50	478	décomposition	–	–
	34	1,20	458	501	485	0,25
	35	0,75	508/548	754/806	579 / 600	0,80 / 0,75
	36	1,10	472	541	506	
	27	0,80	504	792	571 / 600	0,90

+^a Différence énergétique entre R et R⁺

4.2 Electrochromisme dans un dispositif solide

Des résultats aussi intéressants en électrochromisme en solution nous poussent à faire de plus amples recherches sur l'électrochromisme avec un dispositif solide. Malheureusement, les mécanismes et les montages mis en jeu à l'état solide sont bien différents de ceux à l'état en solution et nécessite l'utilisation d'appareils et de montages dont l'accessibilité nous est limitée. En effet, pour un dispositif solide, il faut recouvrir la couche de composé préalablement déposé par tournette par une couche d'or. Cette dernière étape nécessite d'utilisation d'un évaporateur de type e-beam par exemple, appareil disponible uniquement dans d'autres laboratoires. Une fois le 'montage-sandwich' obtenu, il faut réaliser de bons contacts. En effet, l'utilisation d'une colle d'argent, une soudure à l'étain ou en l'indium (dont le point de fusion est plus faible) pour 'solder' le fil relié au générateur ne sont pas des solutions qui ont été retenues car la couche d'or déposée n'est pas suffisamment épaisse. Un faux-contact est alors créé entre l'or et l'ITO, à travers la couche de composé, empêchant ainsi toute étude.

L'autre solution envisagée a été d'utiliser des plaques de verres recouvertes d'ITO selon un patron particulier comme représenté sur le Schéma 60. L'avantage de ce dernier est qu'il permet d'assurer des contacts entre l'or et l'ITO sans provoquer de court-circuit.

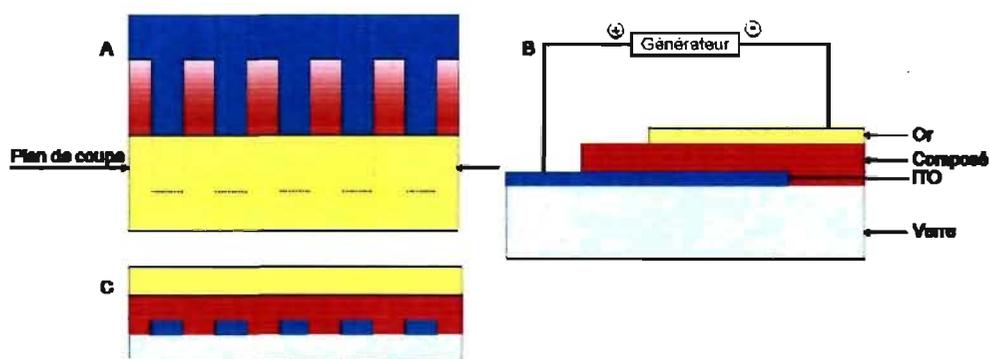


Schéma 60 : A : vue de dessus du montage, B : vue de face, C : plan de coupe.

Grâce à l'aide du groupe de Richard Martel et de Jean-François Masson, il nous a été possible de réaliser ce montage. Malheureusement, la seule réponse obtenue à l'application d'un potentiel fut une réponse linéaire caractéristique d'une

résistance de quelques kilo-ohms sans changement de couleur (mais avec une influence de la distance entre les deux contacts). Un court-circuit a donc été créé.

En réalisant une image AFM (Figure 40) de la surface du composé déposé à la tournette non recouverte par l'or, une rugosité très importante d'environ 80 nm a été mesurée. Celle-ci est bien plus importante que la rugosité initiale de la surface de verre qui se situe entre 1 et 2 nm.

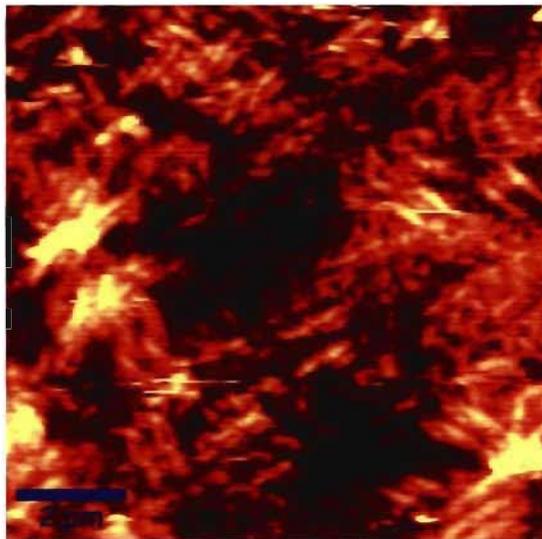


Figure 40 : Image topographique AFM de la surface du composé 27 déposé à la tournette sur une plaque en verre.

Comme l'image de phase semble montrer que la surface est recouverte entièrement, une si grande rugosité peut être le résultat d'une couche très épaisse. Ce résultat vient cependant contredire la mesure de résistance faite précédemment. En effet, étant donné que les mesures spectroscopiques et électrochimiques ont montré que le composé était semi-conducteur à l'état non dopé, il devrait se comporter comme un isolant. Aucun courant ne devrait donc être mesuré et la résistance devrait être nettement supérieure à quelques kilo-ohms.

5 - *Structure Cristalline*

La résolution de la structure cristalline par RX permet, contrairement à la RMN ^1H , de déterminer quel isomère est formé. Comme pour les autres composés

étudiés dans cette thèse ainsi qu'au sein du laboratoire,^{118,122} c'est l'isomère de configuration *E*, le plus stable thermodynamiquement, qui est obtenu.

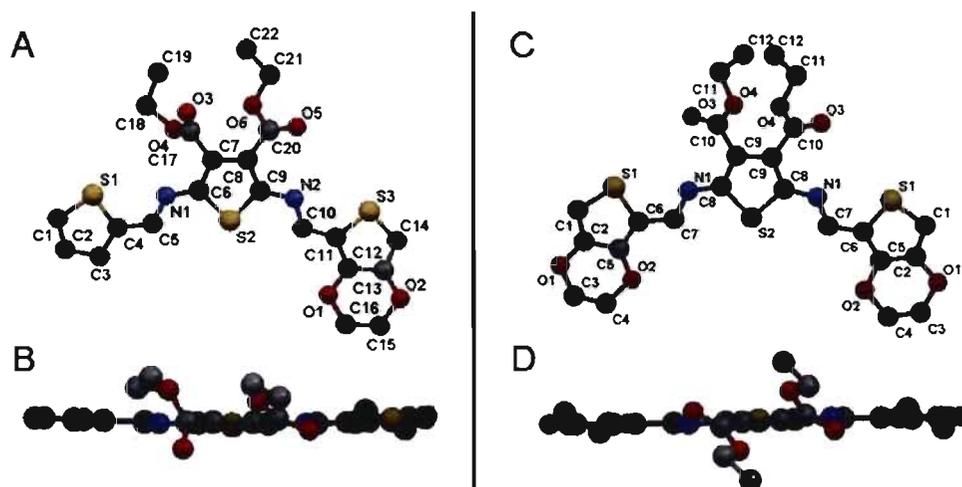


Figure 41 : Structures cristallines montrant le schéma numéroté de **34** (A) et de **36** (C), vu suivant l'axe parallèle au centre des noyaux thiophène de **34** (B) et de **36** (D). Le côté A de la molécule **34** se trouve à gauche et le côté B à droite.

De plus, comme indiqué sur la Figure 41 correspondant à la résolution des structures de **34** et **36**, les soufres sont antiparallèles ce qui assure une structure coplanaire et donc un plus grand degré de conjugaison confirmant ainsi les résultats spectroscopiques. L'angle entre les plans décrits par les thiophènes est très faible ce qui assure une extrême coplanarité à la molécule contrairement aux autres exemples de la littérature.^{144,145}

Les molécules s'agencent de façon ordonnée pour former un réseau compact et structuré (Figure 42). S'il n'est pas possible de parler d'empilement π puisque les noyaux thiophènes ne sont pas superposés les uns sur les autres, il semble tout de même que la cohésion de cet empilement soit assurée par la superposition du squelette aromatique d'une molécule à celui d'une autre molécule grâce à la délocalisation du nuage électronique sur l'ensemble du composé. Il semble donc exister une certaine forme d'interaction qui, sans être la force motrice de la cristallisation (comme peut l'être un empilement π ou des liaisons hydrogène), assure l'agrégation ordonnée du système.

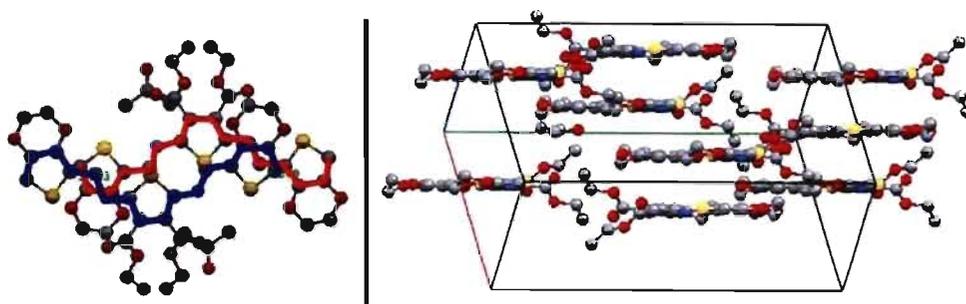


Figure 42 : Structure cristalline de **36** montrant l'empilement cristallin ; vue de dessus à gauche, vue de côté à droite. Les lignes bleues et rouges indiquent le squelette de la molécule.

De plus, une distance d'environ 4 Å sépare les différents plans contenant les molécules ; cette distance est du même ordre de grandeur que pour un empilement π . Cet empilement compact assuré par la conjugaison de la molécule peut donc être comparé à un empilement π et est observé aussi bien pour **34** que pour **36**.

Un réseau linéaire très ordonné est formé grâce aux liaisons hydrogène entre O1 et C1 créant un arrangement polymère supramoléculaire (Figure 43). Les molécules qui participent à la formation de ce réseau linéaire, adoptent un arrangement antiparallèle les unes vis-à-vis des autres et sont séparées de 3.514 (3) Å.

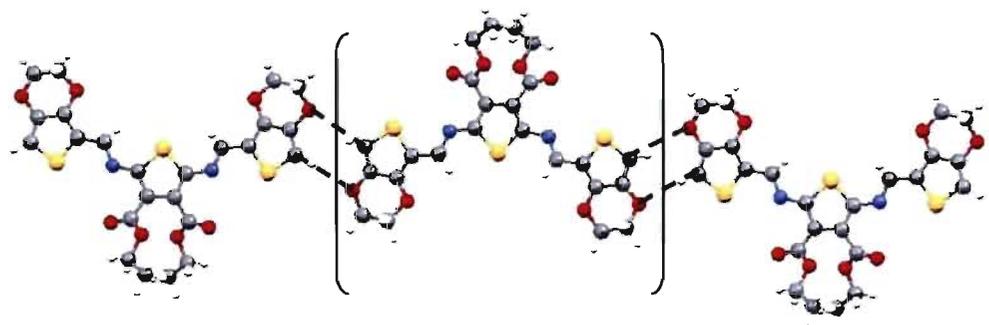


Figure 43 : Représentation du polymère supramoléculaire découlant de l'organisation cristalline de **36** grâce au réseau linéaire établi entre O1 et C1.

L'introduction du groupement dioxyéthylène n'induit pas de changement au niveau des distances des liaisons qui restent toutes du même ordre de grandeur

par rapport aux autres dérivés azométhines. Néanmoins, ce groupement semble favoriser la planéité de la molécule puisque l'angle des plans entre les thiophènes diminue avec l'addition de chaque groupement dioxyéthylène (Tableau 14). Les molécules contenant des groupements EDOT sont donc plus coplanaires, plus alignées et plus ordonnées que les autres thiophènes azométhines ne contenant pas de groupement dioxyéthylène, favorisant ainsi une meilleure conduction. De plus, la molécule **36** est complètement symétrique.

Tableau 14 : Données cristallographiques sélectionnées pour **21**, **34**, **27** et **36**.

	21		34		27		36
	Côté A ^a	Côté B ^a	Côté A ^a	Côté B ^a	Côté A ^a	Côté B ^a	
Angle du plan (°)	8,81 (4)	25,35 (7)	2,6 (3)	5,7 (3)	1,50 (2)	6,18 (5)	2,0 (2)
-CH=N- (Å)	1,268 (4)	1,279 (4)	1,280 (6)	1,300 (6)	1,292 (7)	1,284 (7)	1,287 (2)
=N-Aryl- (Å)	1,374 (4)	1,393 (4)	1,385 (7)	1,373 (6)	1,368 (7)	1,380 (7)	1,378 (2)
-CH-Aryl- (Å)	1,444 (4)	1,438 (4)	1,436 (7)	1,413 (7)	1,436 (7)	1,442 (7)	1,430 (2)

^a voir Figure 13, Figure 32 et Figure 41 pour l'explication

L'ensemble de ces propriétés font de **36** et de ses dérivés, des composés ayant un fort potentiel d'application comme matériau semi-conducteur.

6 - Conclusion

En conclusion, une série de nouveaux azométhines à base d'EDOT a été synthétisée facilement avec des rendements bons à très bons. La cristallographie confirme les données RMN et indique que seul l'isomère géométrique *E* est formé assurant la linéarité et la coplanarité de la molécule.

Les résultats spectroscopiques indiquent qu'il est possible de façonner précisément les propriétés spectroscopiques et électrochimiques de ces composés dont l'énergie de la bande interdite reste faible. Les études électrochimiques ont aussi montré que ces composés étaient des transporteurs d'électrons et de trous et qu'il était possible de les électro-polymériser.

Les études sur l'électrochromisme en solution des composés apportent une preuve supplémentaire quant à la possibilité de les doper ; le changement de couleur observé est réversible seulement si le radical cation formé est stable.

Un effort supplémentaire devrait cependant être apporté à l'électrochromisme dans un dispositif solide. Tout d'abord, il serait intéressant d'étudier l'épaisseur du composé déposé par tournette (par masque, par exemple¹⁴⁶) ainsi que sa rugosité et de faire une droite d'étalonnage de l'épaisseur en fonction de la vitesse de la tournette et de la concentration. Ensuite, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, il faudrait :

- Avoir, à nouveau, accès à des plaques spéciales d'ITO où celui-ci est déposé en bandes, en alternance avec le verre simple. De telles plaques permettent de ne pas mettre l'or en contact avec l'ITO lorsque la pointe pour faire la mesure de conduction (ou d'électrochromisme) est posée.
- Avoir accès à un évaporateur d'or et s'assurer que la couche déposée n'est jamais en contact avec l'ITO afin de ne pas provoquer de court-circuit.
- Finalement, penser à un montage où il serait facile d'appliquer un courant sur la couche d'or tout en regardant de l'autre côté (transparent) ; le tout devant rentrer dans un cube de moins de 10 cm³ afin de pouvoir suivre cette expérience avec le spectromètre UV-vis en utilisant un accessoire permettant de faire les mesures par réfraction.

**Chapitre V : Première synthèse de polythiophènes
azométhines : étude & caractérisation, résultats
préliminaires**

Dans les précédents chapitres nous avons vu qu'il était possible de synthétiser des oligoazométhines à partir d'unités thiophène uniquement. De plus, leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques en font des composés fonctionnels avec des propriétés compatibles pour la fabrication de dispositifs lumineux. D'un autre côté, les polymères sont connus pour avoir de meilleures propriétés mécaniques que les molécules de plus petite taille, tout en conservant des propriétés électroniques voisines de celles de leurs homologues oligomères. L'idée est donc de développer une synthèse permettant l'obtention de polythiophènes azométhines. Pour cela, la synthèse par catalyse acide développée sur les oligomères sera appliquée aux polymères. Cette voie est préférée à l'utilisation du $TiCl_4$ car il conduit à la formation de produits insolubles rendant la purification difficile, en plus d'être moins écologique. Dans ce chapitre, nous allons donc présenter la préparation et les résultats préliminaires de la caractérisation photo-physique et électrochimique de ces polyazométhines.

1 - **Synthèse & influence de la masse molaire**

Le DAT (**9**) est un monomère idéal pour la synthèse de nouveaux polyazométhines conjugués car en plus de posséder un faible potentiel d'oxydation, il est très stable et peut facilement être synthétisé à grande échelle comme mentionné au chapitre I. Ainsi, la synthèse des nouveaux polyazométhines (**37** et **38**) se fait simplement en chauffant en quantité stoechiométrique le DAT avec le dialdéhyde correspondant sous pression réduite en présence d'une quantité catalytique de TFA et en l'absence de solvant* (Schéma 61). Ceci conduit à la formation d'un polymère bleu qui est purifié par une simple extraction au soxhlet avec de l'acétone afin d'éliminer les oligomères résiduels.

Si **37** est insoluble dans les solvants usuels, **38** se solubilise très bien dans les solvants organiques standards tels que le THF ou le toluène grâce à la présence

* Comme le polymère a aussi été synthétisé en solution, afin de distinguer les deux types de synthèse, une lettre a été ajoutée à la numérotation du polymère : a signifie que la synthèse a été faite en masse et b en solution. **38** réfère donc à la structure du polymère uniquement.

THF, il est trop hygroscopique. Solubilisant à la fois le polymère et l'eau, il empêche le déplacement de l'équilibre vers la formation des produits.

Afin de pouvoir réaliser la synthèse du polymère en solution, il faut donc trouver un solvant qui, d'une part, solubilise le polymère afin de permettre la croissance de la chaîne et qui, d'autre part, forme un mélange bi-phasique avec l'eau. De cette manière, l'eau formée lors de la formation de la liaison azométhine sera rejetée de la sphère de solvation du polymère facilitant ainsi sa synthèse. Le choix du chloroforme semble alors idéal car son faible point d'ébullition facilite la purification. Afin de pouvoir chauffer la solution à 100°C (Schéma 62) et ainsi fournir suffisamment d'énergie au système pour atteindre un taux de conversion suffisamment élevé, la réaction est faite dans un tube de pression avec 25% de TFA. Afin d'arrêter complètement la réaction, une fois le milieu réactionnel refroidi, de l'acétone est ajoutée ce qui provoque la précipitation du polymère qui est ensuite filtré et lavé à l'acétone. Aucun traitement de post-polymérisation n'est nécessaire car le seul sous-produit formé (l'eau) est miscible avec l'acétone. Ceci est contraire aux polythiophènes conventionnels dont la synthèse par couplage assistée par des métaux de transition nécessite de lourds traitements afin de s'assurer qu'aucun résidu métallique, ni de sel ne reste prisonnier du réseau formé par le polymère.

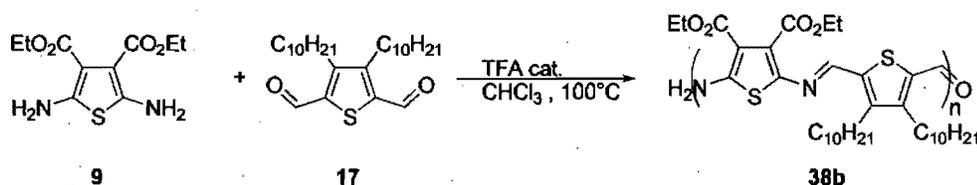


Schéma 62 : Synthèse du polyazothiophène dans le CHCl_3 .

La solubilité du polymère 38 dans le THF a permis de déterminer sa masse molaire. Les premiers essais, malheureusement infructueux, ont été réalisés en utilisant la diffusion de la lumière. Cette technique permet l'obtention de résultats absolus. Cependant, puisque les polythiophènes azométhines absorbent (*vide infra*) à la longueur d'onde du laser (590 nm), l'utilisation de cette méthode pour déterminer la masse molaire du composé est impossible. Pour la même raison, aucune étude sur la morphologie du polymère par diffusion de la lumière

dynamique n'a pu être réalisée. De plus, puisque le polythiophène azométhine n'a jamais été synthétisé et, étant donné les conditions relatives à l'utilisation de la GPC (précisé dans le chapitre sur les techniques de caractérisation), la masse molaire du polymère ne peut être déterminée que de façon relative car aucun étalon polyazométhine n'est disponible. Le polystyrène a été choisi comme référence car il représente probablement l'étalon dont la conformation en solution se rapproche le plus de celle de notre polymère. En effet, ce sont deux macromolécules relativement rigides comparativement à d'autres étalons couramment utilisés en GPC tels que le polyméthacrylate de méthyle ou le polyéthylène glycol.

L'analyse de la masse molaire **38a** par GPC/PS indique que la masse molaire moyenne en poids M_p est de 15 000 g/mol avec un indice de polymolécularité de 1,3. Cette masse molaire est comparable à celle des autres polythiophènes synthétisés par des techniques de couplage conventionnel et nécessitant une purification élaborée après polymérisation. De plus, ces autres composés montrent une faible solubilité. De façon intéressante, la polymolécularité du polymère synthétisé est beaucoup plus faible que celles des autres polyazométhines dont les valeurs se situent entre 1,9 et 3,3.⁶³

Ces résultats nous poussent à étudier l'influence de la durée de réaction et de la concentration du milieu réactionnel sur la masse molaire. Néanmoins, peu de résultats significatifs ont été obtenus. S'il semble qu'une concentration plus élevée permette d'obtenir un polymère de plus grande masse à une même durée de réaction (Figure 44), aucune corrélation entre le temps de réaction et la masse molaire n'a pu être établie. En effet, étant donné que la réaction est une polycondensation catalysée par le TFA, la cinétique devrait correspondre à :

$$M_n \propto C_0 k t + 1 \quad (20)$$

où C_0 est la concentration initiale, k la constante de vitesse et t le temps. Une réaction d'échange entre différentes¹¹⁸ unités du polymère pourrait expliquer ce résultat non conforme à la théorie même si aucune justification de ce comportement n'a pour le moment été rapportée.

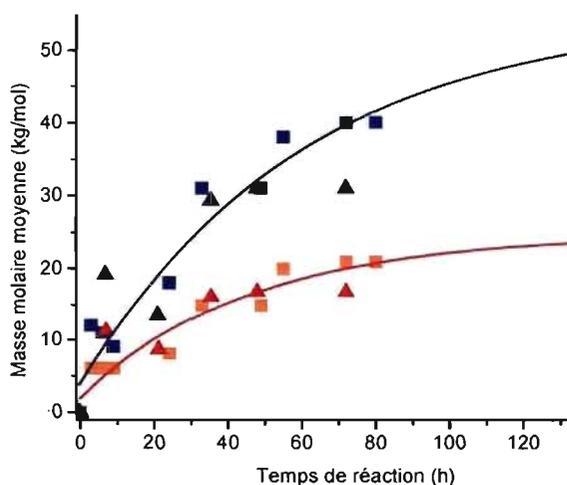


Figure 44 : Cinétique de M_n (rouge) et M_p (bleu) à 80 mg/mL (▲) et 100 mg/mL (■) de **38b**.

Des polymères de différentes masses molaires moyennes en nombre, allant de 6 000 à plus de 20 000 g/mol ont tout de même été obtenus ce qui permet d'étudier l'influence de la masse molaire sur les propriétés spectroscopiques.

Même s'il est certain que la formation de la liaison imine est réversible, aucun produit de décomposition n'a été observé dans des conditions qui mèneraient normalement à l'hydrolyse du produit. La stabilité de la liaison azométhine est aussi démontrée par le fait que des réducteurs courants tels que NaCH_3CN ou bien NaBH_4 sont incapables de réduire la liaison.

2 - **Résultat spectroscopique**

Pendant la synthèse de **38**, une série de changements de couleur passant de l'orange au rouge en allant jusqu'au bleu a été observée. Ces déplacements bathochromes indiquent une augmentation du degré de conjugaison pendant la polymérisation. La formation de couleur dans la région du visible correspond à un abaissement de la transition électronique $\pi-\pi^*$ ainsi qu'à une stabilisation des niveaux d'énergie due à la formation de la liaison imine.

Avant de commencer l'analyse spectroscopique, de la triéthylamine a été ajoutée à l'échantillon afin de s'assurer que l'intense couleur bleue observée était

bien due à la forme neutre du polymère et non à sa forme dopée. L'étude spectroscopique du polymère montre une augmentation du degré de conjugaison puisqu'un déplacement bathochrome d'environ 90 nm est observé en absorbance par rapport au pentamère **29** (Figure 45). Cela prouve une diminution du niveau d'énergie et donc une stabilisation de la HOMO.

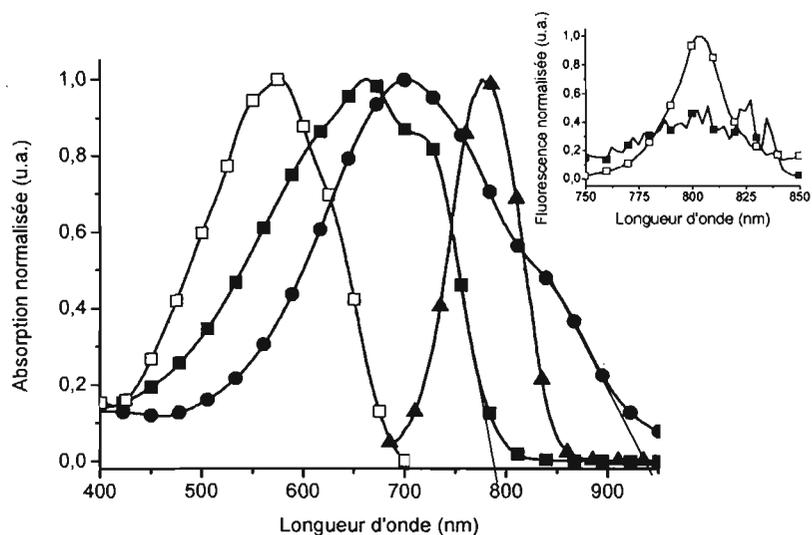


Figure 45 : Absorbance de **29** (□) dans le DCM, de **38a** (■) dans le toluène, de **38a** dopé avec MeSO₄H (●) dans le toluène et fluorescence de **38a** (▲) dans le toluène. En encart : fluorescence dans le MeTHF de **38a** à 77K (□) vs TA (■) multiplié 40 fois.

L'effet direct de l'augmentation de la délocalisation des charges sur les propriétés spectroscopiques est un rétrécissement de l'énergie de la bande interdite entre la HOMO et la LUMO. Celle-ci chute de 0,2 eV par rapport à **29** et devient ainsi égale à 1,7 eV si elle est déterminée d'après l'intersection entre l'absorbance et la fluorescence normalisée et à 1,6 eV si elle est déterminée avec le début de l'absorbance (Tableau 16).

Tableau 16 : Mesures spectroscopiques de **38a** dans le toluène et de **29** dans le DCM.

	λ_{Abs} (nm)	λ_{Abs} couche mince (nm)	λ_{fluo} (nm)	Φ_{fluo} (10^{-3})	ΔE (eV)	$E_{\text{g spectro}}$ (eV)
38a	663 (721) ^a	662 ^b (755) ^a	777	< 0,1	1,7	1,6 (1,3) ^a
29	576 (778) ^a	602 (742) ^a	765	0.6	1.9	1.8 (1,3) ^a

^a correspond à la valeur après dopage à l'acide méthyle sulfonique. ^b le THF a été utilisé pour réaliser le dépôt sous forme de couche mince.

L'énergie de la bande interdite de même que les propriétés d'absorption peuvent être encore abaissées grâce à un dopage acide afin de donner aux polyazométhines des propriétés semblables aux semi-conducteurs. L'acide méthylsulfonique peut être utilisé comme dopant p car il protone les azotes de la liaison imine ce qui conduit à une délocalisation de la charge sur l'hétéroatome. Ceci se traduit de façon spectroscopique par un décalage bathochrome du spectre d'absorption de 40 nm, à la fois en solution et en couche mince (Tableau 16). Ce remarquable changement de couleur prouve une augmentation de la délocalisation de même qu'une stabilisation supplémentaire de l'énergie de la bande interdite atteignant une valeur d'environ 1,3 eV. Il est intéressant de remarquer que le polymère peut subir plusieurs cycles de dopage-dédopage par additions successives d'acide méthylsulfonique et de triéthylamine sans qu'une décomposition n'apparaisse. Ceci illustre une nouvelle fois la robustesse de la liaison azométhine à l'hydrolyse lorsque celle-ci est conjuguée. La stabilité de **38** est aussi mise en évidence par le fait que celui-ci ne subisse pas de photo-décomposition ou de photo-isomérisation même après une intense irradiation à 300 ou 355 nm.

L'étude de l'absorbance en fonction de la masse molaire montre un léger déplacement bathochrome avec l'augmentation de la masse molaire même si l'entrée 5 est aberrante (Tableau 17).

Tableau 17 : Etude de l'absorbance en fonction de la masse molaire du polymère **38b**.

	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	I_p	$\lambda_{Abs\ CHCl_3}$ (nm)	$E_g\ spectro$ (eV)
1	8 600	13 500	1,6	621	1,60
2	11 200	19 200	1,7	624	1,59
3	16 200	29 300	1,8	655	1,58
4	16 900	31 000	1,8	662	1,56
5	22 900	51 100	2,2	627	1,59

En effet, l'absorbance devrait être une fonction croissante de la masse molaire car plus la chaîne de polymère est longue, plus le degré de conjugaison est important. Cette valeur ne peut cependant croître indéfiniment atteignant un plateau correspondant à la conjugaison maximale. En effet, comme expliqué dans le chapitre sur les techniques de caractérisation, la conjugaison ne s'étend pas sur la totalité du polymère mais est limitée à un certain nombre d'unités. Arrivée à un certain seuil, la masse molaire ne doit donc plus influencer les propriétés spectroscopiques. Le manque de données en fonction de la masse molaire ne permet cependant pas de déterminer le seuil de ce plateau. Il est tout de même possible de noter que la valeur obtenue est supérieure à celle prédite à partir des mesures spectroscopiques des oligomères du chapitre III pour extrapoler l'absorbance du polymère correspondant. Cela signifie que le système est très conjugué et que le polymère **38** est donc linéaire et coplanaire. Ces polymères adoptent donc probablement une configuration bâtonnet en solution.

Les mesures à 77K montrent que **38** dissipe l'énergie de son état excité d'une façon différente par rapport aux oligomères correspondants (nous avons montré qu'ils dissipaient préférentiellement leur énergie de façon non radiative par conversion interne). En effet, étant donné que le rendement quantique à température ambiante est très faible (Tableau 16), on s'attend à ce que la valeur à 77K soit 4000 fois supérieure puisqu'à cette température, tous les modes de désactivation de l'état excité par rotation de la liaison sont supprimés. Cependant, l'augmentation mesurée n'est que 40 fois supérieure (encart Figure 45). La

désactivation de l'état excité précède donc probablement par désactivation intramoléculaire. Il a été démontré au chapitre III que la grande conjugaison des composés **27** à **29** diminue le niveau de l'état singulet excité et favorise la CIS pour former préférentiellement l'état triplet qui est ensuite désactivé par des moyens non-radiatifs. A partir de là, il est possible de conclure que le même principe d'auto-désactivation par la liaison azométhine est probablement présent pour le polymère.

Puisque **38** se solubilise facilement dans des solvants volatils, des couches minces ont facilement été déposées par tournette sur des surfaces de verre. Les propriétés spectroscopiques du polymère sous forme de couche mince sont quasiment identiques à celles mesurées en solution dans le toluène ou le MeTHF. Un décalage hypsochrome de 40 nm dans le THF est tout de même observé, résultant des effets de polarisation du solvant. Étant donné qu'usuellement un grand décalage bathochrome (> 50 nm) est mesuré pour les films fins à cause de l'augmentation de la coplanarité induite par l'empilement entre chaînes lors de la mise en forme,¹⁴⁷ on peut conclure que le polymère adopte, de façon inhérente, un grand degré de coplanarité en solution. Ceci est en accord avec les études faites sur les oligothiophènes tel que **27** dont la résolution de la structure cristalline montre une grande coplanarité.

3 - **Électrochimie**

Les mesures de voltampérométrie cyclique en solution dans le THF du composé **38** montrent un pic d'oxydation quasi-réversible à 0,55 V, indépendant de la masse molaire. Ce potentiel d'oxydation est plus faible de 0,3 V par rapport au pentamère **29** grâce au fort degré de conjugaison du polymère (Tableau 18). Le comportement quasi-réversible du processus d'oxydation (Figure 46) diffère des précédents exemples d'azométhines dont l'oxydation est irréversible et ce, quelque soient les conditions expérimentales.^{129,131,132} Ce comportement est en accord avec les résultats précédemment exposés étant donné qu'il a été montré au chapitre IV

que le processus anodique des composés possédant des positions α et β substitués est réversible. Étant donné que les précédentes études ont été réalisées sur les azométhines impliquant seulement des unités aryles homologues, les potentiels d'oxydation observés étaient plus élevés^{62,69,120,129,131,134,135} que celui mesuré pour 5.

En plus de présenter un processus d'oxydation indiquant que le polythiophène azométhine est un bon transporteur de trous, 38 démontre aussi la capacité d'être réduit et ce, à des potentiels relativement faibles. En l'absence d'un donneur de protons, la réduction électrochimique des azométhines peut se présenter sous la forme de deux étapes réversibles successives à un électron correspondant à la réduction de la liaison imine.¹³⁵ En présence de donneurs de protons ou bien de solvants hygroscopiques, la réduction électrochimique devient irréversible, conduisant à la formation des mêmes produits que ceux obtenus par des réactifs chimiques standards tels que NaBH_4 . Ainsi, puisque la réduction de la liaison imine n'a pas lieu avec les agents réducteurs standards, le processus cathodique observé à $-0,70$ V est attribué à la formation du radical anion (Figure 48). Ceci est en accord avec les résultats des précédents chapitres où nous avons montré à l'aide de l'ajout de ferrocène et par la détermination du nombre d'électrons grâce à l'équation de Randles-Sevcik que le processus cathodique correspond à la formation du radical anion.

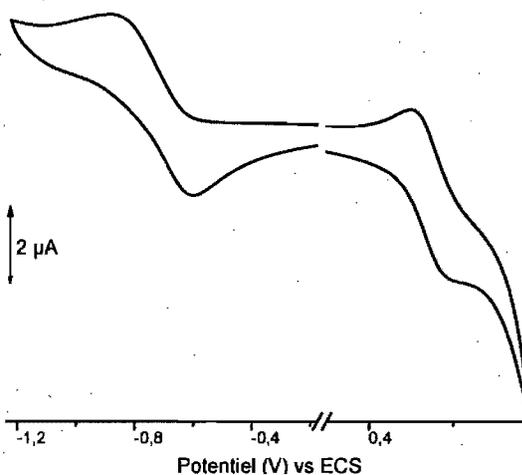


Figure 46 : Voltampérogramme mesuré dans une solution de TBA PF_6 à 0,1 M dans le THF de 38 à 100 mV/s.

Ce dernier point corrobore le fait que la liaison imine est robuste alors que la réduction électrochimique du noyau thiophène confirme que les polyazométhines sont aussi des transporteurs d'électrons. Ceci diffère du comportement observé sur les thiophènes qui n'exhibent pas de formation de radicaux anions à des potentiels standards.¹³¹ Cela étant dit, **38** peut endurer plusieurs cycles d'oxydation et de réduction sans changement significatif du voltampérogramme, prouvant une fois encore sa stabilité électrochimique.

Tableau 18 : Données électrochimiques mesurées dans une solution de TBA PF₆ à 0,1 M dans le THF pour **38** et le DCM pour **29**, à une vitesse de 100 mV/s.

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
38	0,55	-0,74	-4,8	-3,8	1,0
29	0,85	-0,80	-5,2	-3,6	1,7

Les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO du polymère peuvent être déterminés à partir du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique d'après les équations détaillées au chapitre sur les techniques de caractérisation. Ces valeurs sont nécessaires pour évaluer la capacité de **38** à être utilisé dans des applications telles que des dispositifs luminescents. Il a été déterminé que le niveau de la HOMO du polymère **38** est de -4,8 eV et celui de la LUMO de -3,8 eV (Tableau 18). Ces valeurs sont comparables aux potentiels de travail des électrodes utilisées dans la fabrication d'appareils émettant de la lumière. A partir de là, il est possible de calculer que la valeur de l'énergie de la bande interdite est de 1,0 eV.

En plus d'être en accord avec les données spectroscopiques, cette valeur de la bande interdite est beaucoup plus faible que celle obtenue pour les polythiophènes ou les polyazométhines conventionnels. Ceci se révèle être un avantage supplémentaire pour injecter des électrons depuis la cathode. En effet, même si le niveau énergétique calculé pour la HOMO est compatible avec une anode standard en ITO, puisque l'énergie de la bande interdite est faible, le niveau

de la LUMO est abaissé par rapport à celui des polymères conventionnels. Cela rend le niveau de la LUMO comparable à celui de la plupart des cathodes utilisées comme celles en calcium (-2,9 eV) ou en magnésium (-3,7 eV).¹⁴⁸ Cette compatibilité énergétique implique un plus faible potentiel de travail pour l'injection d'électrons de la cathode jusqu'à la LUMO de **38**. Des améliorations significatives peuvent ainsi être attendues concernant le procédé d'injection des charges depuis des électrodes standards. Il est alors espéré que la fabrication de l'appareil sera simplifiée et que ses performances en seront améliorées.

4 - Etude TGA

Comme mentionné en introduction, les polymères ont l'avantage de posséder de bonnes propriétés mécaniques et en particulier une forte résistance à la décomposition avec l'augmentation de la température. Afin de confirmer ces propriétés, une étude thermogravimétrique a été réalisée sur **38a** et **38b** (Figure 47). L'analyse ne montre aucune influence de la masse molaire mais établit que la composition du composé change en fonction de la synthèse employée.

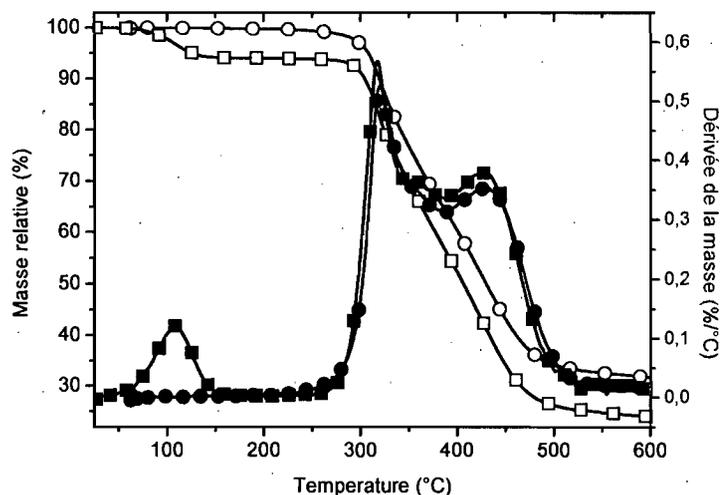


Figure 47 : Analyse thermogravimétrique de **38a** (noir) et **38b** (bleu). Les symboles ouverts correspondent à l'analyse de la masse, ceux fermés à la dérivée.

En effet, celle-ci révèle trois pertes de masse pour **38a** mais seulement deux pour **38b**. La première, à 100°C, correspond à la déshydratation du polymère et n'est présente que pour le polymère synthétisé en masse. La seconde, autour de 300°C, correspond à une perte de masse d'environ 50 % et peut être attribuée à la perte des chaînes alkyles. La dernière, autour de 425°C, correspond à la décomposition du polymère proprement dit. Ainsi, lors de la précipitation du polymère **38b** dans l'acétone, l'eau résultant de la synthèse de la liaison imine passe en solution alors qu'elle reste piégée lors de la synthèse de **38a** par le réseau formé par le polymère et même l'extraction au soxhlet ne permet pas de l'éliminer.

Lors de la synthèse en masse, les chaînes n'ont pas la mobilité nécessaire à une bonne propagation à cause de la très grande viscosité du milieu par rapport à la synthèse en solution. Ceci est probablement la première cause d'une masse molaire plus faible pour **38a** par rapport à **38b**, à un même temps de réaction même si la concentration est beaucoup plus grande pour la synthèse de **38a** que pour celle de **38b**. Cela étant dit, le fait que de l'eau soit encore présente dans le milieu réactionnel en fin de réaction peut aussi expliquer cet écart de masse molaire. En effet, la présence d'eau empêche de déplacer l'équilibre vers la formation du polymère induisant ainsi une plus faible masse molaire.

Dans tous les cas, la stabilité de **38** est mise en évidence par ces mesures et est comparable aux résultats obtenus pour le poly-vinylthiophène.²⁹ Etant donné que la température de décomposition est relativement haute, il est possible d'en déduire que le polymère possède des propriétés thermiques adaptées pour la mise en œuvre industrielle et pour l'utilisation possible du polyazométhine thiophène **38** dans le domaine de l'optoélectronique.¹⁴⁹

5 - **Mesure de la mobilité**

La mesure de la mobilité, c'est-à-dire la capacité de l'électron à se déplacer sous l'influence d'un champ électrique à travers le film de polymère, est un bon moyen de déterminer l'efficacité d'un composé à conduire l'électricité. La fabrication des transistors nécessaires à cette mesure a été effectuée avec l'aide du

groupe de Richard Martel. Les transistors sont constitués d'une gaufre de silicium cristallin servant de grille, recouverte d'une couche d'oxyde de 100 nm. La source et le drain des transistors (Schéma 63) sont obtenus par lithographie et lift-off d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur et d'une couche d'adhésion de 1 nm de Ti. Ces électrodes d'or permettent d'avoir la meilleure interaction avec le polymère **38**. Avant d'effectuer le dépôt et afin de nettoyer la surface des électrodes d'or, les plaques sont exposées à l'ozone pendant 30 min puis plongées dans l'éthanol. Une fois séchée sous un flux d'azote, la plaque est trempée dans une solution de hexaméthylsilazane (HMDS) pendant quelques minutes. Cette étape permet la formation d'une monocouche de HMDS dont le but est de favoriser l'adhésion du polymère sur l'oxyde de silice grâce à l'accumulation des charges électrostatiques sur le HMDS.

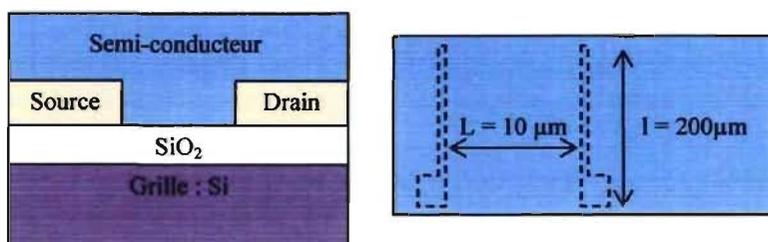


Schéma 63 : Schéma d'un transistor.

Une couche mince de polymère est ensuite déposée sur la surface par tournette à une vitesse de 1500 tr/min pendant 60 s et à une concentration de 20 mg/mL dans le chloroforme. Finalement, les plaques subissent un recuit à 90°C pendant 18h sous un vide poussé afin de désorber toute trace de solvant résiduel.

Les premières mesures ont été réalisées sur du P3HT régio-régulier de masse molaire $M_p = 35\text{-}40$ kg/mol car la mobilité de ce polymère est connue. Elle est comprise entre 10^{-6} et 10^{-1} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en fonction de sa masse molaire et la manière dont il a été déposé sur le substrat.^{49,150,151} De plus, cela nous a permis de valider chaque étape du processus de fabrication.

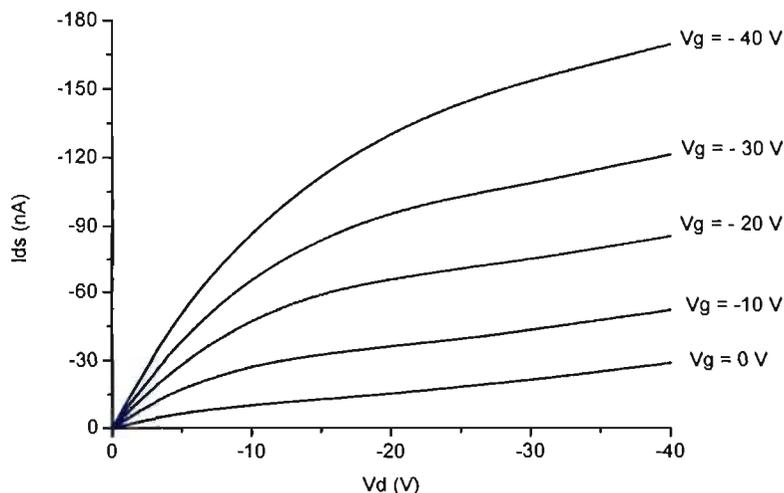


Figure 48 : Courant du drain en fonction de la tension appliquée entre la source et le drain pour du P3HT-RR à différents voltages de grille.

En fonction du voltage appliqué à la grille, différentes courbes, caractéristiques d'un comportement de transistor, sont obtenues (Figure 48). En appliquant la formule suivante :

$$\mu_{linéaire} = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_G} \bigg|_{V_{DS}} \frac{L d}{l \epsilon_p V_{DS}} \quad (15)$$

où l et L sont respectivement la largeur (200 μm) et la longueur (10 μm) du transistor, d l'épaisseur de la couche d'oxyde (100 nm) et $\epsilon_p = 3,45 \cdot 10^{-13} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$ la constante diélectrique de SiO_2 , il est alors possible de déterminer la mobilité du P3HT régio-régulier. Une valeur de $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ est obtenue. Celle-ci est un peu faible par rapport aux résultats reportés ces dernières années dans la littérature⁴⁹ mais peut facilement s'expliquer par le fait que le P3HT s'oxyde à l'air, diminuant ainsi de plusieurs ordres de grandeur sa mobilité. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faudrait effectuer les mesures dans une boîte à gant. Cela n'a pas grand intérêt ici puisque le but premier était de conclure que ce montage est valable pour la détermination de la mobilité d'un composé et que le composé **38** est stable à l'air. A partir de là, il est possible d'affirmer que l'objectif a été atteint.

La même technique a donc été utilisée pour le polymère **38** afin d'obtenir une mesure de la mobilité et de tester sa capacité à conduire le courant.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 49 et montrent que les courants mesurés sont très faibles (environ mille fois plus faibles que ceux mesurés sur le P3HT) et le comportement de la courbe ne correspond pas exactement à celui d'un transistor idéal car une saturation devrait normalement être observée. Il est possible d'en déduire que la mobilité du polymère est très faible ($< 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ce qui n'est pas surprenant étant donné que les polymères conjugués ont généralement une faible mobilité^{152,153} par rapport aux semi-conducteurs inorganiques.

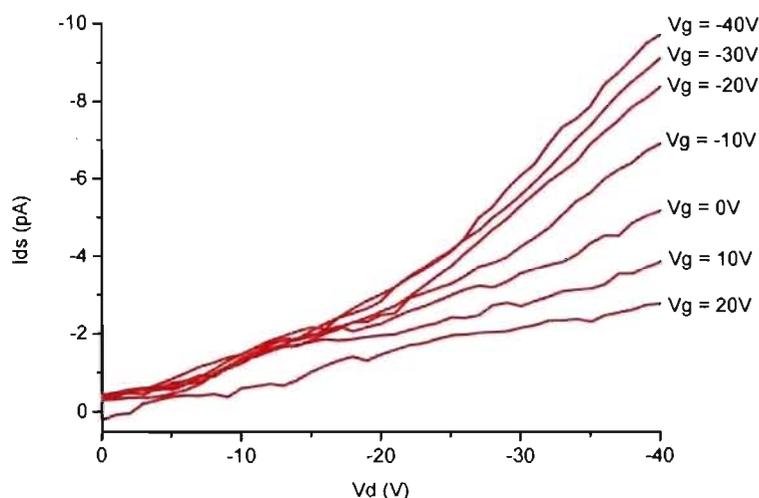


Figure 49 : Courant du drain en fonction de la tension appliquée entre la source et le drain pour le composé **38** à différents voltages de grille.

Pour le composé **38a**, cette mauvaise conduction des charges peut être associée à la présence des chaînes alkyles qui sont connues pour s'orienter de façon parallèle à la chaîne aromatique (Figure 32). Elles forment alors une gaine isolante autour du squelette empêchant les électrons de passer d'une chaîne à l'autre, limitant ainsi la mobilité. Malheureusement, l'insolubilité de **37** empêche de faire des mesures de mobilité sur ce composé. Cependant, cette hypothèse pourrait être étayée par des mesures de diffraction de RX aux très petits angles et par microscopie électronique à transmission.

6 - Conclusion

Ainsi pour la première fois, des polyazométhines constitués uniquement d'unités thiophène ont été synthétisés en solution et en masse. Cette synthèse est facile à mettre en œuvre avec des conditions relativement écologiques et sans contamination externe qui obligerait de lourdes purifications et entraîneraient une non-uniformité des lots de synthèse. Cependant, afin de déplacer encore plus l'équilibre en faveur de la formation des produits et d'obtenir ainsi des polymères de plus hautes masses molaires, il serait intéressant d'utiliser de la verrerie adaptée capable de supporter une pression élevée (Dean-Stark sans robinet).

Ce polymère est non seulement extrêmement stable mais en plus, il ne présente pas les limitations des précédents azométhines¹⁵⁴ à savoir une faible solubilité et une tendance à la décomposition due à des potentiels d'oxydation trop élevés. De plus, il présente l'avantage d'être isoélectronique à ses équivalents carbonés faisant de lui un candidat potentiel pour remplacer les autres matériaux à base de thiophène tel que le poly(vinyl-thiophène) pour lesquels il n'existe que peu d'exemples d'utilisation. Le caractère réversible de l'oxydation qui, de plus, a lieu à des potentiels relativement faibles, associé à la réduction électrochimique confèrent à ce polymère la capacité d'être à la fois un transporteur de trous et d'électrons.

La faible émission intrinsèque, le faible potentiel d'oxydation et la formation réversible du radical cation, tout cela combiné avec la stabilité thermique de ce polymère fait de lui un composé pouvant être utilisé comme couche injectrice de trous pour la fabrication de DEL. Ce polymère, facilement synthétisable, peut finalement conduire à de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans la fabrication de dispositifs luminescents. Ces derniers auraient l'avantage de posséder les propriétés désirées et facilement réalisables contrairement à ses équivalents carbonés.

Pour confirmer définitivement que les polythiophènes azométhines peuvent être utilisés dans l'industrie de l'électronique, il est nécessaire d'obtenir une mesure de la mobilité. Afin que les chaînes alkyles ne gênent pas le transfert des

charges et assurent tout de même une bonne solubilité du matériau, il serait intéressant de refaire cette étude sur un composé possédant des chaînes hexyles ou butyles à la place des chaînes décyles.

Conclusion générale & Perspectives

Les polymères conducteurs ont obtenu beaucoup de succès depuis leur découverte, tant au niveau de la recherche fondamentale que de l'industrie. Cet engouement est dû aux nombreux avantages que cette nouvelle technologie apporte par rapport aux matériaux inorganiques traditionnels. En effet, les polymères conducteurs sont légers, flexibles, consomment peu d'énergie, et leur synthèse, même si elle est parfois contraignante, est relativement peu dispendieuse.

Dans cette thèse est présentée une nouvelle utilisation de la liaison azométhine ayant pour but la synthèse de polymères conjugués. Cette méthode a l'avantage d'améliorer la qualité de la synthèse puisque le seul produit secondaire est l'eau. De plus, la purification est aisée et ce procédé est relativement écologique. Soulignons aussi que, pour la toute première fois, les unités thiophène ont été unies grâce à une liaison de type imine.

Cette étape a été rendue possible grâce à l'amélioration de la synthèse de Gewald qui permet de synthétiser en grande quantité et à des coûts modérés un diaminothiophène stable (le DAT) dans les conditions ambiantes. A partir de cette molécule, toute une librairie de composés devient accessible et, en modifiant la nature des groupements électroniques, il est possible d'adapter leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques. Leur solubilité, en particulier celle du polythiophène azométhine dans des solvants volatils, permet leur caractérisation ainsi que la préparation de films minces. Il est à noter que cette liaison est très stable dans les conditions ambiantes grâce à la conjugaison. Elle est aussi très robuste étant donné qu'il est difficile, voire parfois impossible, de la réduire avec les réducteurs standards.

Pour chaque composé, il a été possible de mesurer l'absorbance et la fluorescence. Ces propriétés caractérisant la transition $\pi-\pi^*$, un décalage bathochrome avec l'augmentation de la taille de la molécule prouve une très bonne conjugaison découlant de la délocalisation des électrons. Ce résultat est confirmé

par les valeurs du coefficient d'absorption qui augmentent aussi avec la conjugaison.

L'étude de la désactivation de leur état excité a montré que les thiophènes azométhines ont une manière particulière de dissiper l'énergie de leur état excité singulet, qui varie en fonction de leur degré de conjugaison. Ainsi, les dimères et la plupart des trimères dissipent principalement leur énergie par CI. Il est alors possible de profiter de cette caractéristique et d'obtenir des rendements quantiques supérieurs à 70% en travaillant à l'état solide ou bien à faible température puisque dans ce cas, les rotations et mouvements des molécules sont restreints. Lorsque la taille de la molécule augmente, et notamment pour le tétramère **28**, le pentamère **29** et le polymère **38**, l'énergie de l'état singulet excité passe à l'état triplet par CIS car la conjugaison diminue le niveau de S_1 favorisant ce transfert. Dans ce cas, aucune émission de lumière n'est observée car le lien imine désactive de façon intramoléculaire l'état excité.

De plus, les énergies des bandes interdites déterminées par spectroscopie correspondent aux valeurs déterminées par voltampérométrie cyclique. Pour chacun des composés étudiés, celle-ci se situe entre 1,5 et 3,0 eV ce qui correspond à un comportement semi-conducteur. Cette énergie peut encore être abaissée par dopage, avec l'acide méthylsulfonique par exemple.

La résolution de la structure cristalline par diffraction des RX montre que les liaisons azométhines génèrent des molécules coplanaires et linéaires grâce à l'agencement antiparallèle des atomes de soufre. Cela présente l'avantage de permettre une très grande délocalisation des électrons et donc une diminution de l'énergie de la bande interdite. Cet avantage, associé à des valeurs d'oxydation voisines de 1 V dues aux groupements esters, conduit à des potentiels de réduction modérés.

Les oxydations et réductions observées correspondent à la formation du radical cation puis du dication dans les potentiels anodiques et à la formation du radical anion dans les potentiels cathodiques. Chaque processus correspond à une

modification du noyau thiophène sans être pour autant capable de déterminer quel noyau subit la transformation. Cela apporte une preuve supplémentaire de la robustesse de la liaison imine et montre que les thiophènes azométhines étudiés peuvent être à la fois des transporteurs de trous et d'électrons.

Pour la première fois, la formation d'un radical cation réversible a été observée sur des composés ayant les positions α et β substituées. Les processus électrochimiques des autres composés étant irréversibles, il devient alors possible de les électro-polymériser. Les résultats électrochimiques et spectroscopiques montrent que les polymères obtenus sont plus conjugués que les monomères initiaux confirmant ainsi un couplage α - α .

Un autre point innovant de ces travaux a été la réalisation de mesures électro-chromiques. Même si les montages réalisés sur couches minces n'ont pas donné les résultats escomptés, un très net changement de couleur en solution a été observé lors de l'application d'un potentiel légèrement supérieur à E_{pa}^1 en particulier sur **27**. Ce changement de couleur est uniquement dû à la formation du radical cation et, pour les composés présentant une oxydation réversible, ce processus est aussi réversible.

Concernant la mobilité des thiophènes azométhines, il est difficile de tirer une conclusion générale à la seule vue des mesures de conductivité réalisées sur le polymère. En effet, il semblerait que les chaînes aliphatiques aidant à la solubilisation soient responsables de la très faible mobilité effective mesurée. Ces dernières formeraient une sorte de confinement autour du squelette aromatique de la molécule, empêchant la conduction de se propager d'une chaîne à l'autre.

Ainsi, l'ensemble des résultats spectroscopiques et électrochimiques montrent que notre méthode de synthèse impliquant une liaison imine convient à la fabrication de matériaux pouvant être utilisés comme DEL ou dans des dispositifs électro-chromiques.

Il serait particulièrement intéressant de poursuivre l'étude sur les thiophènes azométhines par la caractérisation à l'état solide sous forme de couches minces afin de confirmer leur potentialité d'applications dans le domaine de l'électronique organique. Deux voies peuvent être étudiées en parallèle. La première consiste à réaliser un montage sur couches minces mettant en jeu les propriétés électro-chromiques des thiophènes azométhines. La deuxième concerne les mesures de conductivité et de mobilité des composés. Ces deux axes nécessitent l'accès à des techniques et des connaissances spécialisées et qui s'éloignent un peu du domaine de la chimie pour se rapprocher de celui de la physique mais cela n'en demeure pas moins intéressant. En effet, il serait très stimulant et très gratifiant d'aller de la synthèse du composé à son utilisation dans un montage qui permettrait de mettre en évidence ces deux applications.

La première étape consisterait alors à synthétiser de nouveaux aldéhydes, possédant des chaînes alkyles plus courtes afin de ne pas gêner la conduction mais suffisamment longues pour assurer une bonne solubilité du polymère. Une chaîne en C_6 devrait être un bon point de départ.

Un autre axe d'étude qui pourrait être envisagé, consisterait à modifier la structure du monomère diamino de départ (DAT). Afin d'éviter les étapes de protection / déprotection dues à la réactivité des amines et telles que suggérées au chapitre I, il serait possible de s'intéresser aux dimères, par exemple, qui sont beaucoup plus stables grâce à l'effet de la conjugaison. L'autre avantage d'utiliser le dimère réside dans le fait qu'il est possible de le considérer comme un monomère bi-fonctionnel, réglant ainsi les problèmes de stœchiométrie lors de la polymérisation.

Bibliographie

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578-80.
- (2) Shirakawa, H. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 3-8.
- (3) Yamamoto, T.; Abe, M.; Wu, B.; Choi, B. K.; Harada, Y.; Takahashi, Y.; Kawata, K.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5504-5512.
- (4) Huang, J.; Wang, X.; deMello, A. J.; deMello, J. C.; Bradley, D. D. C. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3551-3554.
- (5) Krestinskii, V.; Persiantzeva, N. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1931**, *64B*, 2363-2371.
- (6) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; (Societa generale per l'industria mineraria e chimica): IT530753, **1955**.
- (7) Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. *Atti accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.* **1958**, *25*, 3-12.
- (8) Ziegler, K. GB 831328, **1960**.
- (9) Luttinger, L. B. *Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 1591-1596.
- (10) Ginsburg, E. J.; Gorman, C. B.; Sailor, M. J.; Lewis, N. S.; Grubbs, R. H. *NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences* **1990**, *326*, 537-541.
- (11) Klavetter, F. L.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 7807-7813.
- (12) Pron, A.; Rannou, P. *Progress in Polymer Science* **2001**, *27*, 135-190.
- (13) Edwards, J. H.; Feast, W. J. *Polymer* **1980**, *21*, 595-596.
- (14) Grant, P. M.; Tani, T.; Gill, W. D.; Krounbi, M.; Clarke, T. C. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 869-872.

- (15) Ding, A. L.; Pei, J.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 3082-3086.
- (16) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (17) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- (18) Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G.; (Dow Chemical Co.). US 3,401,152, **1968**, p 4 pp.
- (19) Drury, A.; Maier, S.; R  ther, M.; Blau, W. J. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 485-490.
- (20) Jestin, I.; Frere, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stievenard, D.; Roncali, J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 8150-8158.
- (21) Egbe, D. A. M.; Kietzke, T.; Carbonnier, B.; Muhlbacher, D.; Horhold, H. H.; Neher, D.; Pakula, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8863-8873.
- (22) Thompson, B. C.; Kim, Y. G.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12714-12725.
- (23) Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *Journal of Polymer Science Part A* **1968**, *4*, 1337-1349.
- (24) Fan, Q. L.; Lu, S.; Lai, Y. H.; Hou, X. Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6976-6984.
- (25) McMurry, J. E. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1513-1524.
- (26) Elandaloussi, E. H.; Frere, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 10774-10784.
- (27) Goldoni, F.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4629-4639.
- (28) Hwang, D.-H.; Choi, K.-H.; Do, L.-M.; Chu, H.-Y.; Ahn, T.; Shim, H.-K.; Zyung, T. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 1218-1219.

- (29) Hou, J.; Yang, C.; Qiao, J.; Li, Y. *Synthetic Metals* **2005**, *150*, 297-304.
- (30) Asadi, K.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Bloma, P. W. M.; de Boer, B. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1947-1953.
- (31) Reddinger, J.; Reynolds, J. In *Radical Polymerisation Polyelectrolytes*; Springer, Ed. Berlin / Heidelberg, 1999; Vol. 145, p 57-122.
- (32) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 711-738.
- (33) McCullough, R. D. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93-116.
- (34) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2281-2305.
- (35) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synthetic Metals* **1986**, *15*, 169-174.
- (36) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 70-72.
- (37) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10087-10088.
- (38) Beaupre, S.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8986-8991.
- (39) Li, H.; Sundararaman, A.; Venkatasubbaiah, K.; Jakle, F. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5792-5793.
- (40) Heywang, G.; Jonas, F. *Advanced Materials* **1992**, *4*, 116-118.
- (41) Jonas, F.; Schrader, L. *Synthetic Metals* **1991**, *41*, 831-836.
- (42) Bao, Z. *Nature Materials* **2004**, *3*, 137-138.
- (43) Wang, J. Z.; Zheng, Z. H.; Li, H. W.; Huck, W. T. S.; Sirringhaus, H. *Nature Materials* **2004**, *3*, 171-176.
- (44) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Jonas, F. *Synthetic Metals* **2001**, *118*, 105-109.

- (45) Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 481-494.
- (46) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4533-4542.
- (47) Verilhac, J.-M.; Firon, M.; LeBlevenec, G.; Demadrille, R.; Travers, J.-P.; Pron, A. In *IEEE Industrial Electronics, IECON 2006 - 32nd Annual Conference on 2006*, p 4900.
- (48) Wang, Y.; Zhou, E.; Liu, Y.; Xi, H.; Ye, S.; Wu, W.; Guo, Y.; Di, C. A.; Sun, Y.; Yu, G.; Li, Y. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 3361-3363.
- (49) Chang, J. F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Solling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Siringhaus, H. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772-4776.
- (50) Nicho, M. E.; Hu, H. L.; Lopez-Mata, C.; Escalante, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *82*, 105-118.
- (51) Camurlu, P.; Cirpan, A.; Toppare, L. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 91-97.
- (52) Aubert, P. H.; Argun, A. A.; Cirpan, A.; Tanner, D. B.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2386-2393.
- (53) Schwendeman, I.; Hwang, J.; Welsh, D. M.; Tanner, D. B.; Reynolds, J. R. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 634-637.
- (54) Maynor, M. S.; Nelson, T. L.; O'Sullivan, C.; Lavigne, J. J. *Organic Letters* **2007**, *9*, 3217-3220.
- (55) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 402-428.
- (56) Lavastre, O.; Illitchev, I.; Jegou, G.; Dixneuf, P. H. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5278-5279.
- (57) Leclerc, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2867-2873.
- (58) Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M. G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3147-3156.

- (59) Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Chemistry of Materials* **1991**, *3*, 878-887.
- (60) Kiriy, N.; Bocharova, V.; Kiriy, A.; Stamm, M.; Krebs, F. C.; Adler, H.-J. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4765-4771.
- (61) Skene, W. G.; (Universite de Montreal, Can.). Application: WO **2005**, p 73 pp.
- (62) Thomas, O.; Inganas, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2676-2678.
- (63) Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1958-1966.
- (64) Weingarten, H.; Chupp, J. P.; White, W. A. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 3246-3249.
- (65) White, W. A.; Weingarten, H. *Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 213-214.
- (66) Mandal, B. K.; Takahashi, T.; Maeda, M.; Kumar, S.; Blumstein, A.; Tripathy, S. *Makromolekulare Chemie* **1991**, *192*, 1009-1016.
- (67) Sek, D. *European Polymer Journal* **1984**, *20*, 805-809.
- (68) Sylla, M.; Manaila-Maximean, D.; Albu, A. M.; Delaunay, J. *Polymer* **2000**, *41*, 3507-3511.
- (69) Yang, C.-J.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180-1196.
- (70) Wudl, F.; Zellers, E. T. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 4283-4284.
- (71) Middleton, W. J.; Engelhardt, V. A.; Fisher, B. S. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2822-2829.
- (72) Gewalt, K.; Kleinert, M.; Thiele, B.; Hentschel, M. *Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig)* **1972**, *314*, 303-314.
- (73) Gewalt, K.; Martin, A. *Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig)* **1981**, *323*, 843-846.

- (74) Wudl, F.; Zellers, E. T.; Nalewajek, D. *Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 3211-3215.
- (75) Modelli, A.; Venuti, M.; Scagnolari, F.; Contento, M.; Jones, D. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 219-226.
- (76) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, **1991**.
- (77) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Macanita, A. L.; Elisei, F. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 18683-18695.
- (78) Evans, C. H.; Scaiano, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2694-2701.
- (79) Seixas de Melo, J.; Elisei, F.; Becker, R. S. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 4428-4435.
- (80) Windsor, M. W. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, *2*, 455-458.
- (81) Porter, G. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **1950**, *200*, 284-300.
- (82) Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Baughman, R. H.; Silbey, R. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 3673-3678.
- (83) Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6555-6559.
- (84) Bredas, J. L.; Themans, B.; Andre, J. M. *Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 6137-6148.
- (85) Bredas, J. L. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1986; Vol. 2, p 859-913.
- (86) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 855-879.
- (87) Sotzing, G. A.; Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Synthetic Metals* **1997**, *84*, 199-201.

- (88) Unur, E.; Jung, J.-H.; Mortimer, R. J.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2328-2334.
- (89) Lu, W.; Gao, J. P.; Wang, Z. Y.; Qi, Y.; Sacripante, G. G.; Duff, J. D.; Sundararajan, P. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8880-8885.
- (90) Gallot-Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* **1967**, *5*, 753-759.
- (91) Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Reviews of Modern Physics* **1988**, *60*, 781-850.
- (92) Chandrasekhar, P. *Conducting Polymers : Fundamentals and Applications*; Kluwer Academic Publishers, **1999**.
- (93) Cairns, T. L.; Carboni, R. A.; Caffman, D. D.; Engelhardt, V. A.; Heckert, R. E.; Little, E. L.; McGeer, E. G.; McKusick, B. C.; Middleton, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 2340-2341.
- (94) Sausen, G. N.; Engelhardt, V. A.; Middleton, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2815-2822.
- (95) Bourgeaux, M.; Vomsheid, S.; Skene, W. G. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *E62*, o5529-o5531.
- (96) Bourgeaux, M.; Vomscheid, S.; Skene, W. G. *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 3551-3558.
- (97) Tourillon, G. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1986**; Vol. 1, p 293-350.
- (98) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Antolini, L.; Folli, U.; Goldoni, F.; Iarossi, D.; Schenetti, L.; Bongini, A. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, 1869-1873.
- (99) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Bongini, A.; Antolini, L. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 561-564.
- (100) Zobel, D.; Ruban, G. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *B34*, 1652-1657.
- (101) Skene, W. G.; Dufresne, S.; Trefz, T.; Simard, M. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *E62*, o2382-o2384.

- (102) Skene, W. G.; Dufresne, S. *Organic Letters* **2004**, *6*, 2949-2952.
- (103) Skene, W. G.; Dufresne, S. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *E62*, o1116-o1117.
- (104) Apperloo, J. J.; Martineau, C.; van Hal, P. A.; Roncali, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 21-31.
- (105) Frère, P.; Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J.-L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 7254-7265.
- (106) Ginocchetti, G.; Galiazzo, G.; Mazzucato, U.; Spalletti, A. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, *4*, 547 - 553.
- (107) Facchetti, A.; Yoon, M. H.; Stern, C. L.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13480-13501.
- (108) Wasserberg, D.; Marsal, P.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Beljonne, D. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 4410-4415.
- (109) Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker, Inc.: New York, **1986**; Vol. 1.
- (110) Yang, H.; LeFevre, S. W.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 172116-3.
- (111) Dharma-wardana, M. W. C.; Marek, Z. Z. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2002**, S278.
- (112) Bourgeaux, M.; Guarin, S. A. P.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 972-979.
- (113) Tsang, D.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2007**, *192*, 122-129.
- (114) Skene, W. G.; Perez Guarin, S. A. *Journal of Fluorescence* **2007**, *17*, 540-546.
- (115) Sun, X. B.; Liu, Y. Q.; Chen, S. Y.; Qiu, W. F.; Yu, G.; Ma, Y. Q.; Qi, T.; Zhang, H. J.; Xu, X. J.; Zhu, D. B. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 917-925.

- (116) Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 804-809.
- (117) Henderson, P. T.; Collard, D. M. *Chemistry of Materials* **1996**, *7*, 1879-1889.
- (118) Dufresne, S.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1166-1177.
- (119) Ng, S. C.; Chan, H. S. O.; Wong, P. M. L.; Tan, K. L.; Tanb, B. T. G. *Polymer* **1998**, *39*, 4963-4968.
- (120) Grigoras, M. C., Carmen Otilia; Colotin, Georgiana *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 2262-2266.
- (121) Dufresne, S.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *E62*, o5602-o5604.
- (122) Guarin, S. A. P.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 2631-2643.
- (123) Seixas de Melo, J.; Elisei, F.; Gartner, C.; Aloisi, G. G.; Becker, R. S. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 6907-6911.
- (124) Seixas de Melo, J.; Silva, L. M.; Arnaut, L. G.; Becker, R. S. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 5427-5433.
- (125) Guarin, S. A. P.; Dufresne, S.; Tsang, D.; Sylla, A.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 2801-2811.
- (126) Perez Guarin, S. A.; Skene, W. G. *Materials Letters* **2007**, *61*, 5102-5106.
- (127) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; 3rd ed.; Taylor & Francis Group: New York, **2006**.
- (128) Carmichael, I.; Helman, W. P.; Hug, G. L. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1987**, *16*, 239-260.
- (129) Diaz, F. R.; del Valle, M. A.; Brovelli, F.; Tagle, L. H.; Bernede, J. C. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 1614-1621.

- (130) Zotti, G.; Randi, A.; Destri, S.; Porzio, W.; Schiavon, G. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4550-4557.
- (131) Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Polymers for Advanced Technologies* **2002**, *13*, 765-770.
- (132) Brovelli, F.; Rivas, B. L.; Bernede, J. C. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2005**, *50*, 597-602.
- (133) Caballero, A.; Tárraga, A.; Velasco, M. D.; Molina, P. *Dalton Transactions* **2006**, 1390-1398.
- (134) Catanescu, O.; Grigoras, M.; Colotin, G.; Dobreanu, A.; Hurduc, N.; Simionescu, C. I. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 2213-2216.
- (135) Lund, H.; Hammerich, O. *Organic Electrochemistry*; 4th ed.; Marcel Dekker: New York, **2001**.
- (136) Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D. *Chemical Communications* **1969**, 472-473.
- (137) Kuder, J. E. G., Harry W.; Wychick, Darlene *Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, 875-879.
- (138) Manecke, G.; Wille, W. E.; Kossmehl, G. *Makromolekulare Chemie* **1972**, *160*, 111-126.
- (139) Jiao, G.-S.; Thoresen, L. H.; Burgess, K. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14668-14669.
- (140) Wan, C.-W.; Burghart, A.; Chen, J.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å.; Wolford, M. F.; Kim, T. G.; Topp, M. R.; Hochstrasser, R. M.; Burgess, K. *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 4430-4441.
- (141) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1792-1795.
- (142) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 8882-8892.
- (143) Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Berlin, A. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 1469-1474.

- (144) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 882-889.
- (145) Steckler, T. T.; Abboud, K. A.; Craps, M.; Rinzler, A. G.; Reynolds, J. R. *Chemical Communications* **2007**, 4904-4906.
- (146) Lego, B.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 379-382.
- (147) Zhang, X.; Kohler, M.; Matzger, A. J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6306-6315.
- (148) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 605-625.
- (149) Zou, Y.; Hou, J.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8889-8891.
- (150) Assadi, A.; Svensson, C.; Willander, M.; Inganaes, O. *Applied Physics Letters* **1988**, *53*, 195-197.
- (151) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (152) Jarrett, C. P.; Friend, R. H.; Brown, A. R.; de Leeuw, D. M. *Journal of Applied Physics* **1995**, *77*, 6289-6294.
- (153) Arno, K. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 163-165.
- (154) Huang, C. H.; McClenaghan, N. D.; Kuhn, A.; Hofstraat, J. W.; Bassani, D. M. *Organic Letters* **2005**, *7*, 3409-3412.

Annexe

Table of contents

1 - Experimental Section	xxv
1.1 General Procedure	xxv
1.2 Spectroscopic Measurements	xxv
1.3 Acid Doping	xxvi
1.4 Electrochemical Measurements.....	xxvi
2 - Synthetic procedures	xxvii
3 - ^1H et ^{13}C Spectra.....	xli
4 - Spectroscopy	lxxxiv
5 - Cyclic Voltammetry	lxxxvii
6 - Cristallography	lxxxix

List of Figures

Figure 1 : ^1H spectrum of 9 (400 MHz, Acetone- d_6).	xlii
Figure 2 : ^{13}C spectrum of 9 (100 MHz, Acetone- d_6)	xliii
Figure 3 : ^1H spectrum of 12 (400 MHz, Acetone- d_6).	xliv
Figure 4 : ^{13}C spectrum of 12 (100 MHz, Acetone- d_6).	xlv
Figure 5 : ^1H spectrum of 13 (400 MHz, Acetone- d_6).	xlvi
Figure 6 : ^{13}C spectrum of 13 (100 MHz, Acetone- d_6).	xlvii
Figure 7 : ^1H spectrum of 14 (400 MHz, Acetone- d_6).....	xlviii
Figure 8 : ^{13}C spectrum of 14 (100 MHz, Acetone- d_6).....	xlix
Figure 9 : ^1H spectrum of 17 (400 MHz, CDCl_3).	l
Figure 10 : ^{13}C spectrum of 18 (100 MHz, CDCl_3).....	li
Figure 11 : ^1H spectrum of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (400 MHz, CDCl_3).	lii
Figure 12 : ^{13}C spectrum of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (100 MHz, CDCl_3).	liii
Figure 13 : ^1H spectrum of 18 (400 MHz, CDCl_3).....	liv
Figure 14 : ^{13}C spectrum of 18 (100 MHz, CDCl_3).....	lv
Figure 15 : ^1H spectrum of 19 (400 MHz, CDCl_3).	lvi
Figure 16 : ^{13}C spectrum of 19 (100 MHz, CDCl_3).....	lvii
Figure 17 : ^1H spectrum of 20 (400 MHz, Acetone- d_6).	lviii
Figure 18 : ^{13}C spectrum of 20 (100 MHz, Acetone- d_6).	lix
Figure 19 : ^1H spectrum of 21 (400 MHz, Acetone- d_6).	lx
Figure 20 : ^{13}C spectrum of 21 (100 MHz, Acetone- d_6).	lxi
Figure 21 : ^1H spectrum of 22 (400 MHz, Acetone- d_6).	lxii
Figure 22 : ^{13}C spectrum of 22 (100 MHz, Acetone- d_6).	lxiii
Figure 23 : ^1H spectrum of 26 (400 MHz, Acetone- d_6).	lxiv

Figure 24 : ^{13}C spectrum of 26 (100 MHz, Acetone- d_6).....	lxv
Figure 25: ^1H spectrum of 27 (400 MHz, Acetone- d_6).....	lxvi
Figure 26: ^{13}C spectrum of 27 (100 MHz, Acetone- d_6).....	lxvii
Figure 27: ^1H spectrum of 28 (400 MHz, Acetone- d_6).....	lxviii
Figure 28: ^{13}C spectrum of 28 (100 MHz, Acetone- d_6).....	lxix
Figure 29: ^1H spectrum of 29 (400 MHz, Acetone- d_6).....	lxx
Figure 30: ^{13}C spectrum of 29 (100 MHz, Acetone- d_6).....	lxxi
Figure 31 : ^1H spectrum of 31 (400 MHz, Acetone- d_6).....	lxxii
Figure 32 : ^{13}C spectrum of 31 (100 MHz, Acetone- d_6).....	lxxiii
Figure 33 : ^1H spectrum of 34 (400 MHz, Acetone- d_6).	lxxiv
Figure 34 : ^{13}C spectrum of 34 (100 MHz, Acetone- d_6).	lxxv
Figure 35 : ^1H spectrum of 33 (400 MHz, DMSO).	lxxvi
Figure 36 : ^{13}C spectrum of 33 (100 MHz, DMSO).	lxxvii
Figure 37 : ^1H spectrum of 32 (400 MHz, DMSO).	lxxviii
Figure 38 : ^{13}C spectrum of 32 (100 MHz, DMSO).....	lxxix
Figure 39 : ^1H spectrum of 35 (400 MHz, Acetone- d_6).	lxxx
Figure 40 : ^{13}C spectrum of 35 (100 MHz, DMSO- d_6).	lxxxii
Figure 41 : ^1H spectrum of 36 (400 MHz, Acetone- d_6).....	lxxxiii
Figure 42 : ^1H spectrum of 38 (400 MHz, benzene- d_6).....	lxxxiii
Figure 43 : Normalized absorption (closed symbols) and fluorescence (opened symbols) spectra of 9 (■), 20 (▲), 21 (◆) ans 22 (●).....	lxxxiv
Figure 44 : Normalized absorption spectra (closed symbols) of 26 (■), 27 (▲), 28 (◆) et 29 (●) in DCM and after sulfonic acid doping (opened symbols).....	lxxxiv
Figure 45 : Normalized fluorescence spectra of 26 (■), 27 (○), 28 (▲) and 29 (◇) in DCM.....	lxxxv
Figure 46 : Normalized absorption spectra of 26 (■), 27 (○), 28 (▲) and 29 (◇) in MeTHF at 77K.	lxxxv

- Figure 47 : Normalized absorption spectra of 32 (orange), 31(rouge), 21 (wine), 34 (dark green), 36 (green), 33 (blue), 27 (violet), 35 (pink) in DCM.lxxxvi
- Figure 48 : Normalized fluorescence spectra of 32 (orange), 31(rouge), 21 (wine), 34 (dark green), 36 (green), 33 (blue), 35 (pink) in DCM.....lxxxvi
- Figure 49: Cyclic voltammogram of 26 and ferrocene (Inset: square wave of 26) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.lxxxvii
- Figure 50: Cyclic voltammogram of 27 and ferrocene (Inset: square wave of 27) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.lxxxvii
- Figure 51: Cyclic voltammogram of 28 and ferrocene (Inset: square wave of 28) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.lxxxviii
- Figure 52 : Cyclic voltammogram of 29 and ferrocene (Inset: square wave of 29) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.lxxxviii

List of Tables:

Table 1 : Details of Crystal Structure Determination of 27.	lxxxix
Table 2 : Details of Crystal Structure Determination of 21.	xc
Table 3 : Details of Crystal Structure Determination of 34.	xcii
Table 4 : Details of Crystal Structure Determination of 36.	xciii
Table 5 : Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 21.	xciv
Table 6 : Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 27.	xcvi
Table 7 : Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 34.	xcvii
Table 8 : Bond lengths [\AA] and angles [$^{\circ}$] for 36.	

1 - Experimental Section

1.1 General Procedure

All reagents were commercially available from Aldrich and were used as received unless otherwise stated. Anhydrous and deaerated solvents were obtained with a Glass Contour solvent purification system. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on a Bruker 400 MHz spectrometer with the appropriate deuterated solvents. $^1\text{H-}^{15}\text{N}$ NMR spectra were recorded on a Bruker 500 MHz spectrometer with urea in DMSO as reference at 77.9 ppm.

1.2 Spectroscopic Measurements

The absorption measurements were done on a Cary-500 spectrometer while the fluorescence studies were performed on an Edinburgh Instruments FLS-920 fluorimeter after deaerating the samples thoroughly with nitrogen for 20 minutes. Fluorescence quantum yields were measured at 10^{-5} M or such that the absorption at the maximum wavelength was below 0.1 by exciting the compounds of study at the corresponding wavelength:

- Compounds **20** to **22**: at 303 nm in spectroscopic grade acetonitrile at room temperature and the resulting fluorescence was compared to bithiophene ($\Phi_{\text{fl}} = 0.013$ in acetonitrile).¹
- Compounds **26** to **29**: at 488 nm in spectroscopic grade 2-methyl-tetrahydrofuran at room temperature and the resulting fluorescence was compared to fluorescein ($\Phi_{\text{fl}} = 0.97$ in 2 : 1 methanol-ethanol).²
- Compounds **31** to **35**: at 303 nm in spectroscopic grade dichloromethane at room temperature and the resulting fluorescence was compared to bithiophene ($\Phi_{\text{fl}} = 0.013$ in acetonitrile).¹

Fluorescence quantum yields at 77 K were determined by preparing 10^{-5} M solutions and by exciting the corresponding compound at its absorption maximum in spectroscopic grade 2-methyl-tetrahydrofuran. The resulting emission at 77 K was compared to that obtained at room temperature under identical experimental conditions. Absorption measurements at 77 K were done in spectroscopic grade 2-methyl-tetrahydrofuran with an Ocean-Optics USB 2000 spectrometer and a LS-1 tungsten halogen lamp.

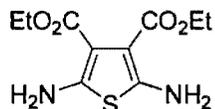
1.3 Acid Doping

Solutions were doped by introducing 5 μL of methylsulfonic acid into a 10^{-5} M dichloromethane solution of the compound to be studied. Spin-coated slides were doped in a UV-cell which was sealed with a septum to which was added less than a drop of TFA.

1.4 Electrochemical Measurements

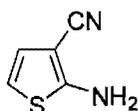
Cyclic voltammetric measurements were performed on a Bio Analytical Systems EC Epsilon potentiostat. Compounds were dissolved in anhydrous and deaerated dichloromethane at 10^{-4} M with 0.1 M NBu_4PF_6 . A platinum electrode and a saturated Ag/AgCl electrode were employed as auxiliary and reference electrodes, respectively, and ferrocene was added at the end of the analyses to serve as an internal reference.

2 - Synthetic procedures



2,5-Diaminothiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (9)

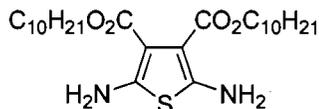
Elemental sulfur (1 g, 31.2 mmol) was added to DMF (5 mL) along with ethylcyano acetate (7.12 g, 62.3 mmol) and triethylamine (1 ml, 7.1 mmol) and stirred at room temperature for 60 hours. The resulting slurry was filtered and then poured into water at room temperature (125 ml). The resulting precipitate was filtered and the product (1.94 g, 24 %) was obtained as yellow needles upon recrystallization from a mixture of ethylacetate/hexanes. M.p.: 155-156°C. ¹H-NMR (acetone-*d*₆): δ = 6.15 (s, 2H), 4.16 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 1.25 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz). ¹³C-NMR (acetone-*d*₆): δ = 166.7, 151.5, 105.6, 60.9, 15.7. Analytically calculated for C₁₀H₁₄N₂O₄S (258.30): C 46.50, H 5.46, N 10.85, O 24.74, S 12.41 found: C 46.57, H 5.46, N 10.65, S 12.44. EI-MS: *m/z* 258.1 ([M]⁺, 80%), 212 ([M-C₂H₅O]⁺, 100%).



2-Amino-3-cyano-thiophene (12)

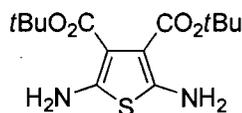
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (10 mL, 78 mmol) was added dropwise over 10 min at 0°C to a mixture of 1,4-dihydroxy-dithiane (12.12g, 78 mmol) and malononitrile (10.51g, 156 mmol) in DMF (60 mL). The solution was stirred at room temperature for 1h before being heated at 60°C for 8h. The mixture was diluted with 0.4 M acetic acid (120 mL), extracted with ether, dried over MgSO₄ and concentrated. The crude product was purified by recrystallization in

ethyl acetate / dichloromethane (70/30) to give a light yellow solid (11.20 g, 57 %). M.p.: 97-99 °C. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 6.73 (d, 1H, J = 5.8 Hz), 6.35 (d, 1H, J = 5.8 Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 162.3, 125.6, 115.3, 110.3, 88.4. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{S}+\text{H}]^+$: 125.01679 found 125.0172.



2,5-Diaminothiophene-3,4-dicarboxylic acid dicyl ester (13)

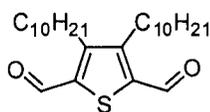
Elemental sulfur (0.178 g, 5.5 mmol) was added to DMF (5 mL) along with dicylciano acetate (2.5 g, 11 mmol) and triethylamine (0.2 mL, 1.4 mmol) and stirred at room temperature for 48 hours. The resulting slurry was filtered and then poured into water at room temperature (125 ml). The resulting oil was extracted with ethyl acetate and the organic layer was washed with brine (10 times), dried with MgSO_4 and the organic solvent was evaporated. The crude product was chromatographed on silica with a mixture of hexanes / ethyl acetate up to (90 % / 10 % v/v) to afford a colourless oil (80 mg, 3 %). ^1H -NMR (acetone- d_6): δ = 6.12 (s, 2H), 4.12 (t, 4H, J = 7.0 Hz), 1.66 (qt, 4H, J = 7.0 Hz), 1.29 (t, 28H), 0.88 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ^{13}C -NMR (acetone- d_6): δ = 166.6, 151.2, 103.8, 65.2, 33.6, 31.4, 31.3, 31.0, 30.8, 30.6, 30.4, 30.2, 27.8. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}+\text{H}]^+$: 483.3251 found 483.3246.



2,5-Diaminothiophene-3,4-dicarboxylic acid di-*t*-butyl ester (14)

Elemental sulfur (0.28 g, 8.6 mmol) was added to DMF (5 mL) along with *tert*-butyl cyanoacetate (2.5 g, 17.1 mmol) and triethylamine (0.30 mL, 2.1mmoles) and stirred at room temperature for 36 hours. The resulting slurry was filtered and then poured into water at room temperature (125 ml). The resulting oil

was extracted with ethyl acetate and the organic layer was washed with brine (10 times), dried with MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was chromatographed on silica with an organic mixture of hexanes / ethyl acetate up to (90 % / 10 % v/v) to afford a colourless oil (54 mg, 2 %). $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): $\delta = 3.70$ (s, 4H), 1.47 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6): $\delta = 164.2$, 148.4, 104.8, 79.6, 28.3 HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}+\text{H}]^+$: 315.13730 found 315.13714.

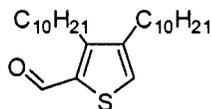


3,4-Bis-decyl-thiophene-2,5-dicarbaldehyde (17)

In 100 mL anhydrous THF, was dissolved 3,4-dibromothiophene (4.89 g, 20 mmol) to which was then added [1,3-bis(diphenylphosphino)propane] nickel (II) chloride (200 mg, 0.4 mmol). Three cycles of freeze-pump-thaw were used to completely remove the residual oxygen. To the red coloured solution, was then added decylmagnesium bromide (16.7 g, 67 mmol) then the brown solution was refluxed for 18 h. After cooling, the solution was passed through a plug of celite, then a plug of silica, and then it was finally washed with aqueous HCl (10 % w/w). The organic layer was extracted with ethyl acetate, dried with MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was chromatographed on silica with 100 % hexanes to afford a colourless oil (4.23 g, 58 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.89$ (s, 2H), 2.50 (t, 4H, $J = 8.0$ Hz), 1.61 (qt, 4H, $J = 8.0$ Hz), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 6H, $J = 8.0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.1$, 120.0, 32.9, 32.1, 30.8, 30.5, 30.2, 29.8, 29.6, 29.0, 22.9, 14.3.

To a solution of 3,4-bis(decyl)thiophene (1.70 g, 4.62 mmol) and freshly distilled N,N,N',N'-tetramethyl ethylene diamine (TMEDA) (2 mL, 12 mmol) in 30 mL of anhydrous hexanes under nitrogen, was added drop-wise a solution of 2 M *n*-BuLi in hexane (6 mL, 12 mmol). After refluxing for 1.5 h, THF (20 mL) was

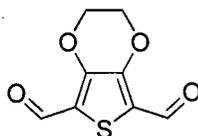
added and the solution was then cooled to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, to which anhydrous DMF (2 mL, 27 mmol) was added drop-wise. After 2.5 hours at room temperature, the reaction mixture was hydrolyzed with water (60 mL) and the organic layer was extracted with ether. The combined organic layers were dried with MgSO_4 and then concentrated. The crude product was loaded onto a 40 + M Biotage column and eluted with hexanes-ether up to 97%-3% (v/v) over 25 column volumes (CV) at 20 mL / min to give the product as a colorless oil (1.58 g, 81 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.11$ (s, 2H), 2.90 (t, 4H, $J = 8.4$ Hz), 1.59 (qt, 4H, $J = 8.4$ Hz), 1.41 (qt, 4H, $J = 8.4$ Hz), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 6H, $J = 8.40$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 183.7, 152.1, 143.6, 32.6, 32.3, 30.0, 30.0, 29.9, 29.7, 27.0, 23.1, 14.5$. HR-MS(+) calculated for $[\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{S} + \text{H}]^+$: 421.31348; found 421.31405.



3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde

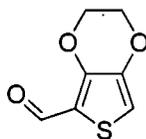
To a solution of 3,4-bis-decyl-thiophene (188.5 mg, 0.51 mmol) and freshly distilled TMEDA (0.1 mL, 0.55 mmol) in 5 mL of anhydrous hexanes under nitrogen, was added dropwise a solution of *n*-BuLi (2.18 M in hexanes ; 0.25 mL, 0.55 mmol) at -78°C . After refluxing for 1 hour, THF (3 mL) was added and the solution was cooled at -78°C . Anhydrous DMF (0.1 mL, 1.35 mmol) was added dropwise. After 1.5 h at room temperature, the reaction mixture was hydrolyzed with water (20 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layers were dried over MgSO_4 and then concentrated. The crude product was loaded onto a 12+M Biotage column and eluted with hexanes/ethyl acetate up to (98/2 % v/v) over 20 CV at 6 mL/min to give 134 mg (66 %) of a colorless oil. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.01$ (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 2.87 (t, 2H, $J = 5.7$ Hz), 2.53 (t, 2H, $J = 5.7$ Hz), 1.60 (qt, 2H, $J = 5.4$ Hz), 1.56 (qt, 2H, $J = 5.4$ Hz), 1.26 (bs, 28H), 0.88 (t, 3H, $J = 5.1$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 182.7, 151.6, 144.4, 138.2, 130.3, 31.88, 31.85, 29.79, 29.62, 29.58, 29.53, 29.46, 29.36, 29.32$,

29.31; 28.26, 27.03, 22.67, 14.11. HR-MS(+) calculated for $[\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{OS}_3+\text{H}]^+$: 393.3185 found 393.3177.



2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-dicarbaldehyde (18)

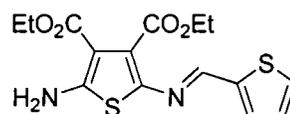
3,4-Ethylenedioxythiophene (0.50 g, 3.52 mmol) was dissolved in THF (10 mL) in a round-bottom flask to which was slowly added n-butyl lithium (10 M, 0.8 mL) at -78°C . The solution was stirred for 30 minutes and then anhydrous DMF (1.4 mL, 18 mmol) was added at -40°C . After 16 h of stirring, the solution was poured onto crushed ice. The resulting solution was isolated by vacuum filtration. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The organic phases were added to the precipitate, dried over MgSO_4 , filtered and then concentrated. The resulting solid was loaded onto a silica column and was eluted with a mixture of hexanes / ethyl acetate up to (70 % / 30 % v/v). The product was isolated as an orange solid (247 mg, 36%). Mp: $141\text{--}143^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.04$ (s, 2H), 4.45 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 181.4, 147.6, 124.5, 65.6$. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{S}+\text{H}]^+$: 198.99868, found: 199.00596.



2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5-carbaldehyde (19)

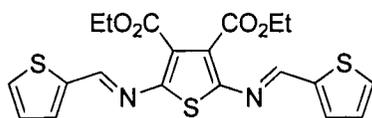
3,4-Ethylenedioxythiophene (1.00 g, 7 mmol) was dissolved in THF (20 mL) in a round-bottom flask and then cooled to -78°C . The n-butyl lithium (10 M, 1.4 mL) was slowly added. The mixture was stirred for 1 hour at room temperature and anhydrous DMF (2.8 mL, 36 mmol) was then added at -40°C and then warmed to room temperature. After 16 h the solution was poured onto crushed ice

and the resulting precipitate was filtered. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate and the organic phases were combined with the precipitate, then dried over MgSO_4 . The solid was loaded onto a silica column and eluted with hexanes/ethyl acetate, up to (70 % / 30 % v/v) to afford the title compound as a white solid (560 mg, 47 %). Mp: 138-139 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.91 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 4.37 (t, 2H, J = 2.4 Hz), 4.27 (t, 2H, J = 2.4 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 180.5, 148.9, 142.2, 118.9, 111.2, 65.7, 64.8. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{S}+\text{H}]^+$: 171.00376, found: 171.01104.



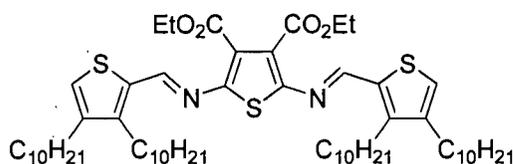
2-Amino-5-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (20)

In a 50 mL round bottom flask was added **9** (50 mg, 0.19 mmol) in absolute ethanol (20 mL) to which was added 2-thiophene carboxaldehyde (24 mg, 0.21 mmol) and a catalytic amount of trifluoroacetic acid (TFA). The mixture was refluxed for 20 hours under ambient condition. Complete removal of the solvent led to an orange solid which was purified by flash chromatography (SiO_2) and eluted with hexanes/ethylacetate (80 % / 20 %). The product was isolated as an orange solid (81 %). M.p.: 114-116 °C. $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): δ = 8.26 (s, 1H), 7.63 (d, 1H, J = 5.0Hz), 7.52 (dd, 1H, J = 3.7 Hz and J = 0.7 Hz), 7.48 (s, 2H), 7.14 (dd, 1H, J = 5.0 Hz and 3.7 Hz), 4.32 (q, 2H, J = 7.2 Hz), 4.19 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 1.37 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 1.26 (t, 3H, J = 7.1 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6): δ = 165.0, 164.3, 161.1, 161.0, 146.1, 143.2, 132.8, 132.1, 130.5, 128.4, 101.8, 61.0, 60.0, 14.3, 14.1. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2+\text{H}]^+$: 353.06242, found: 353.06251.



2,5-Bis-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (21)

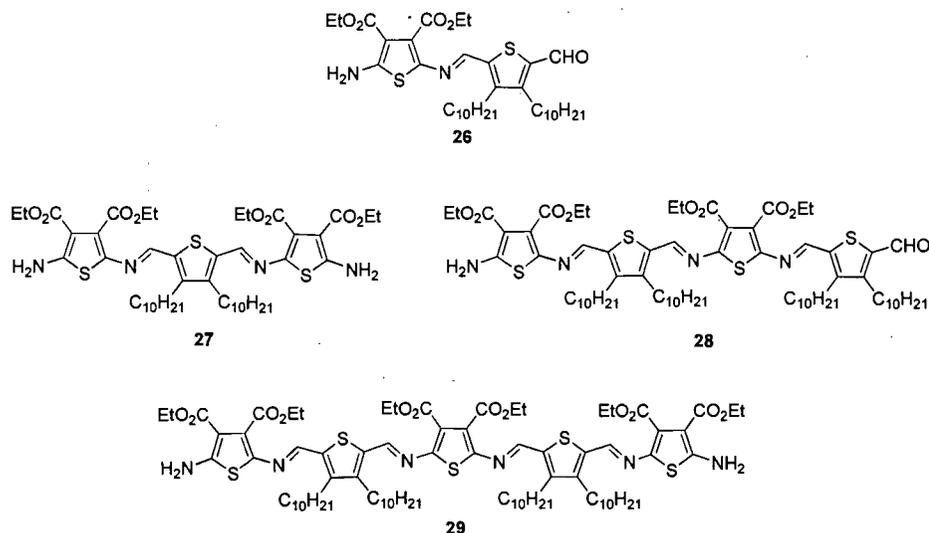
2-Thiophenecarboxaldehyde (90.5 mg, 0.8 mmol) and **9** (100 mg, 0.4 mmol) were refluxed in anhydrous isopropanol (10 mL) in a 25 mL flask. The solution eventually turned orange then red in colour with refluxing for 125 h under nitrogen. The solution was then concentrated under vacuum to near dryness. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with hexanes/ethyl acetate (85/15 % v/v) and the polarity was increased with hexanes/ethyl acetate (75/25 % v/v) to give 65 mg (36 %) of the title compound as a red solid. M.p.: 125-126 °C. ¹H-NMR (acetone-*d*₆): δ = 8.75 (s, 2H), 7.85 (d, 2H, *J* = 5.0 Hz), 7.76 (d, 2H, *J* = 3.7 Hz), 7.26 (d, 2H, *J* = 5.2 Hz), 4.32 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 1.37 (t, 4H, *J* = 7.1 Hz). ¹³C-NMR (acetone-*d*₆): δ = 163.4, 154.0, 142.8, 135.5, 133.6, 129.3, 127.5, 61.6, 14.5. HR-MS(+) calculated for [C₂₀H₁₈O₄N₂S₃+H]⁺: 447.05015 found 447.04921.



2,5-Bis-[(3,4-bis(decyl)thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (22)

3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (159 mg, 0.40 mmol) and **9** (52 mg, 0.20 mmol) were refluxed in isopropanol with a catalytic amount of TFA. The mixture was concentrated after refluxing for 4h. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with ether/ethyl acetate (10/90 % v/v) to give 130 mg (64 %) of the title compound as a red solid. M.p.: 46-48 °C. ¹H-

NMR (acetone- d_6): δ = 8.69 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 4.29 (q, 4H, J = 5.1 Hz), 2.91 (t, 4H, J = 5.7 Hz), 2.60 (t, 4H, J = 5.7 Hz), 1.67 (qt, 4H, J = 5.1 Hz), 1.62 (qt, 4H, J = 5.1 Hz), 1.30 (bs, 62H), 0.88 (t, 6H, J = 5.1 Hz), 0.85 (t, 6H, J = 5.1 Hz). ^{13}C -NMR (acetone- d_6): δ = 164.6, 153.6, 151.1, 150.7, 145.9, 138.2, 128.9, 128.3, 62.5, 33.7, 33.7, 33.3, 31.7, 31.4, 30.1, 28.6; 24.3, 15.4. HR-MS(+) calculated for $[\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_3+\text{H}]^+$: 1007.6761 found 1007.6733



In 1 mL of acetone were dissolved **17** (200.0 mg, 0.47 mmol) and **9** (122.8 mg, 0.47 mmol) to which was then added 50 μL of a 1M solution of TFA. The solution was heated to 40°C for 24 h. The crude product was loaded onto a 24+M Biotage column and eluted first with hexanes/ether (90/10 % v/v) up to (50/50 % v/v) over 20 CV at 20 mL/min to give a yellow solid: **26** (156 mg, 48 %) and a violet solid **28** (22 mg, 7 %). The same column was then eluted with hexanes/THF (80/20 % v/v) up to (65/35 % v/v) over 15 CV at 20 mL/min to give a red solid: **27** (67 mg, 21 %) and a blue solid: **29** (18 mg, 6 %). The overall reaction yield was 88 %.

**2-Amino-5-[(3,4-bis-decyl-5-formyl-thiophen-2-ylmethylene)-
amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (26)**

^1H NMR (acetone- d_6) δ = 10.11 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 4.35 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.21 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.99 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 2.87 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 1.62 (sextuplet, J = 8.0 Hz, 4H), 1.39-1.27 (m, 34H), 0.87 (t, J = 7.5 Hz, 6H). ^{13}C NMR (acetone- d_6) δ = 183.2, 164.8, 164.2, 161.9, 152.5, 146.7, 144.8, 143.6, 139.8, 132.6, 132.5, 102.2, 61.2, 60.1, 32.5, 32.1, 32.0, 26.6, 26.4, 22.9, 14.3, 14.0, 13.9. HR-MS(+) calculated for $[\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2+\text{H}]^+$: 661.3703 found 661.03702

**2-Amino-5-[(3,4-bis-decyl-5-formyl-thiophen-2-ylmethylene)-amino]-
thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (27)**

^1H NMR (acetone- d_6) δ = 8.16 (s, 2H), 7.51 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 4.36 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 4.21 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 2.80 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.57 (sext, J = 8.0 Hz, 1H), 1.48-1.19 (m, 40H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6H). ^{13}C NMR (acetone- d_6) δ = 164.9, 164.3, 161.5, 147.0, 144.1, 140.4, 133.4, 131.0, 102.2, 61.1, 60.1, 32.2, 32.0, 26.7, 22.9, 14.4, 14.1, 13.9. HR-MS(+) calculated for $[\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_3+\text{H}]^+$: 901.4272 found 901.4245.

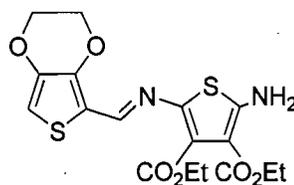
**Diethyl 2-amino-5-((*E*)-(3,4-didecyl-5-((*E*)-(5-((*E*)-(3,4-didecyl-5-
formylthiophen-2-yl)methyleneamino)-3,4-bis(ethoxycarbonyl)thiophen-2-
ylimino)methyl)thiophen-2-yl)methyleneamino)thiophene-3,4-dicarboxylate
(28)**

^1H NMR (acetone- d_6) δ = 10.17 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.59 (s, 2H), 4.45-4.28 (m, 6H), 4.22 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 3.08-2.87 (m, 8H), 1.74-1.54 (m, 8H), 1.53-1.14 (m, 68H), 0.93-0.79 (m, 12H). ^{13}C NMR (acetone- d_6) δ = 183.5, 164.8, 164.3, 163.0, 162.8, 161.9, 161.8, 152.4, 151.7, 151.0, 151.0,

150.7, 149.8, 148.2, 147.0, 143.6, 143.3, 141.7, 139.3, 133.2, 131.9, 129.6, 127.6, 102.3, 61.4, 61.3, 61.2, 60.1, 32.6, 32.2, 32.2, 32.1, 27.0, 26.7, 22.9, 14.5, 14.4, 14.3, 14.1, 13.9. HR-MS(+) calculated for $[C_{72}H_{110}O_9N_4S_4+H]^+$: 1303.7228 found 1303.7253

Tetraethyl 5,5'-(1*E*,1'*E*)-(5,5'-(1*E*,1'*E*)-(3,4-bis(ethoxycarbonyl)thiophene-2,5-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(3,4-didecylthiophene-5,2-diyl))bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(2-aminothiophene-3,4-dicarboxylate) (29)

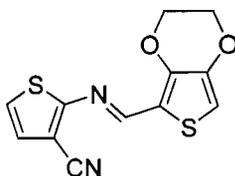
1H NMR (acetone- d_6) δ = 8.61 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.57 (d, J = 5.46 Hz, 4H), 4.36 (sext, J = 7.1 Hz, 8H), 4.22 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 2.8 (sext, J = 8.7 Hz, 8H), 1.60 (m, 8H), 1.53-1.19 (m, 74H), 0.86 (q, J = 6.8 Hz, 12H). ^{13}C NMR (acetone- d_6) δ = 164.8, 164.3, 163.0, 161.7, 151.0, 150.3, 149.7, 147.0, 143.8, 143.0, 139.4, 133.2, 131.8, 128.2, 102.3, 61.3, 61.2, 60.1, 32.2, 26.9, 26.7, 22.9, 14.4, 14.4, 14.1, 13.9. HR-MS(+) calculated for $[C_{82}H_{122}O_{12}N_6S_5+2H]^+$: 772.3934 found 772.3917.



(*E*)-diethyl-2-amino-5-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)methyleneamino) thiophene-3,4-dicarboxylate (31)

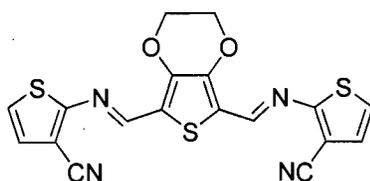
9 (152.3 mg, 0.59 mmol) and 19 (100.0 mg, 0.59 mmol) were dissolved in absolute ethanol (20 mL). TFA (10 μ L, 0.13 mmol) was added after complete dissolution of the reagents and the solution turned yellow and a precipitate appeared. After 3h of stirring, the precipitate was filtrated and the product was isolated as a yellow solid (222 mg, 92 %). Mp : 219-221°C. 1H -NMR (DMSO- d_6)

: δ = 7.96 (s, 1H), 7.83 (s, 2H), 6.85 (s, 1H), 4.33 (t, 2H), 4.24 (m, 4H), 4.13 (q, 2H), 1.29 (t, 3H), 1.20 (t, 3H). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 164.7, 163.2, 160.3, 144.3, 141.6, 141.4, 132.2, 128.4, 115.8, 105.1, 99.9, 65.2, 64.4, 60.6, 59.5, 14.2, 14.1. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2+\text{H}]^+$: 411.06063, found: 411.06790.



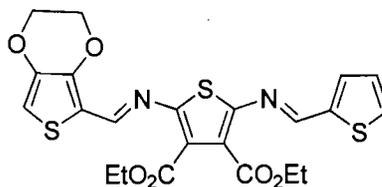
(*E*)-2-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)methyleneamino)thiophene-3-carbonitrile (32)

19 (17.02mg, 0.1 mmol) and **12** (12.4mg, 0.1 mmol) were dissolved in absolute ethanol (5 mL). TFA (3 μL , 40 μmol) was added after the complete dissolution of the reagents. The solution then became yellow and a precipitate appeared. After 24h of stirring at room temperature, the solution was filtered and the product was isolated as a yellow solid (34.4 mg, 65%). Mp : 179-181 $^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 8.60 (s, 1H,) 7.45 (d, 1H, J = 5.8 Hz) 7.33 (d, 1H, J = 5.8 Hz), 7.16 (s, 1H, J = Hz), 4.42 (t, 2H, J = 2,0 Hz), 4.31 (t, 2H, J = 2,0 Hz). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ = 163.8, 150.5, 147.7, 141.9, 127.6, 122.2, 114.9, 114.8, 109.2, 103.4, 65.5, 64.3. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2+\text{H}]^+$: 277.00272, found: 277.01000.



2,2'-(1*E*,1'*E*)-(2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxine-5,7-diyl)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(azan-1-yl-1-ylidene)dithiophene-3-carbonitrile (33)

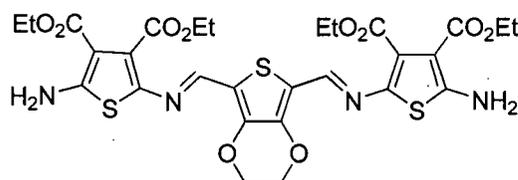
18 (39.6 mg, 0.2 mmol) and **12** (49.6 mg, 0.4 mmol) were dissolved in absolute ethanol (15 mL). TFA (3 μ L, 40 μ mol) was added after complete dissolution of the reagents and the solution turned red-orange followed by a precipitate. After 16h of stirring at room temperature, the precipitate was filtrated and the product was isolated as a red solid (75 mg, 91%). Mp: 265-267 $^{\circ}$ C. 1 H-NMR (DMSO- d_6): 8.67 (s, 1H,), 7.58 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz), 7.38 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz), 4.52 (s, 4H). 13 C-NMR (DMSO- d_6): $\delta = 163.4, 150.7, 147.5, 128.8, 124.9, 121.3, 115.5, 106.2, 66.4$. HRMS(+) calculated for $[C_5H_5N_2S+H]^+$: 410.99659, found: 411.00386.



2-[(2,3-Dihydro-thieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-5-ylmethylene)-amino]-5-[(thiophen-2-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (34)

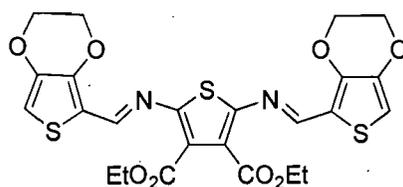
9 (152 mg, 0.59 mmol) and **19** (100 mg, 0.59 mmol) were dissolved in absolute ethanol (20 mL). TFA (10 μ L, 0.13 mmol) was added after complete dissolution of the reagents and the solution turned yellow and a precipitate appeared. After 3h of stirring at room temperature, the precipitate was filtrated and the product **31** was isolated as a yellow solid (222 mg, 92 %).

2-Thiopheno-carboxydehyde (165 μ L, 1.80 mmol) and **31** (222 mg, 0.54 mmol) were dissolved in anhydrous toluene (50 mL) and anhydrous THF (20 mL) before the addition of DABCO (448 mg, 4 mmol) and titanium chloride (1 M, 1.1 mL). The reaction mixture was refluxed for 3 hours, concentrated, and then sonicated in ethanol. The precipitate was filtered and the desired product was isolated as a red solid (200 mg, 74%, 67 % over all) Mp: 170-171 $^{\circ}$ C. 1 H-NMR (DMSO- d_6): 8.75 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.92 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 7.77 (d, 1H, $J = 3.2$ Hz), 7.25 (dd, 1H, $J = 5.2$ Hz, $J = 3.2$ Hz), 7.09 (s, 1H), 4.39 (d, 2H, $J = 4.4$ Hz), 4.30 (d, 2H, $J = 4.4$ Hz), 4.25 (q, 4H, $J = 7.2$ Hz), 1.29 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 1.28 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz). 13 C-NMR (DMSO- d_6): $\delta = 163.5, 163.3, 154.6, 150.7, 150.0, 148.2, 148.1, 142.7, 142.2, 136.4, 134.4, 129.1, 127.5, 125.8, 116.1, 109.6, 66.4, 65.3, 61.8, 61.7, 15.0, 14.9$. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3+\text{H}]^+$: 505.05562, found: 505.05618.



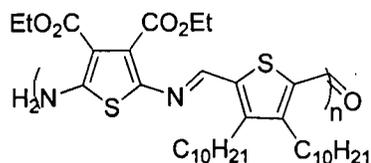
2-Amino-5-[(2,3-Dihydro-thieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-ylmethylene)-amino]-thiophene-3,4-dicarboxylic acid diethyl ester (35)

9 (228 mg, 0.9 mmol) and **18** (58 mg, 0.3 mmol) were dissolved in ethanol (20 mL). TFA (10 μ L, 0.15 mmol) was added after complete dissolution of the reagents after which the solution turned dark red and a precipitate appeared. After 16h of stirring at room temperature, the reaction mixture was concentrated, washed with ethanol and filtered. The product was isolated as a red solid (137 mg, 67%). 1 H-NMR (Acetone- d_6): $\delta = 8.00$ (s, 2H), 7.52 (s, 4H), 4.44 (s, 4H), 4.33 (q, 4H, $J = 7.2$ Hz), 4.20 (q, 4H, $J = 7.2$ Hz), 1.40 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz), 1.27 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz). 13 C-NMR (DMSO- d_6): $\delta = 165.4, 164.0, 161.9, 144.4, 141.0, 132.9, 130.8, 120.4, 101.2, 66.1, 61.5, 60.4, 15.0, 14.9$. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_3+\text{H}]^+$: 679.11968, found: 679.11825.



Diethyl-2,5-bis((*E*)-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)methyleneamino)thiophen-3,4-dicarboxylate (36)

9 (77.3 mg, 0.3 mmol) and **19** (112.3 mg, 0.66 mmol) were dissolved in anhydrous toluene (20 mL) to which DABCO (268 mg, 2.4 mmol) and titanium chloride (1 M, 0.6 mL) were added. The reaction mixture was refluxed for 3 hours, concentrated, and then re-dissolved in acetone. The resulting precipitate was filtered and the solvent was evaporated. The crude product was loaded onto a silica column and eluted with hexanes/ethyl acetate, up to (70 % / 30 % v/v). The product was obtained as a red solid (169 mg, 70 %). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 8.46 (s, 2H), 6.59 (s, 2H), 4.39 (t, 2H, J = 2.0 Hz), 4.30 (t, 2H, J = 2.0 Hz), 4.24 (q, 2H, J = 7.2 Hz), 1.39 (t, 3H, J = 7.2 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 163.4, 149.6, 147.8, 142.7, 126.4, 116.2, 109.4, 66.3, 65.3, 61.7, 15.0. HRMS(+) calculated for $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3+\text{H}]^+$: 563.05383, found: 563.06110.



Polythiopheno azomethine (38)

Procedure A

18 (460.9 mg, 1.1 mmol) and **9** (283.0 mg, 1.1 mmol) were introduced into a 10 mL flask and heated at 40°C for 30 min after which 60 μL of a 1M solution of TFA in acetone were added and the mixture was heated at 40°C for 24h before being purified by Soxhlet extraction with acetone. The desired polymer was obtained as a dark blue solid in quantitative yield.

Procedure B

18 (501.1 mg, 1.2 mmol) and **9** (307.6 mg, 1.2 mmol) were dissolved in chloroform (10 mL) after which TFA (45 μ L, 0,6 mmol) was added and the solution was reflux under pressure at 100°C. After completion of the reaction, the crude was cooled and poured into acetone. After 24h in the freezer, the precipitate was filtrated and washed with acetone to afford a dark blue solid in quantative yield.

3 - ^1H et ^{13}C Spectra

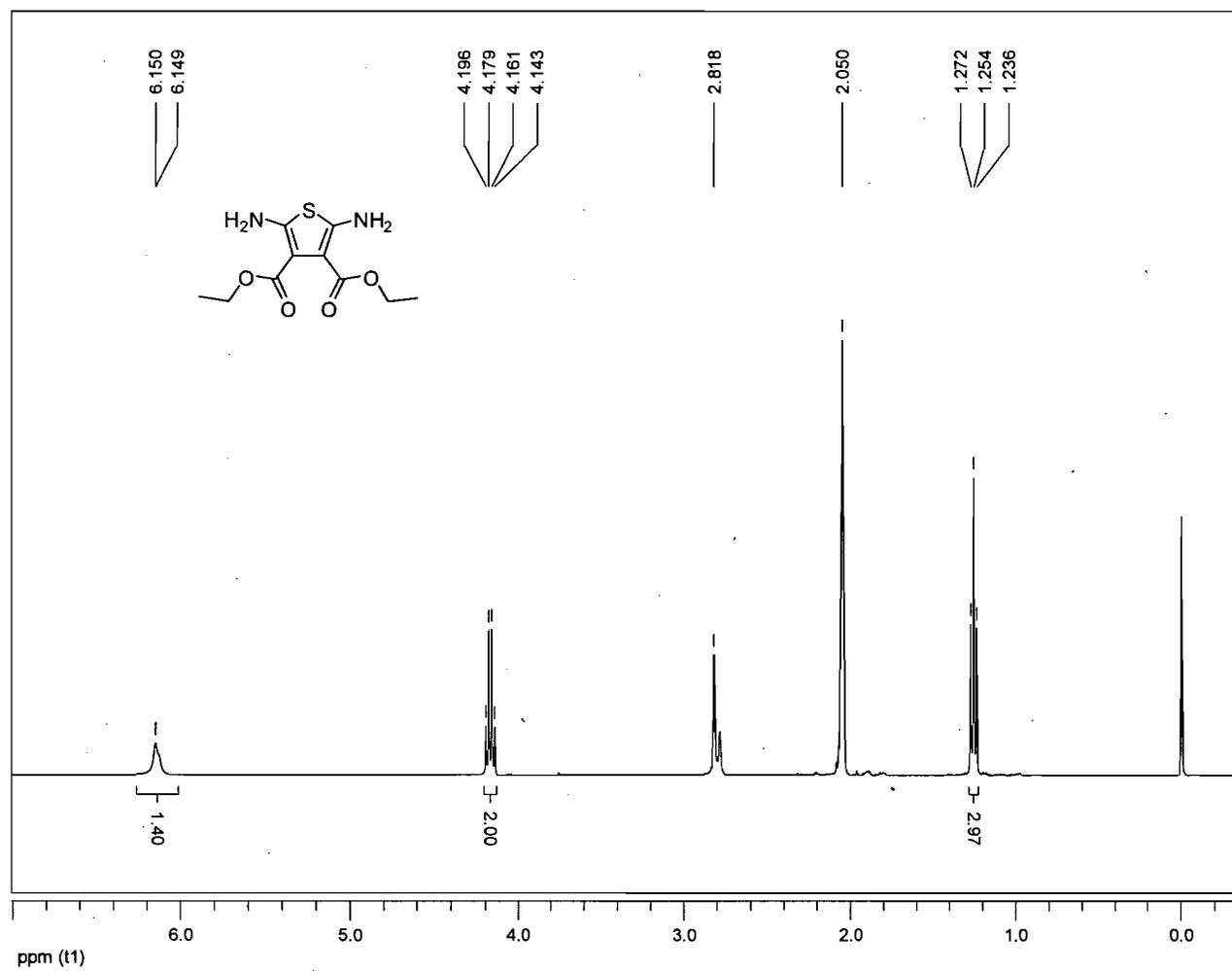


Figure 1 : ^1H spectrum of 9 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

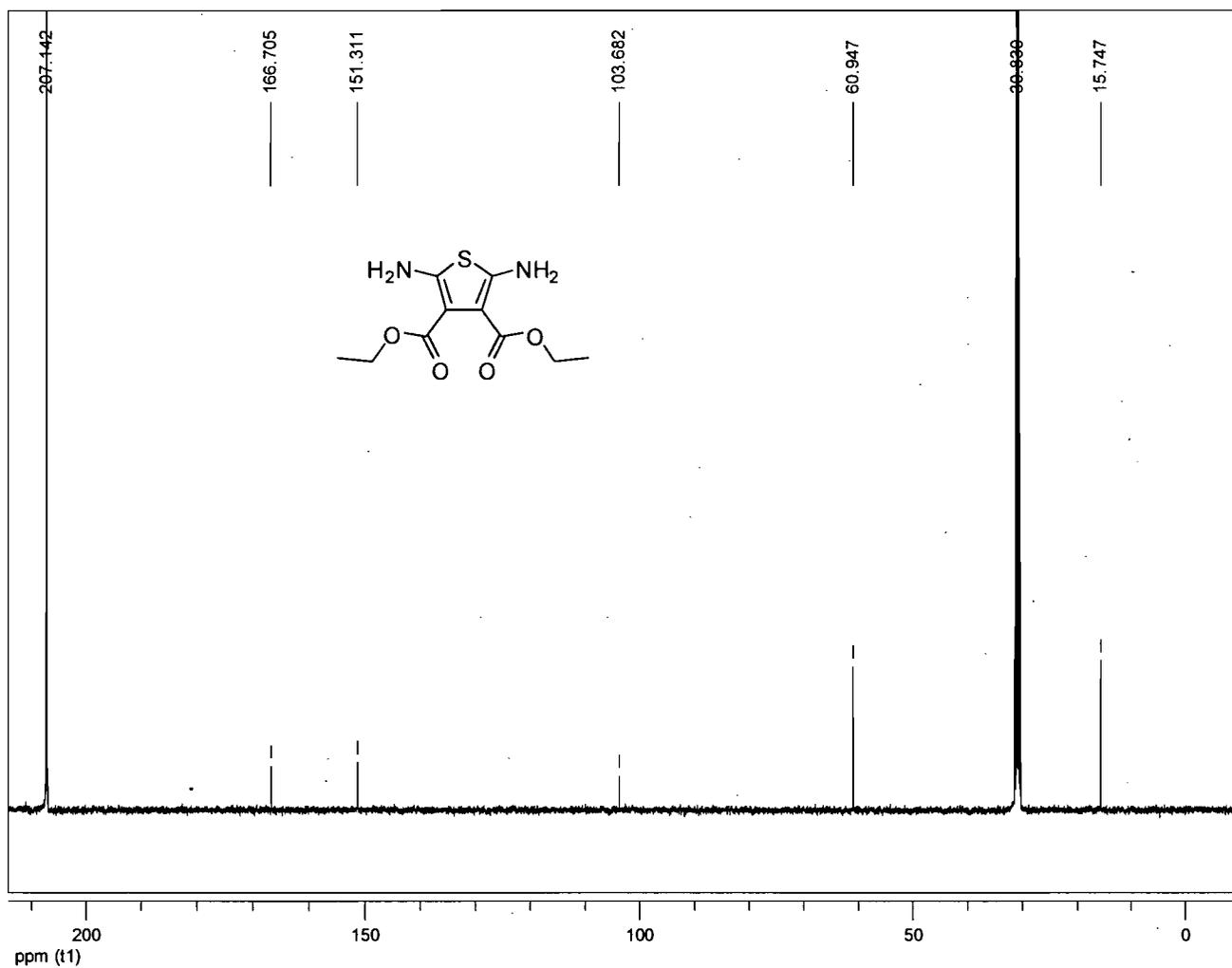


Figure 2 : ^{13}C spectrum of 9 (100 MHz, $\text{Acetone-}d_6$)

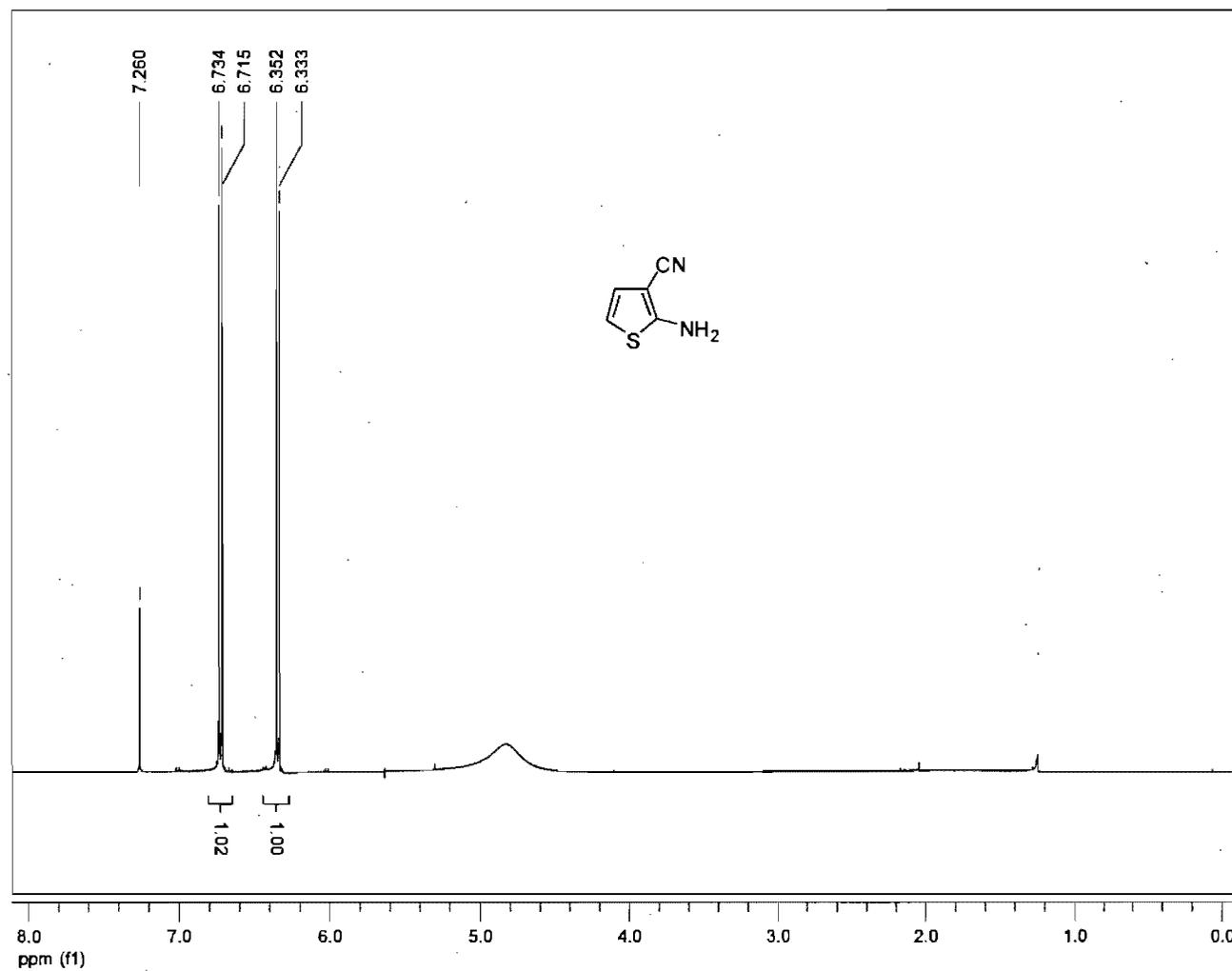


Figure 3 : ^1H spectrum of 12 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

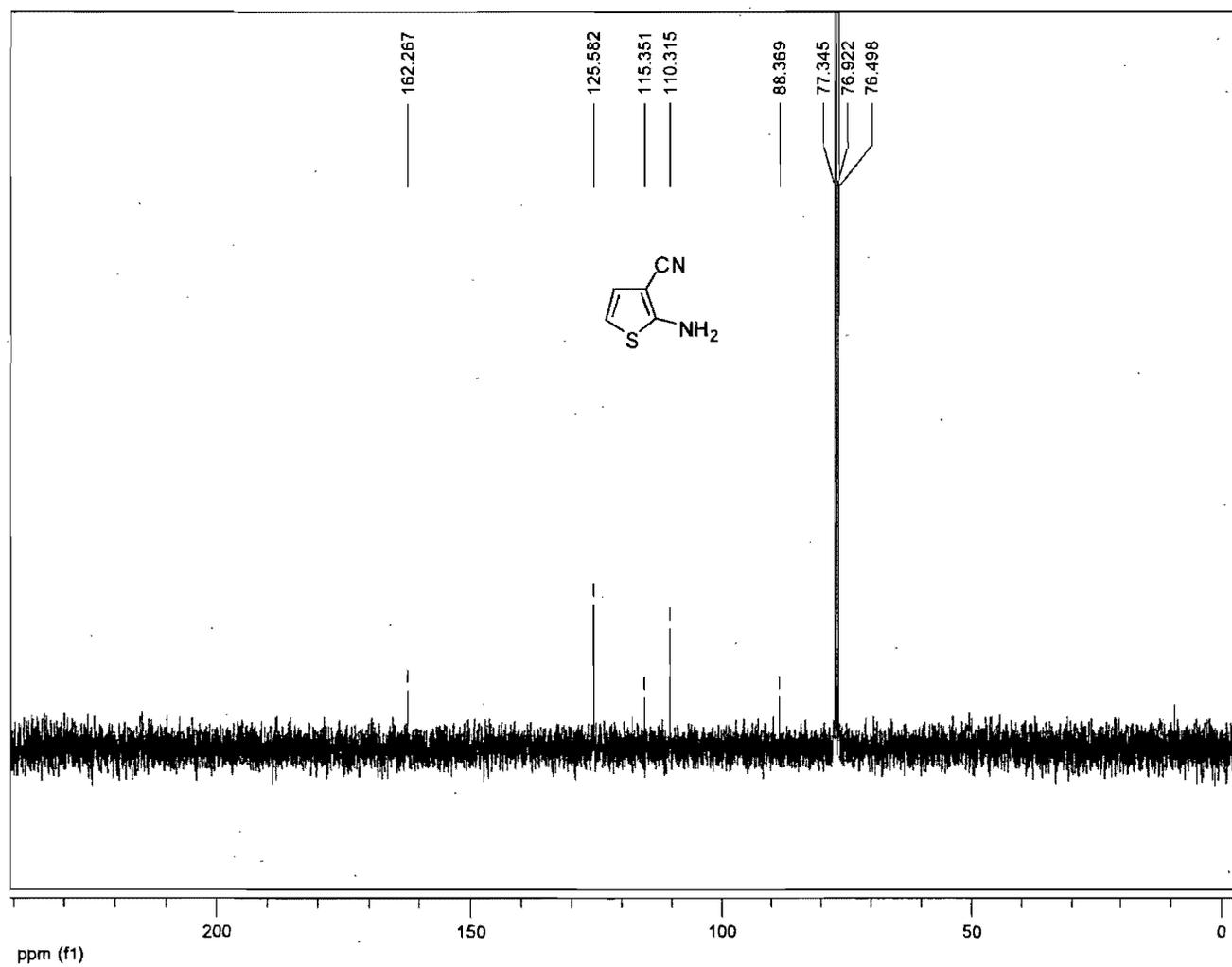


Figure 4 : ^{13}C spectrum of 12 (100 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

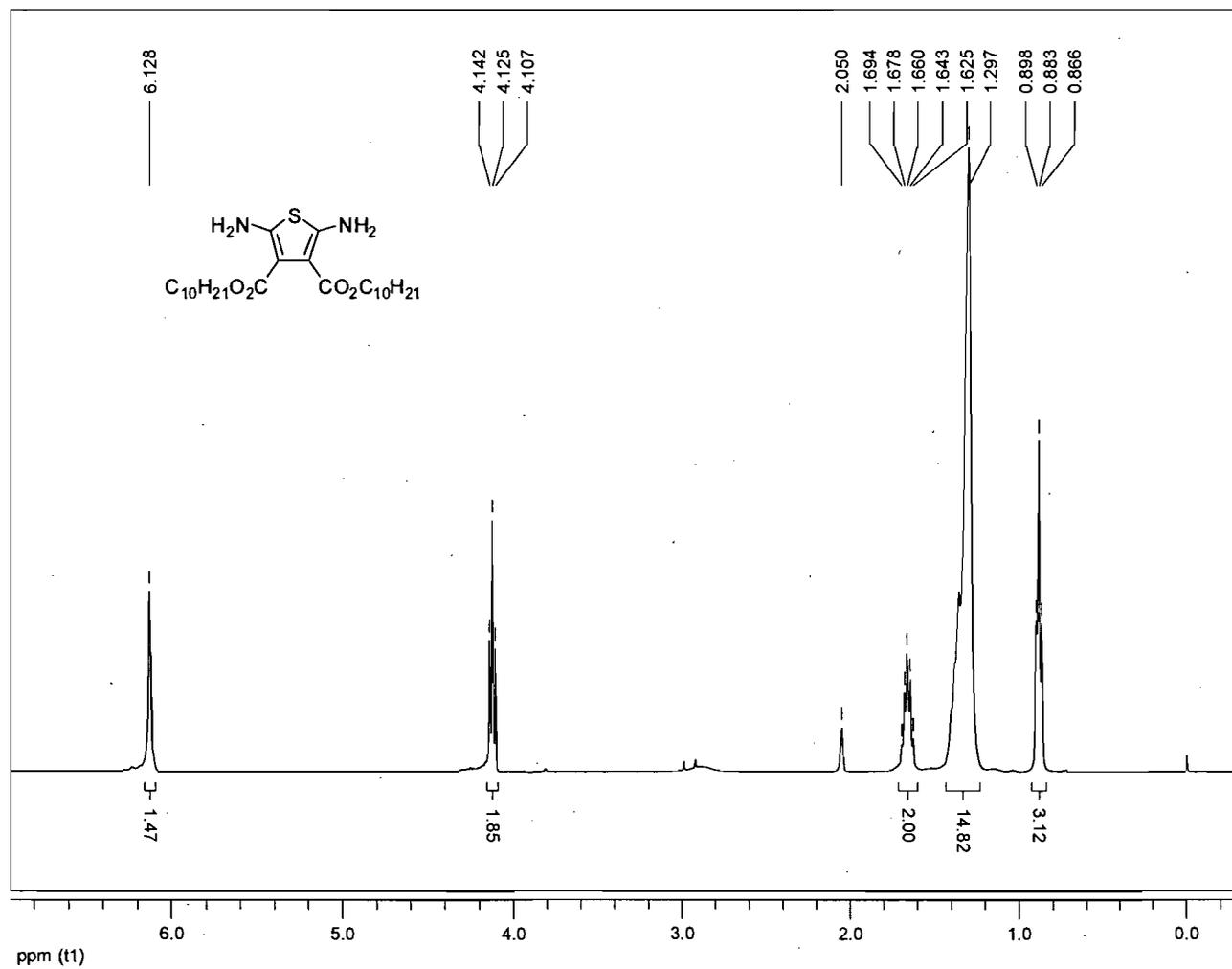


Figure 5: ¹H spectrum of 13 (400 MHz, Acetone-d₆).

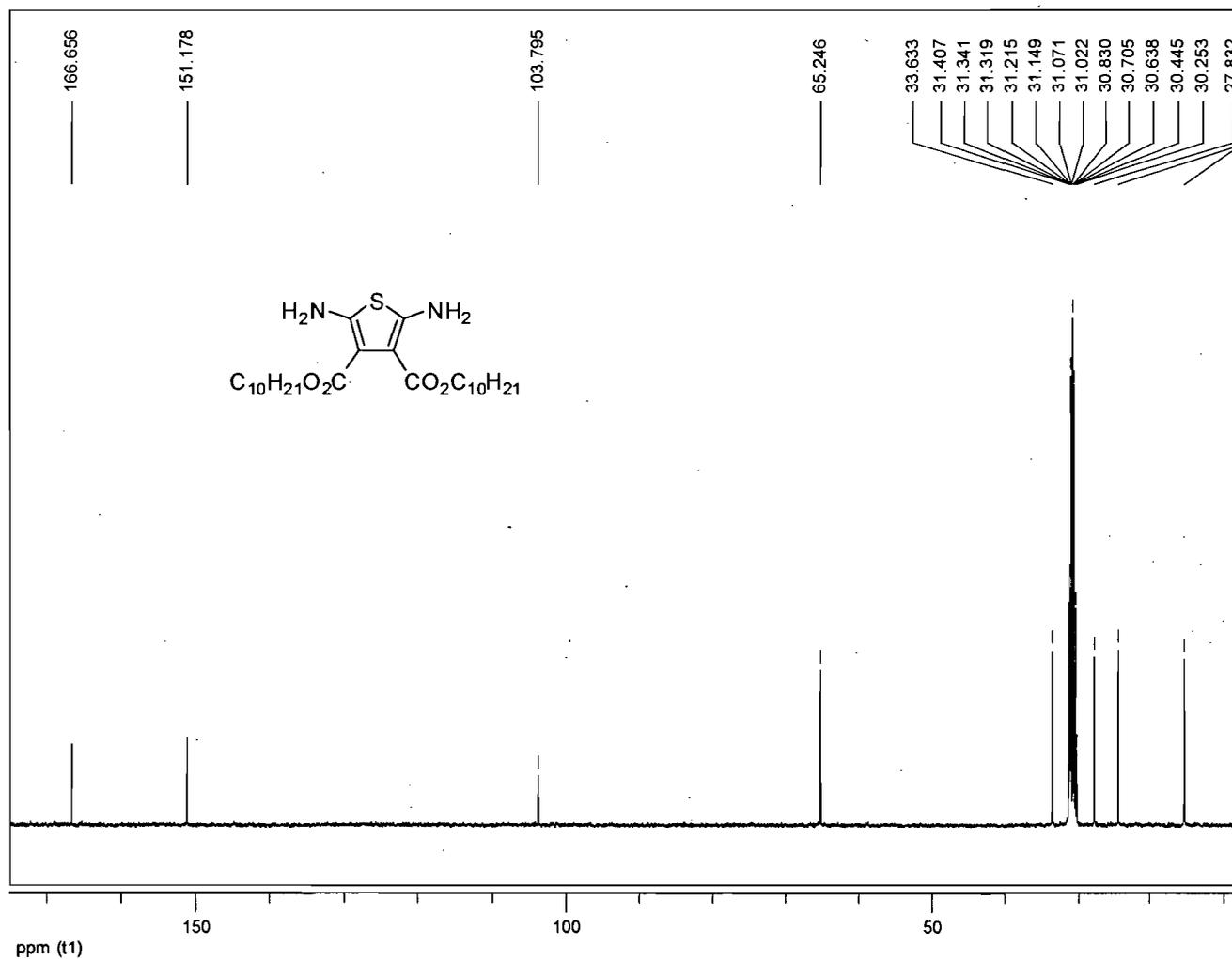


Figure 6 : ¹³C spectrum of 13 (100 MHz, Acetone-*d*₆).

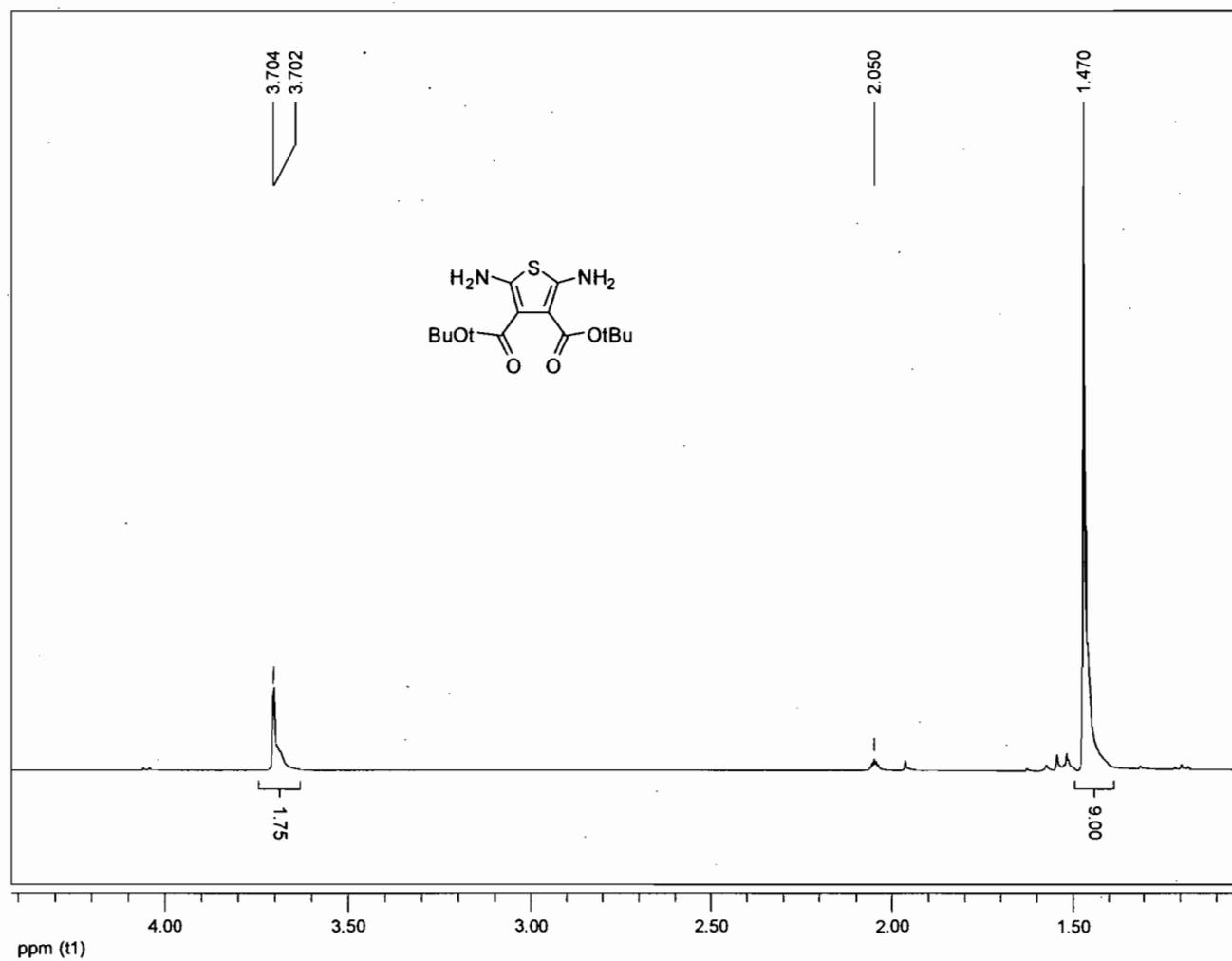


Figure 7: ^1H spectrum of 14 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

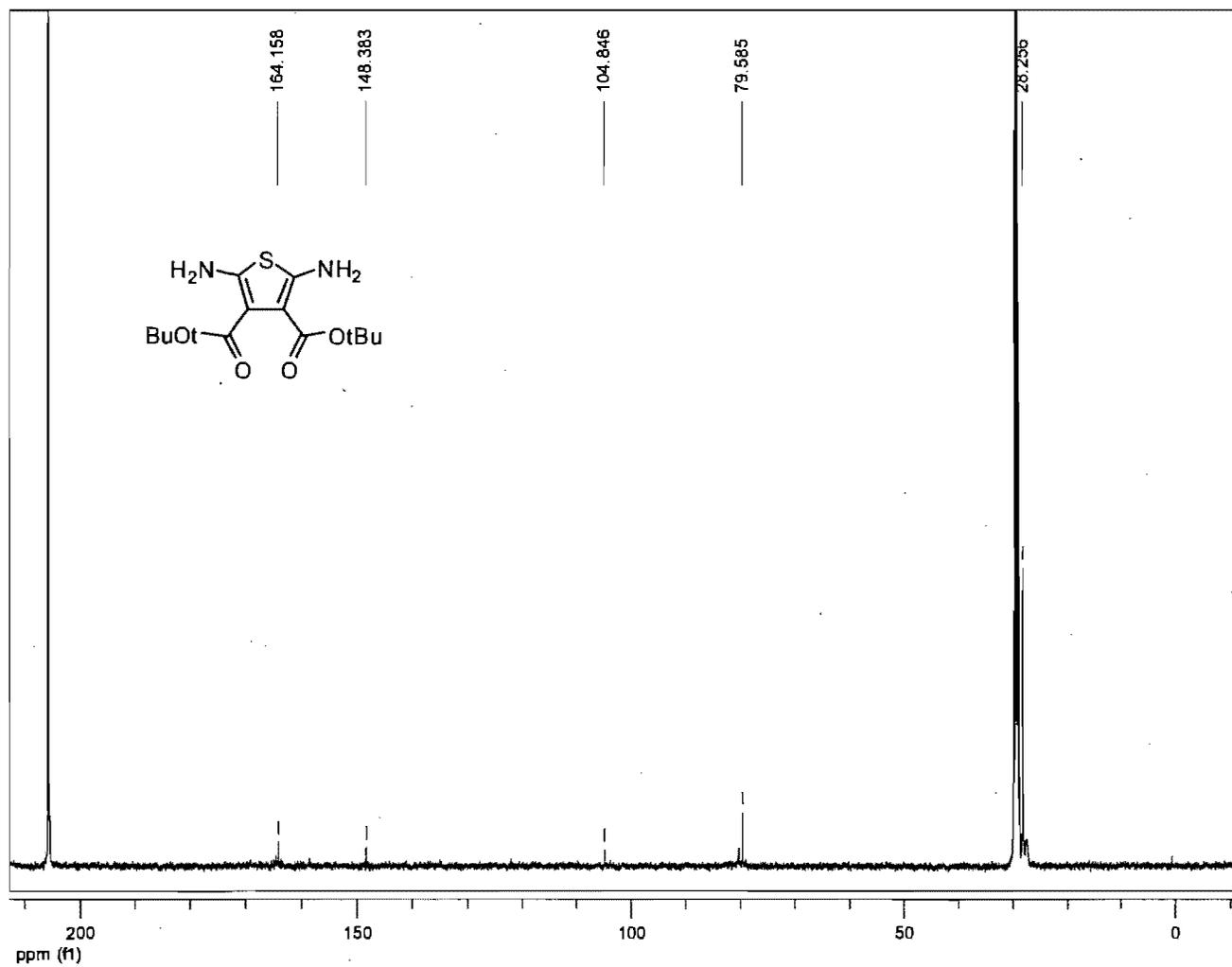


Figure 8 : ^{13}C spectrum of 14 (100 MHz, Acetone- d_6).

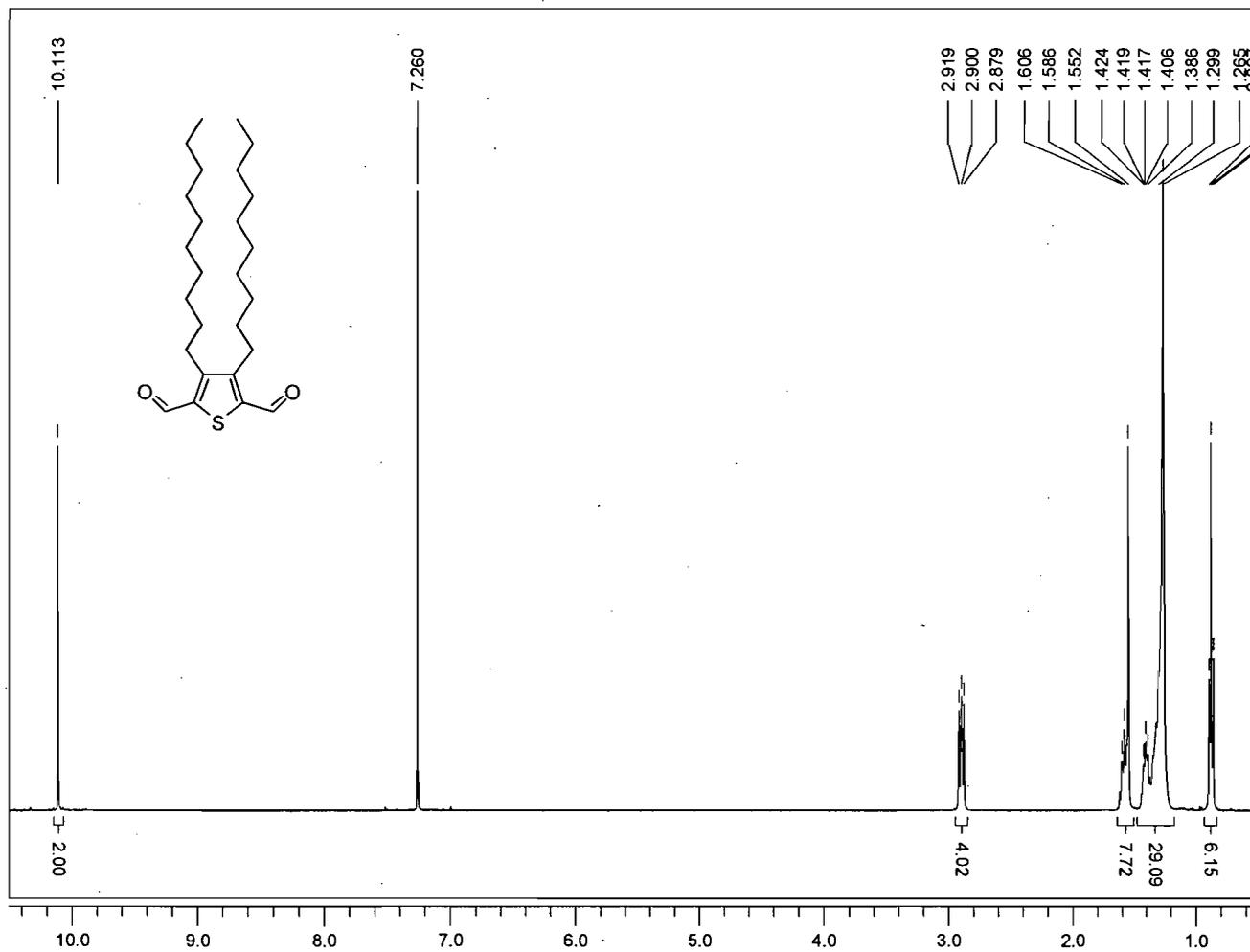


Figure 9 : ^1H spectrum of 17 (400 MHz, CDCl_3).

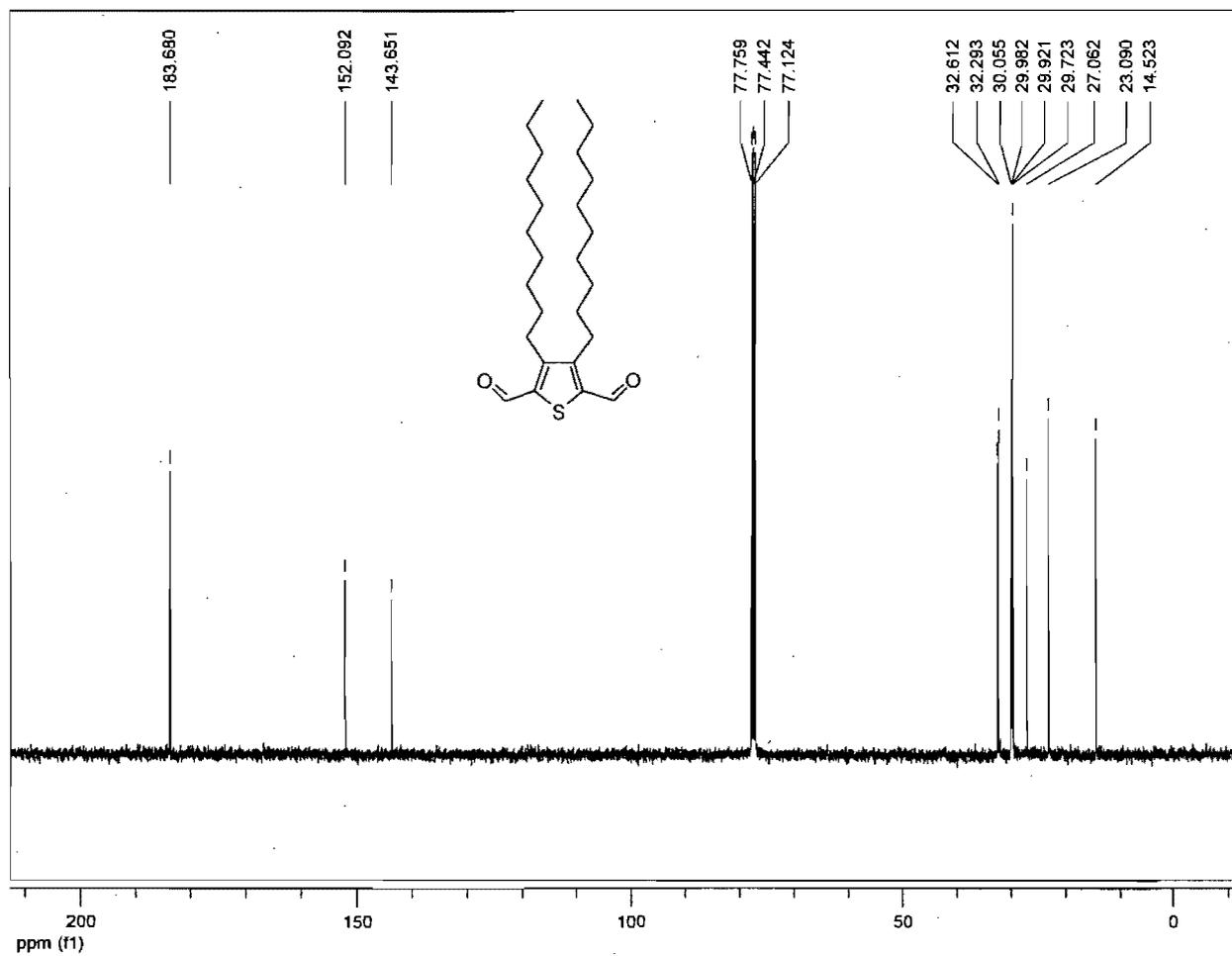


Figure 10 : ^{13}C spectrum of **18** (100 MHz, CDCl_3).

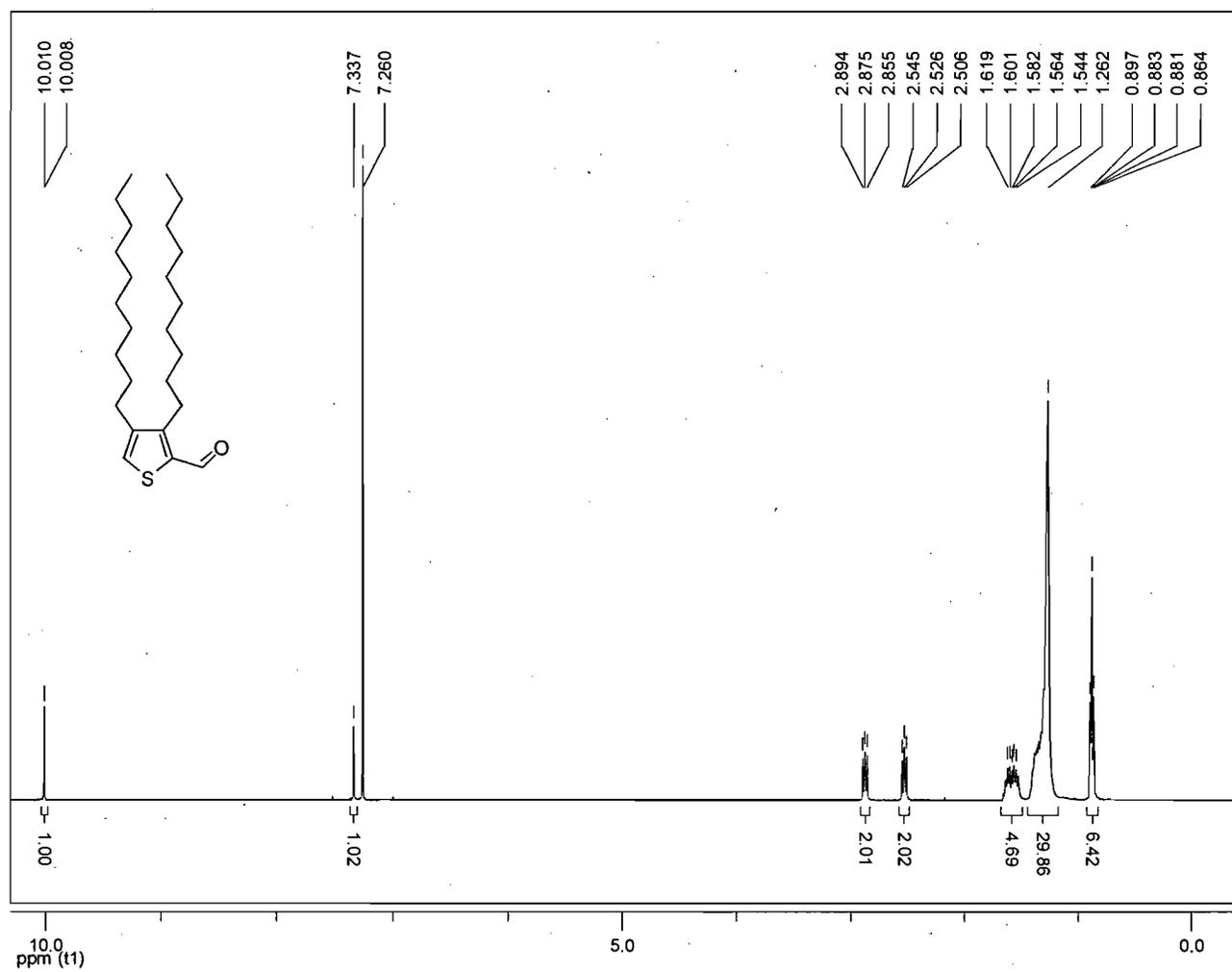


Figure 11 : ^1H spectrum of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (400 MHz, CDCl_3).

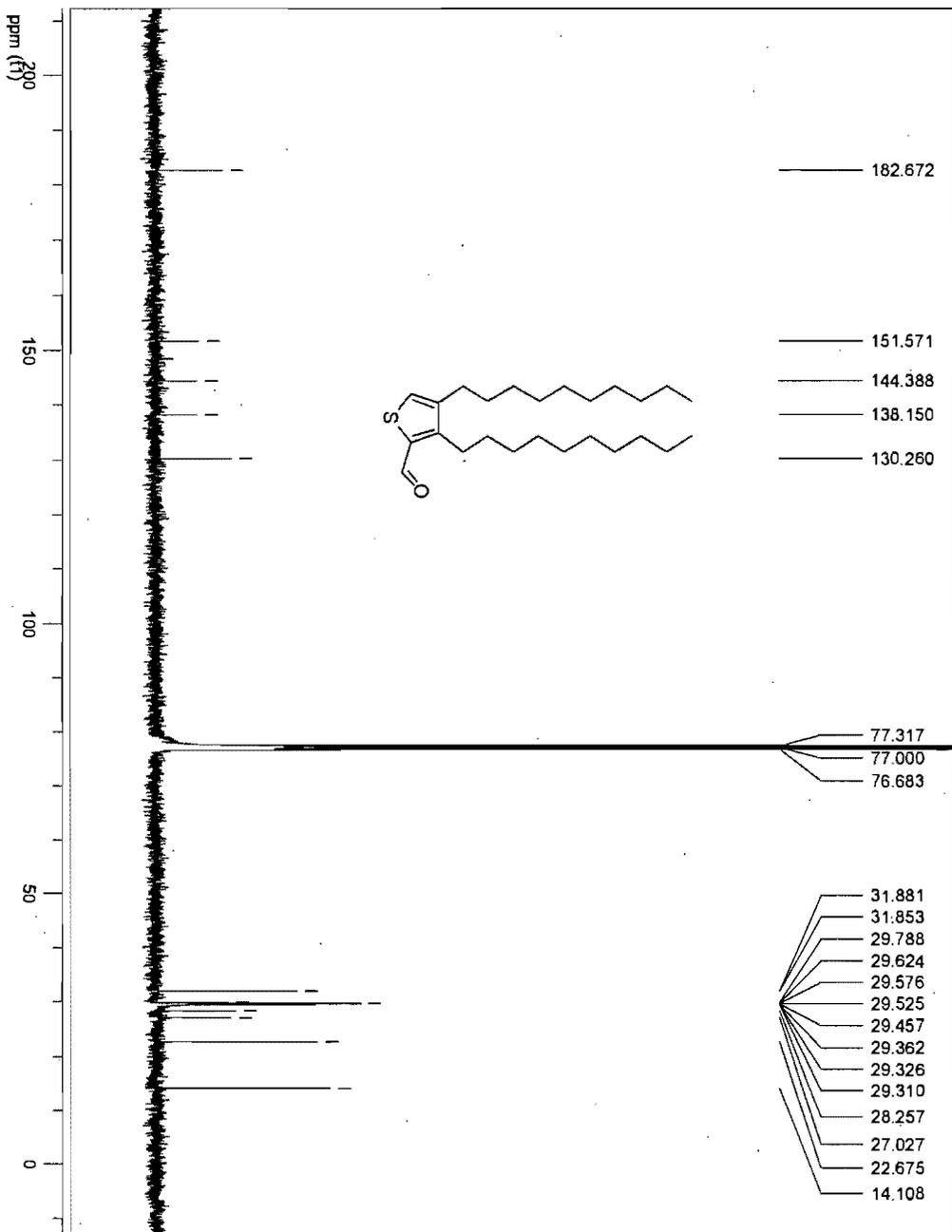


Figure 12 : ^{13}C spectrum of 3,4-Bis-decyl-thiophene-2-carbaldehyde (100 MHz, CDCl_3).

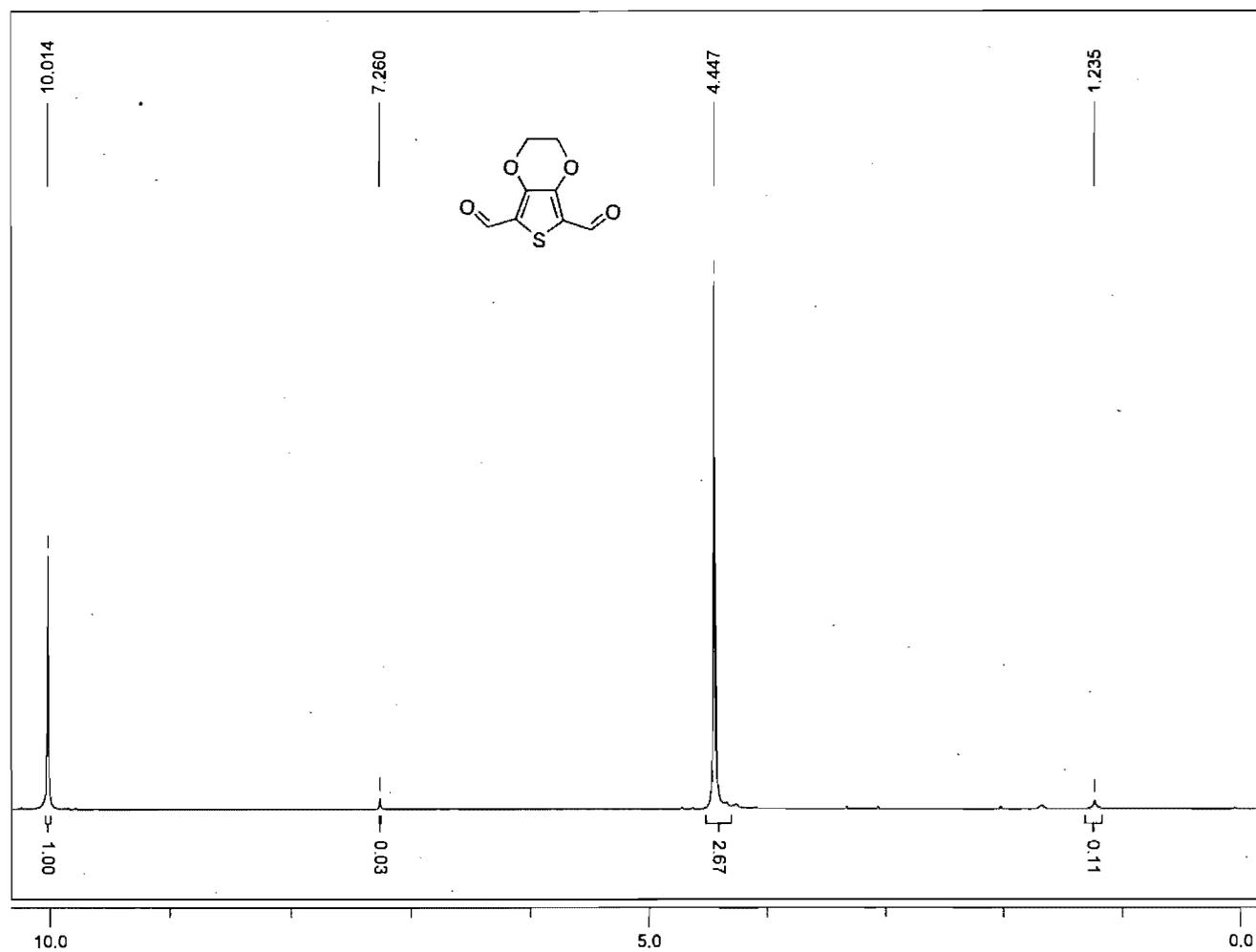


Figure 13 : ^1H spectrum of 18 (400 MHz, CDCl_3).

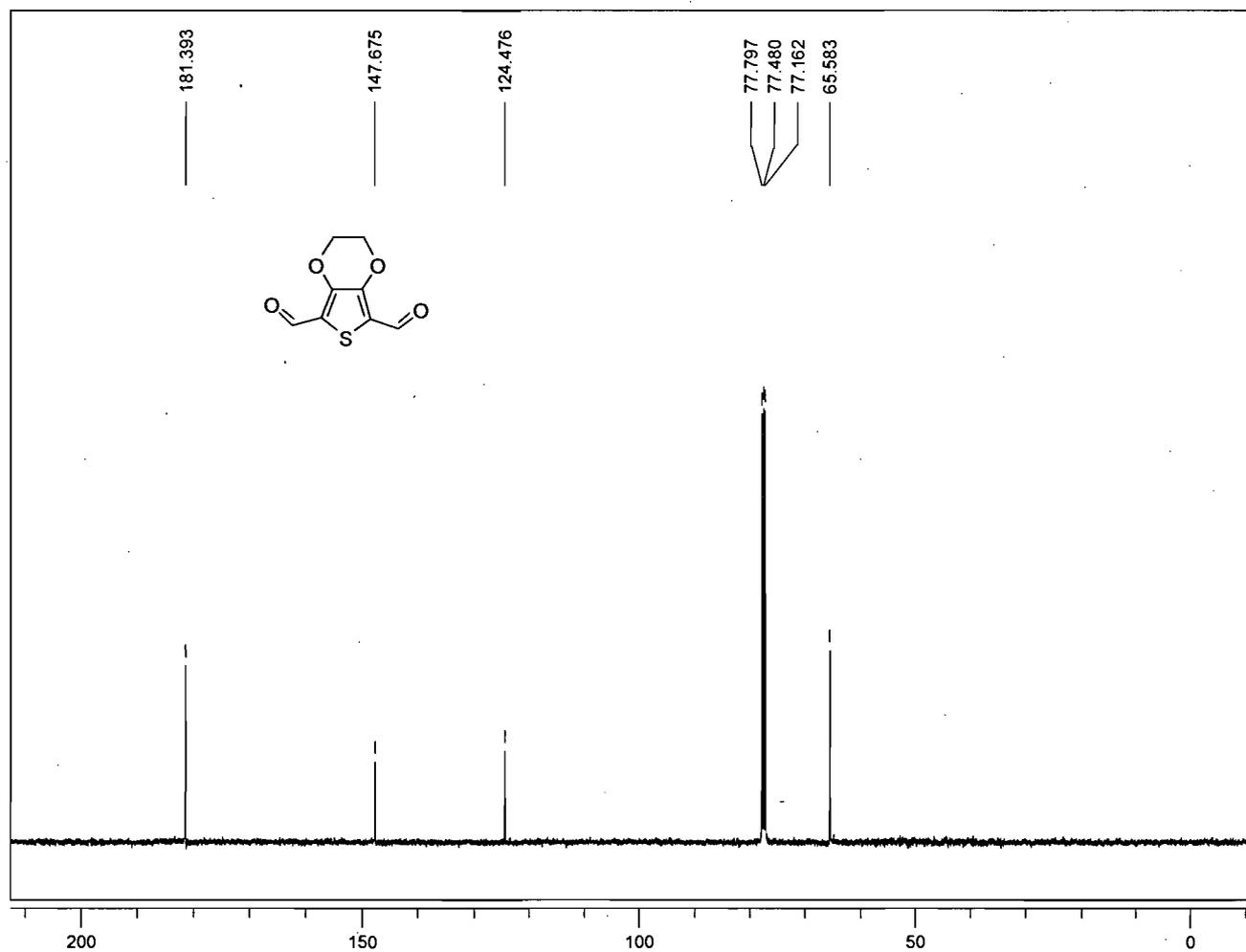


Figure 14: ^{13}C spectrum of 18 (100 MHz, CDCl_3).

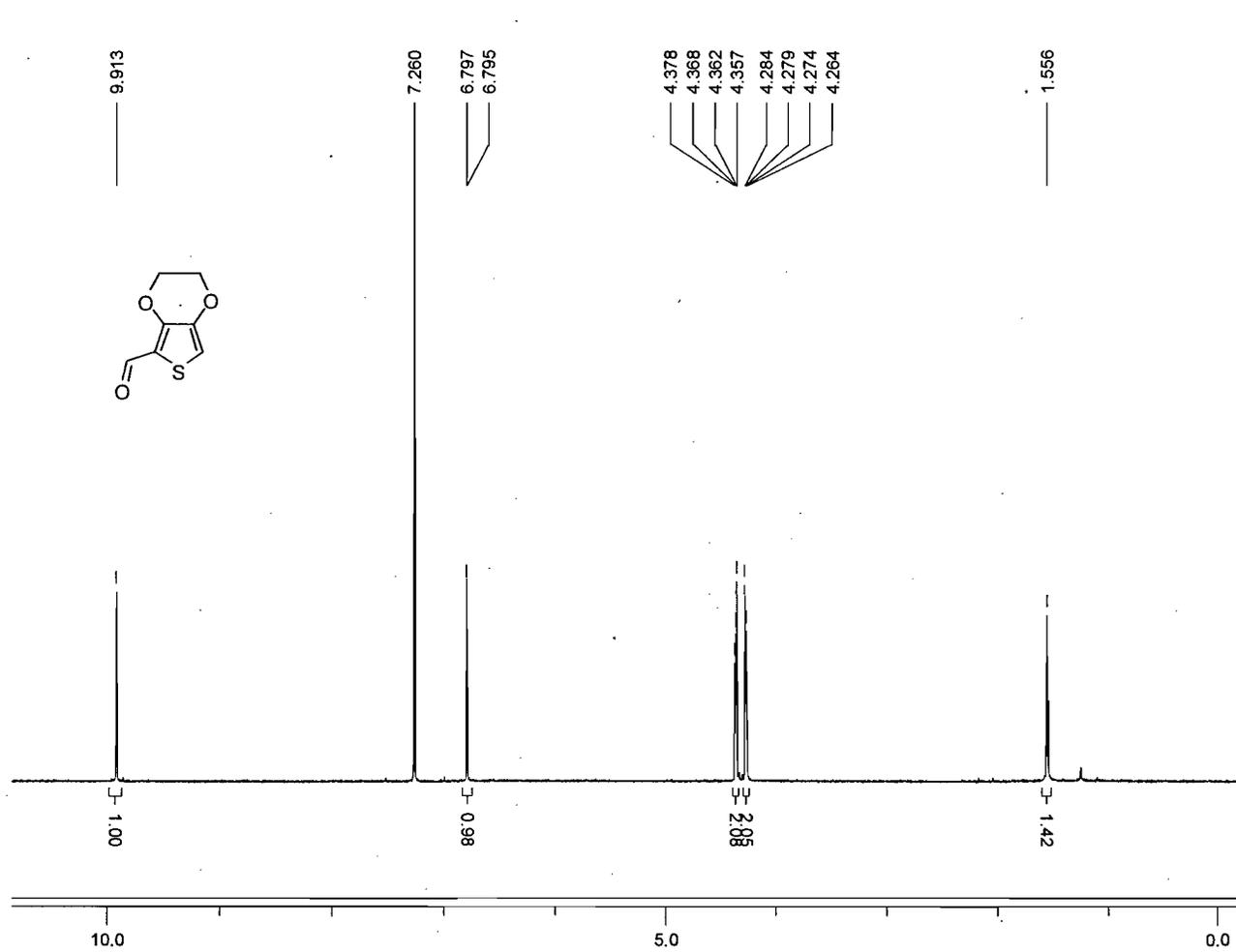


Figure 15 : ^1H spectrum of 19 (400 MHz, CDCl_3).

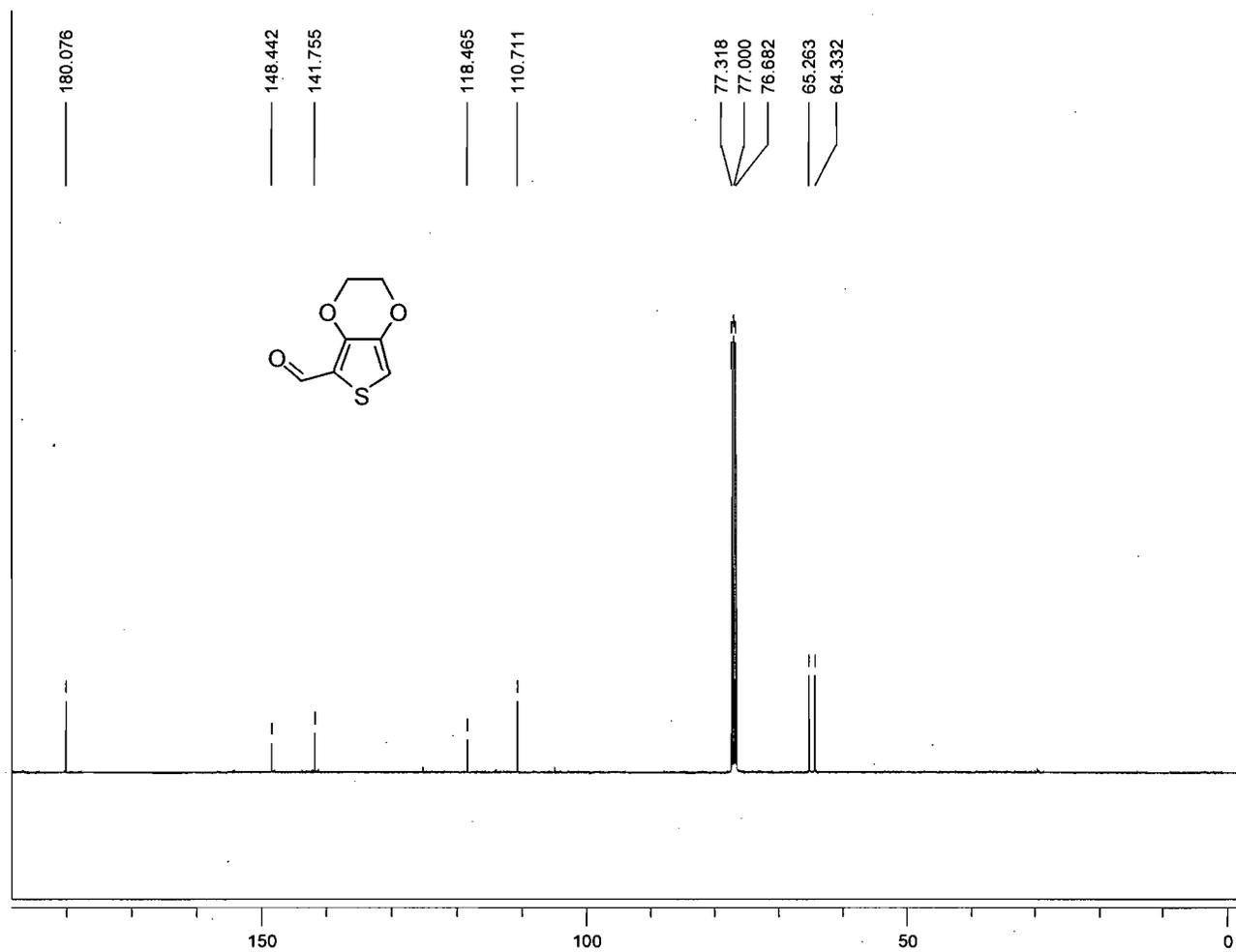


Figure 16 : ^{13}C spectrum of 19 (100 MHz, CDCl_3).

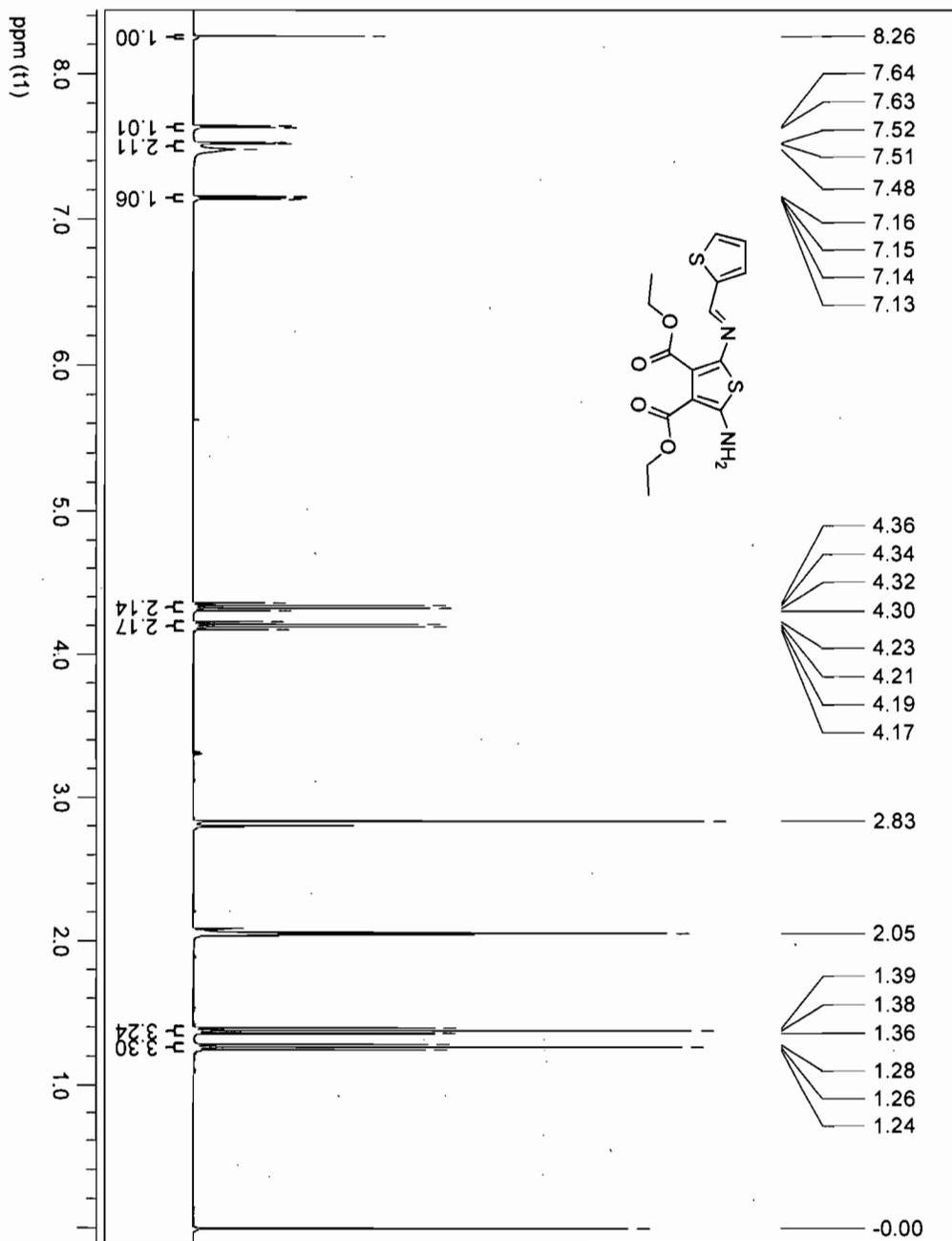


Figure 17 : ^1H spectrum of 20 (400 MHz, Acetone- d_6).

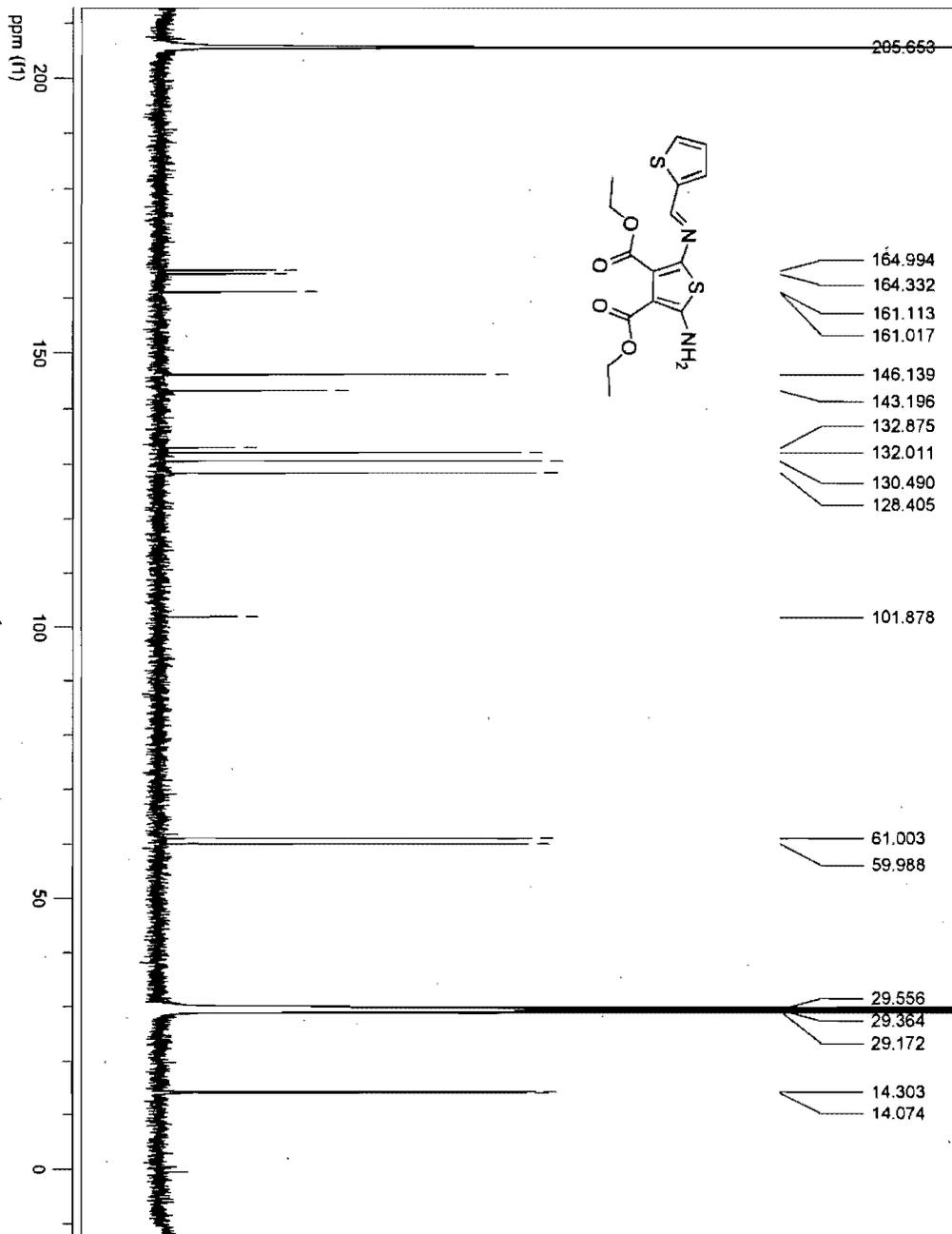
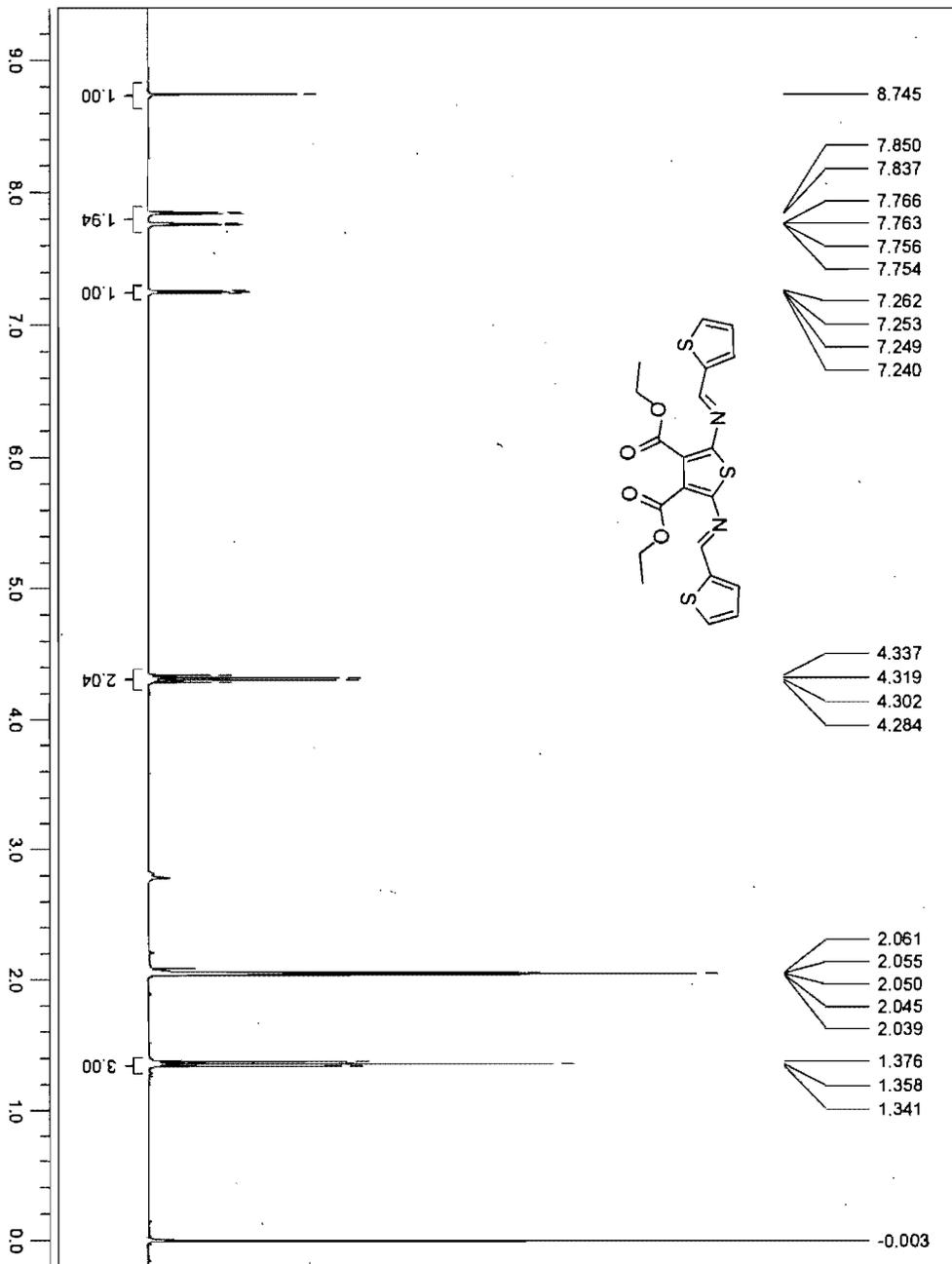


Figure 18 : ^{13}C spectrum of 20 (100 MHz, Acetone- d_6).

Figure 19 : ^1H spectrum of **21** (400 MHz, Acetone- d_6).



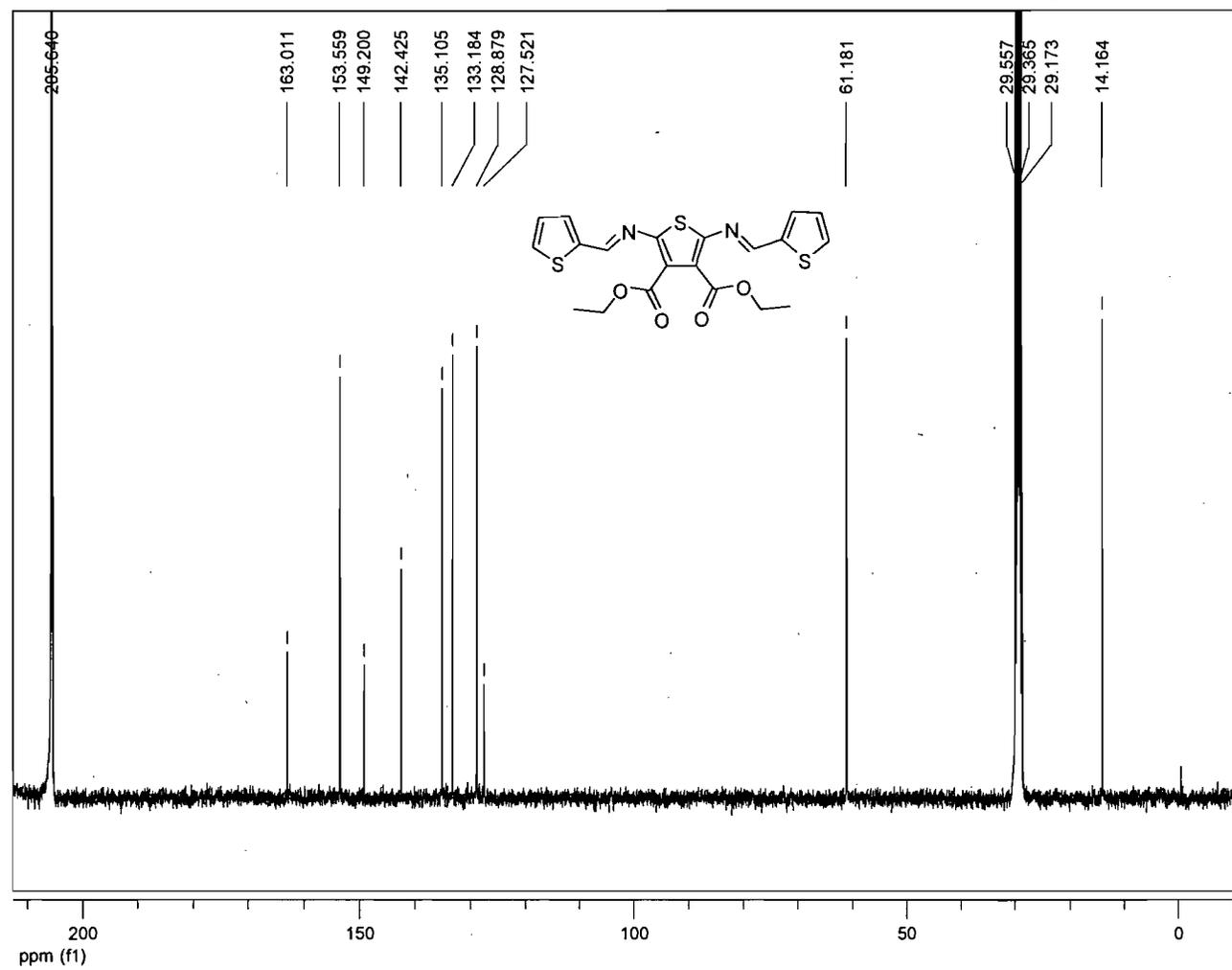


Figure 20 : ^{13}C spectrum of 21 (100 MHz, Acetone- d_6).

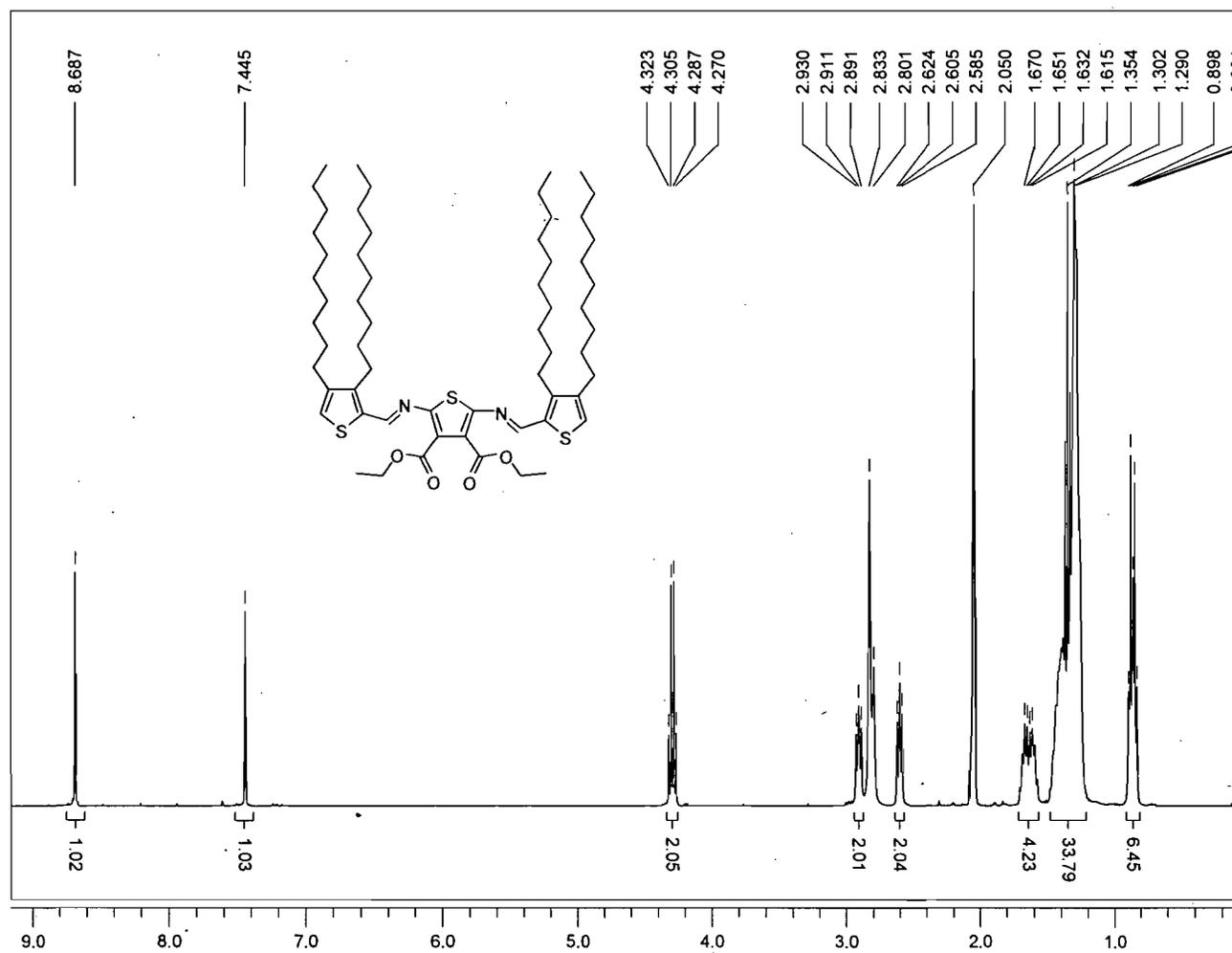


Figure 21 : ^1H spectrum of 22 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

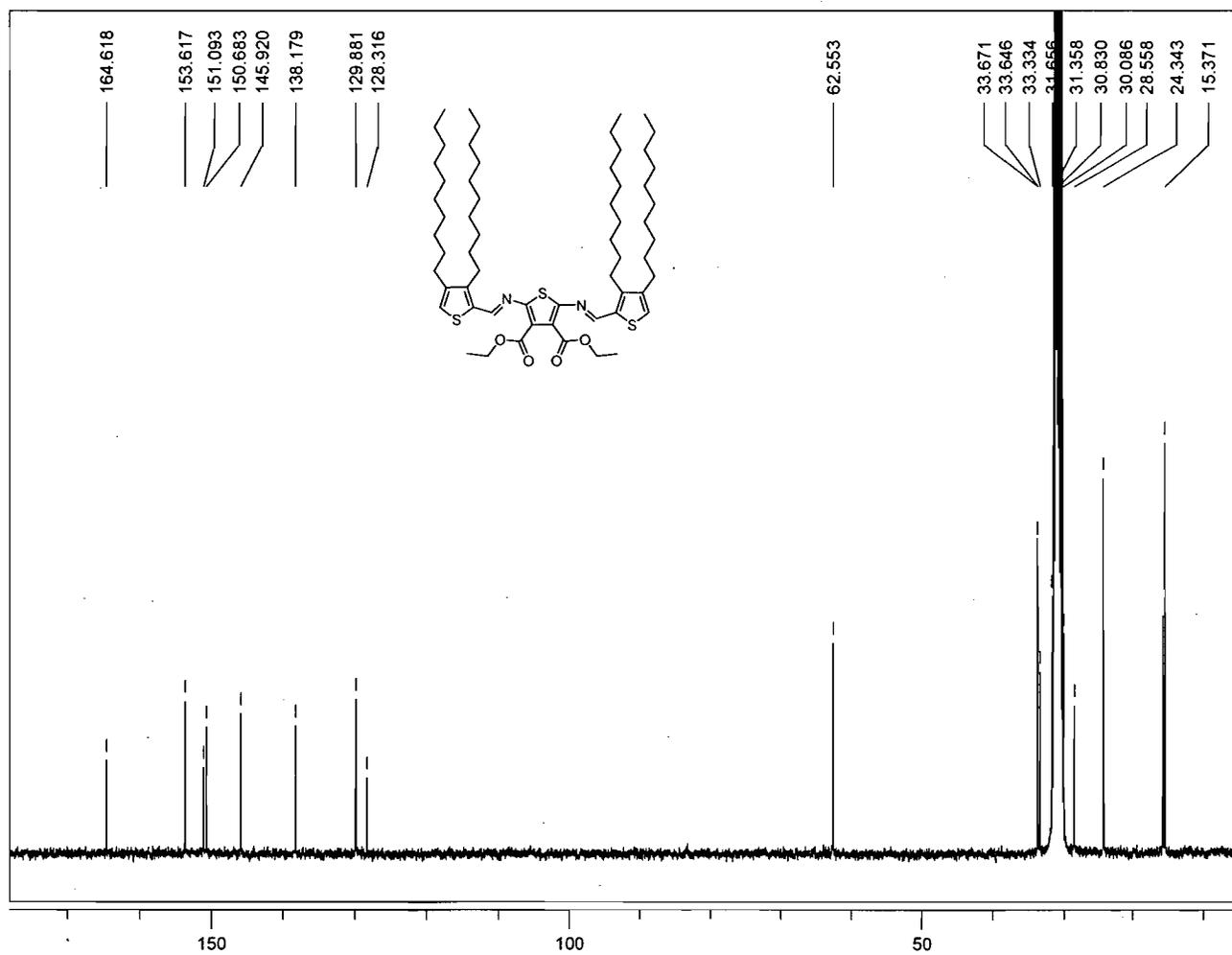


Figure 22 : ^{13}C spectrum of 22 (100 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

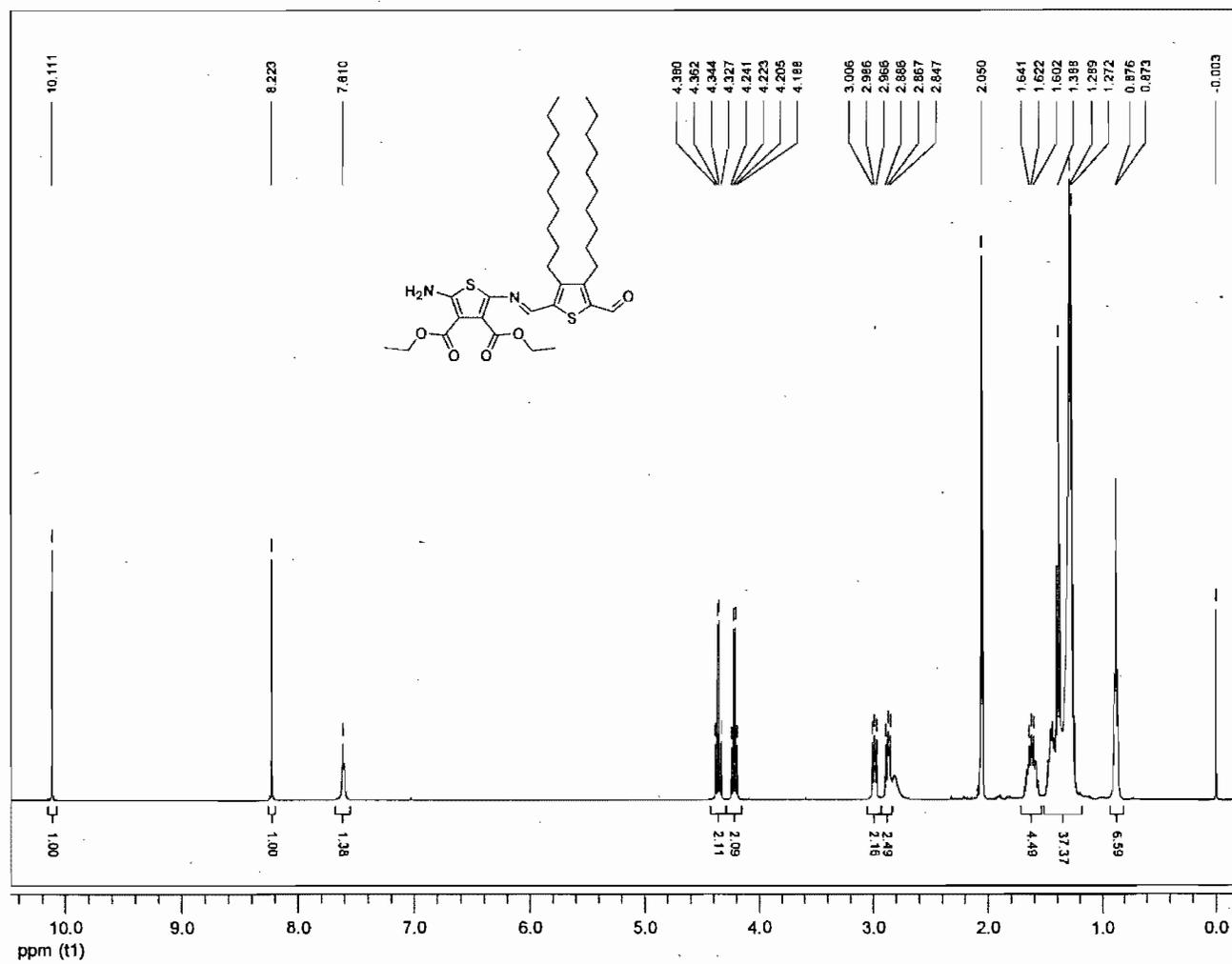


Figure 23: ¹H spectrum of 26 (400 MHz, Acetone-*d*₆).

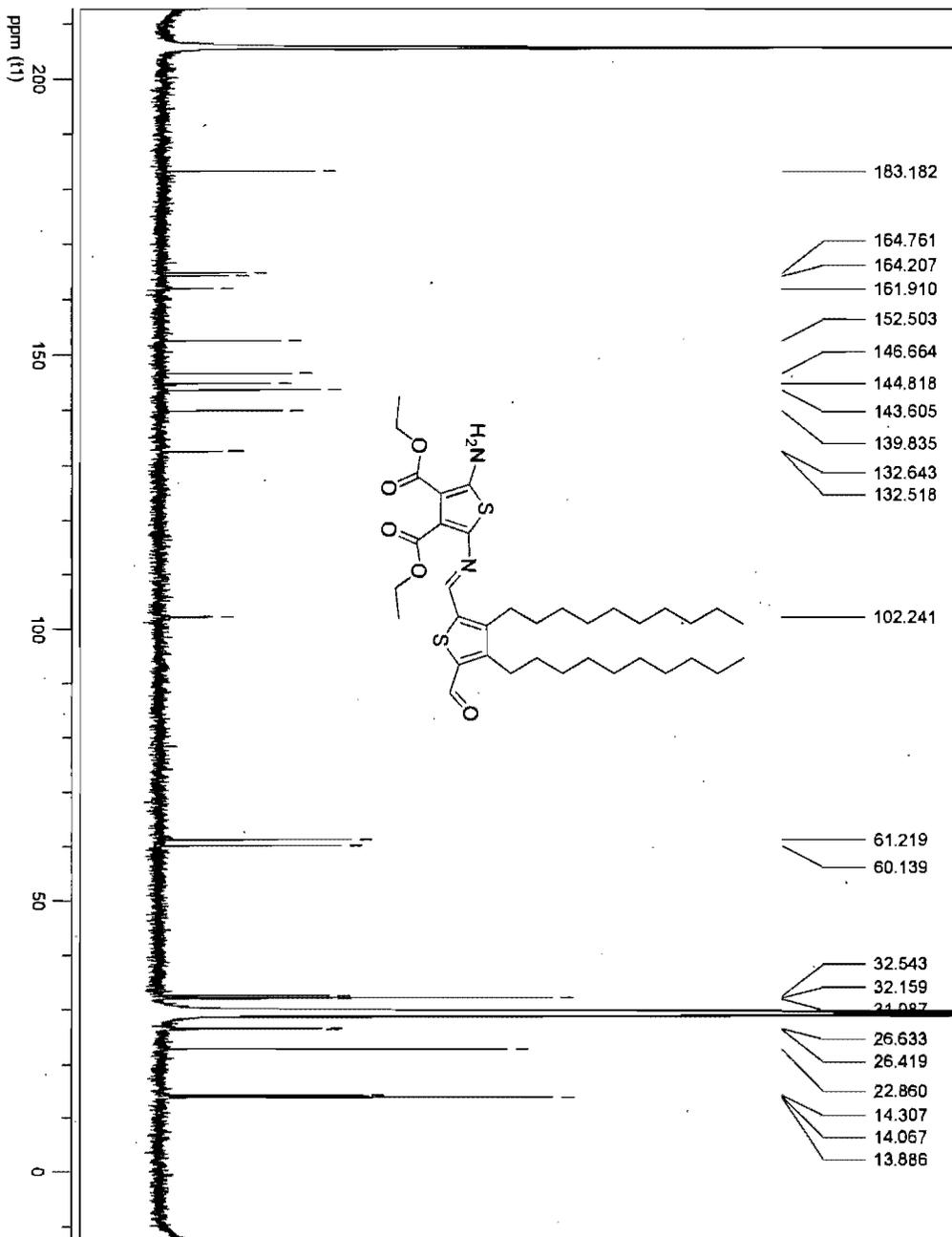


Figure 24 : ^{13}C spectrum of 26 (100 MHz, Acetone- d_6).

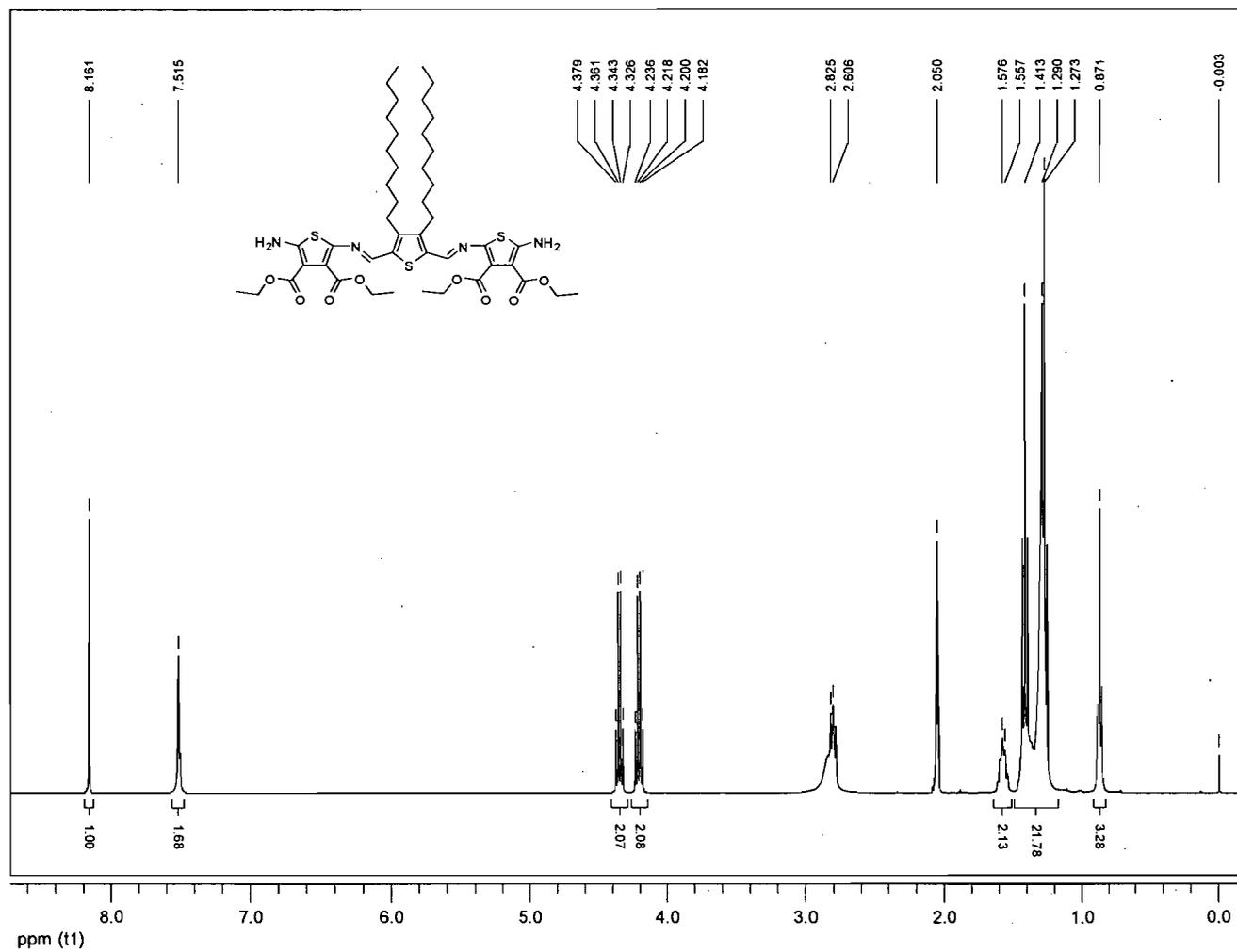


Figure 25: ^1H spectrum of 27 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

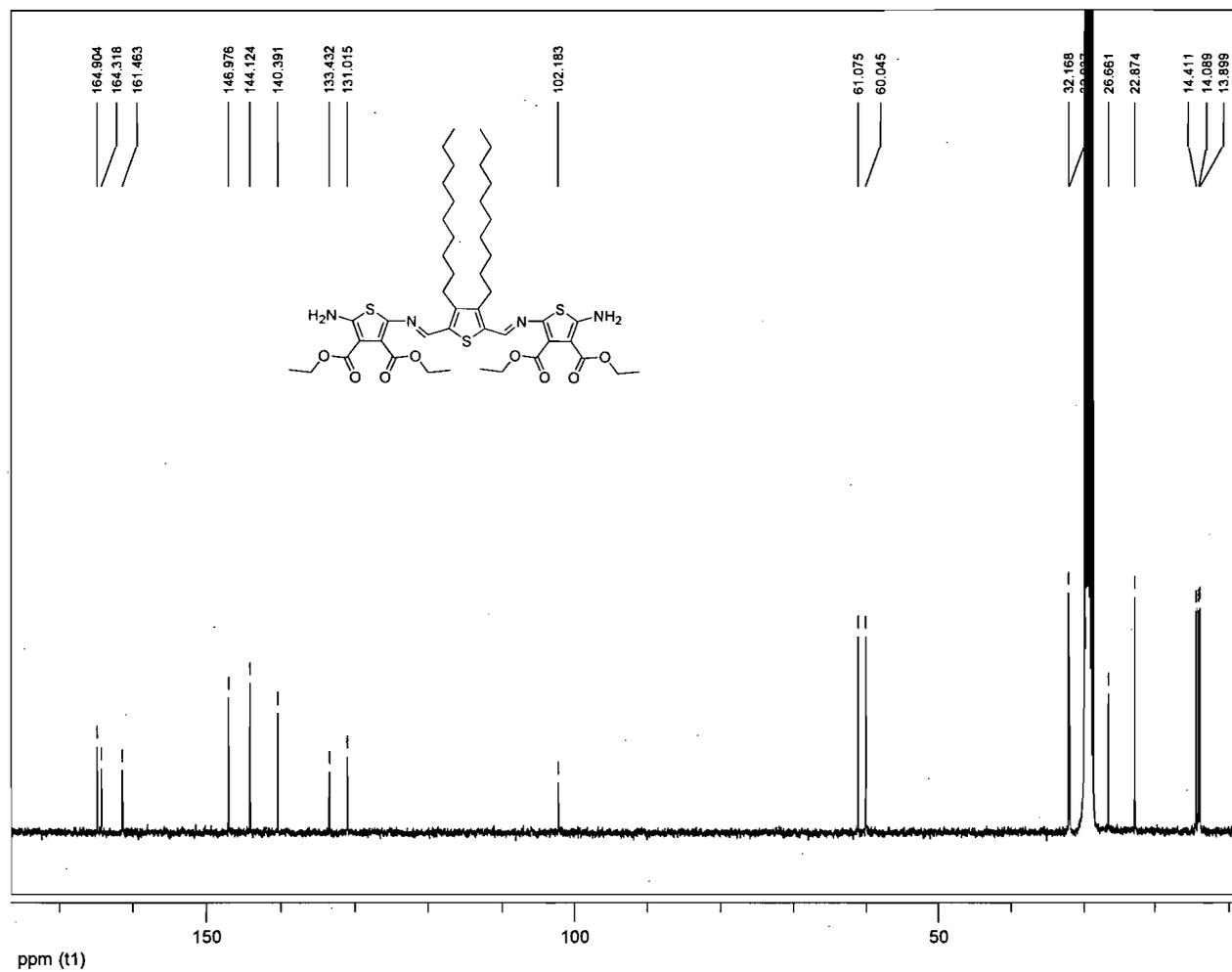


Figure 26: ^{13}C spectrum of 27 (100 MHz, Acetone- d_6).

Figure 27: ¹H spectrum of 28 (400 MHz, Acetone-d₆).

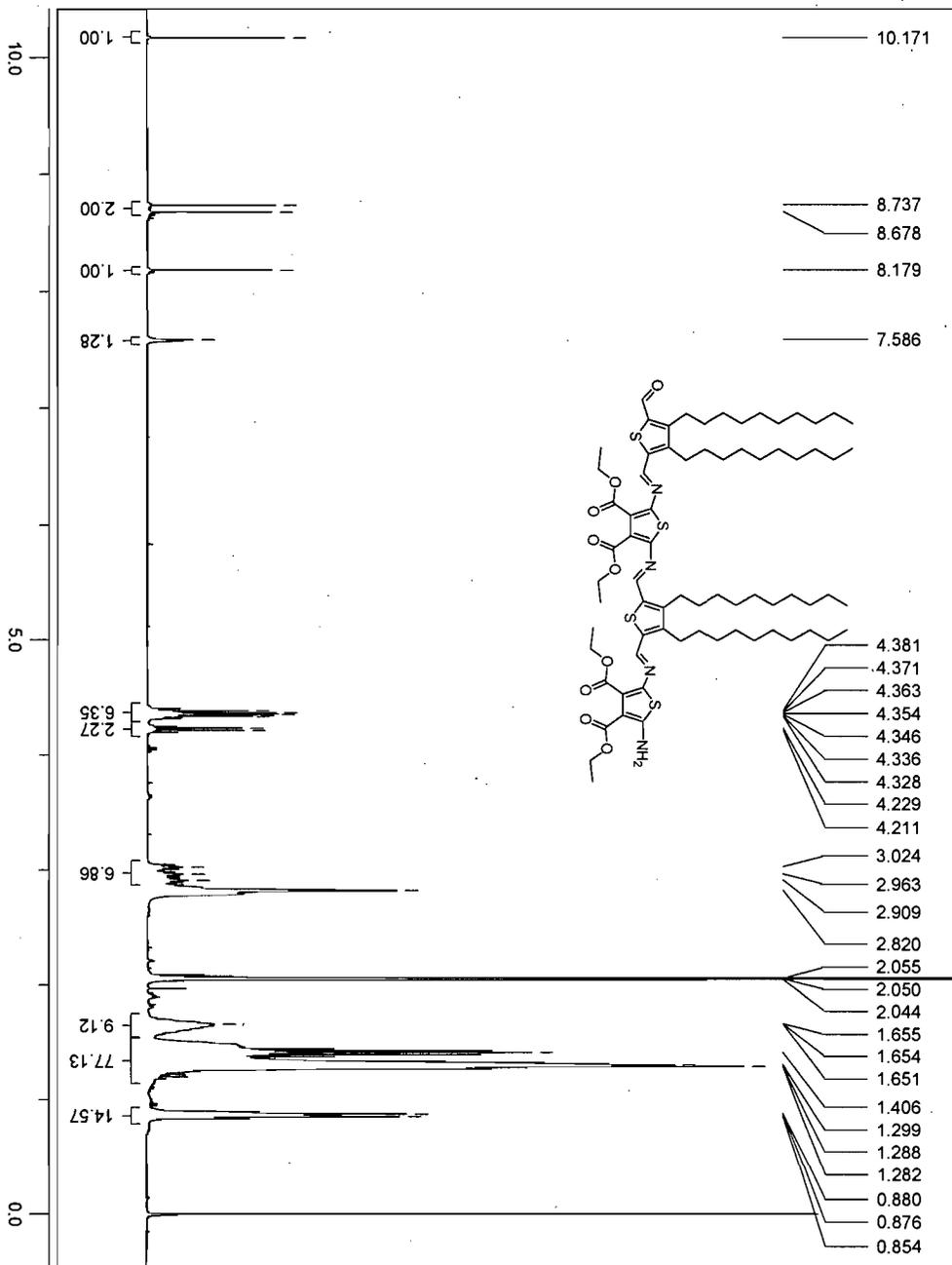
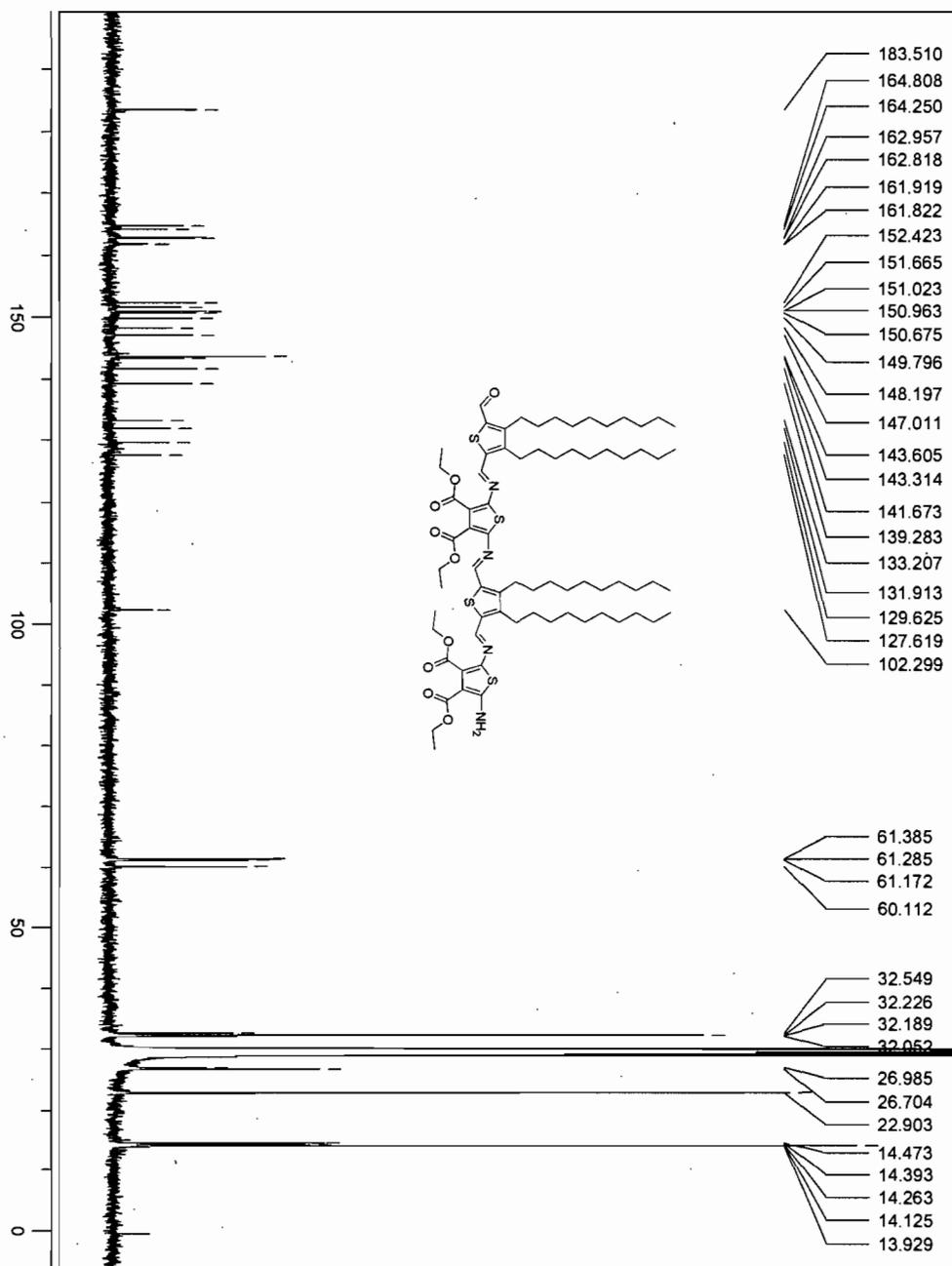


Figure 28: ^{13}C spectrum of 28 (100 MHz, Acetone- d_6).



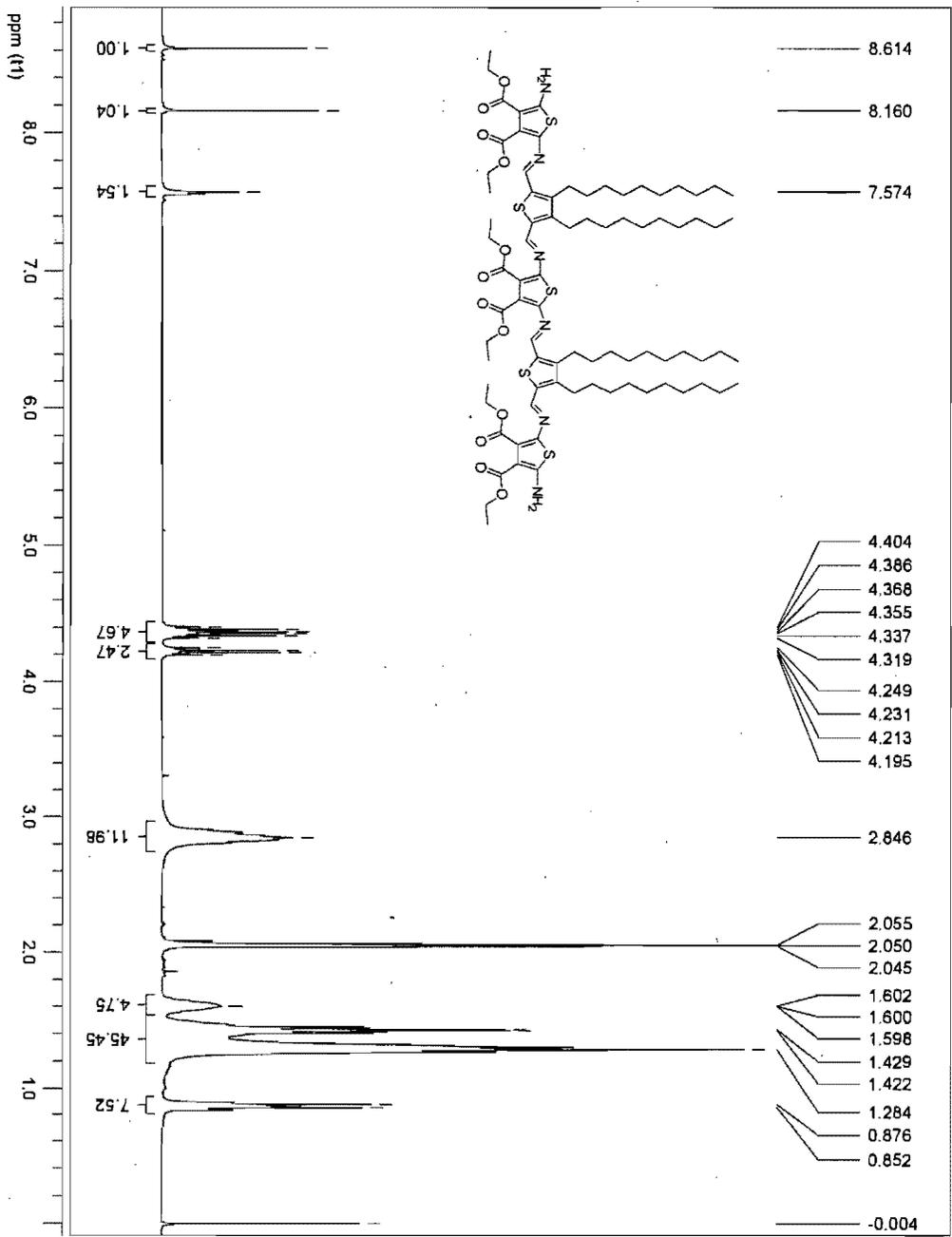


Figure 29: ¹H spectrum of 29 (400 MHz, Acetone-d₆)

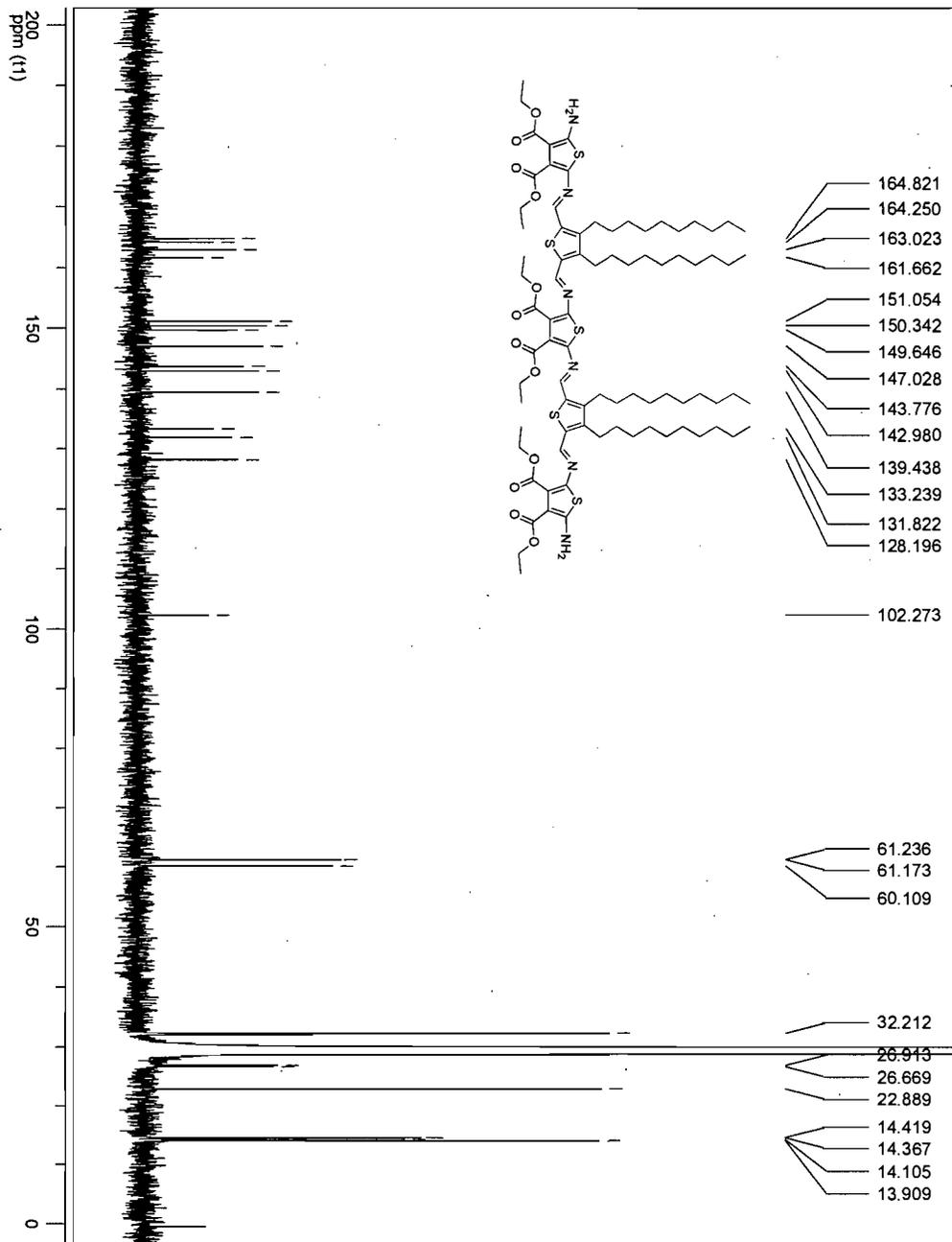


Figure 30: ^{13}C spectrum of 29 (100 MHz, Acetone- d_6).

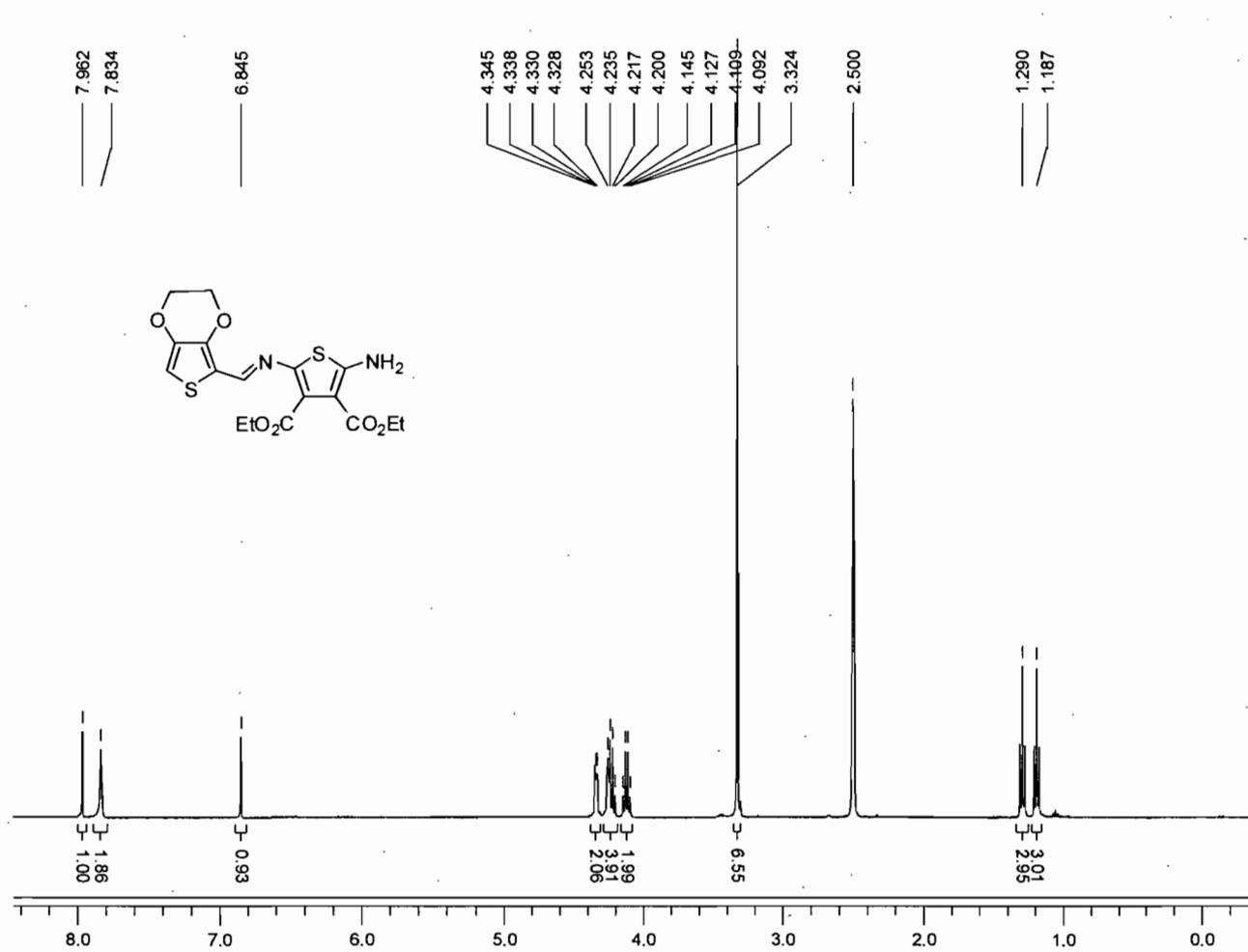


Figure 31 : ^1H spectrum of 31 (400 MHz, Acetone- d_6).

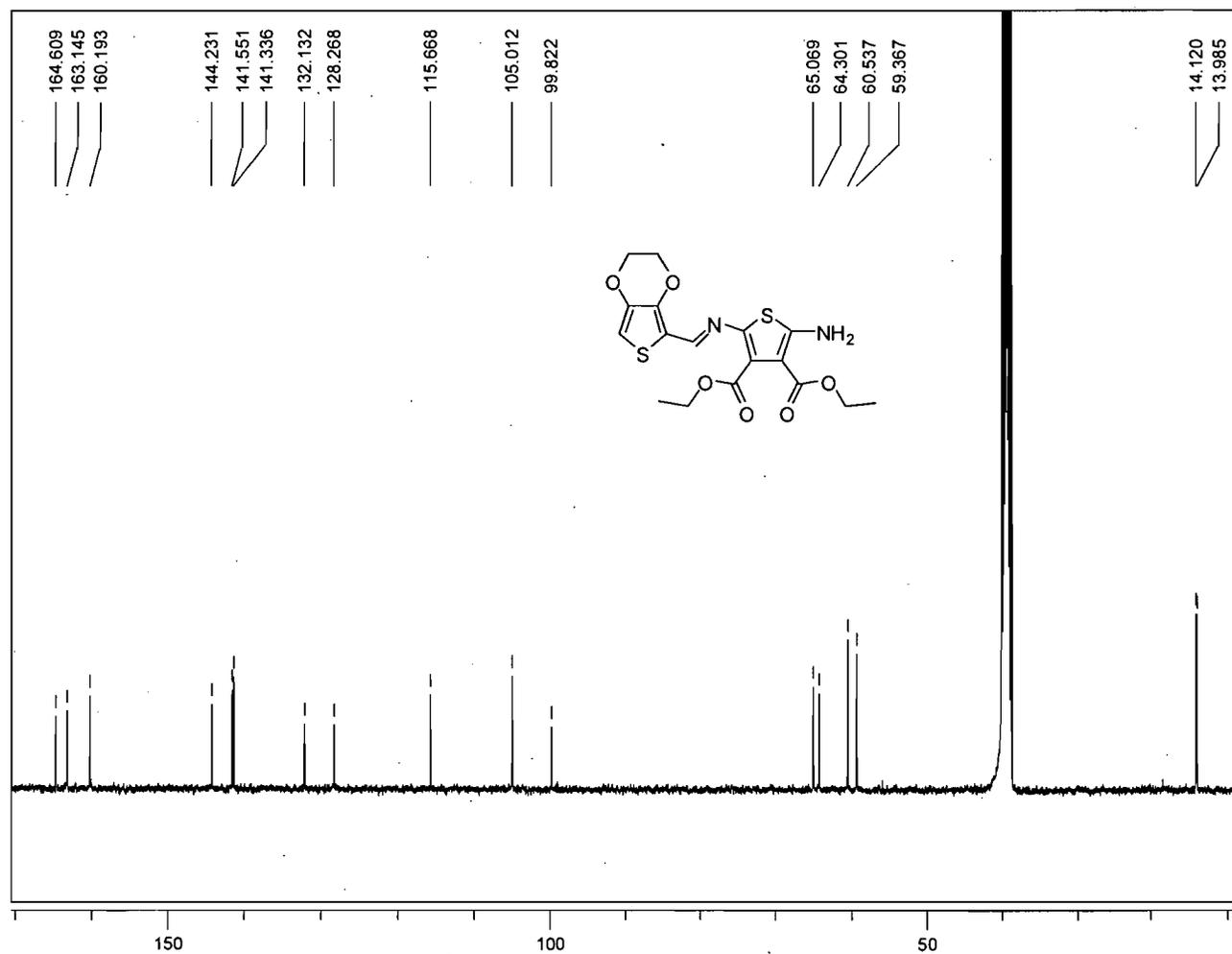


Figure 32 : ^{13}C spectrum of 31 (100 MHz, Acetone- d_6).

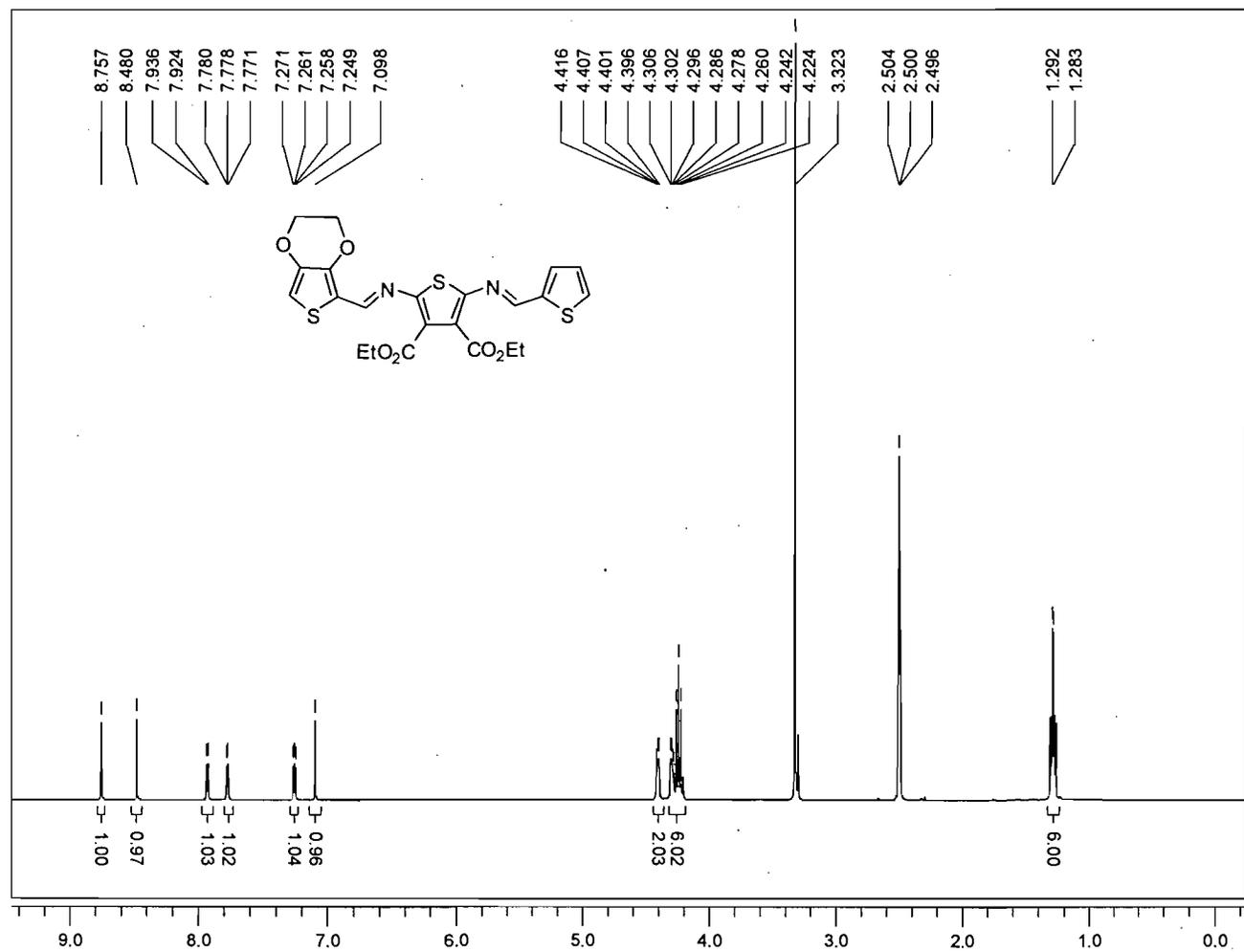
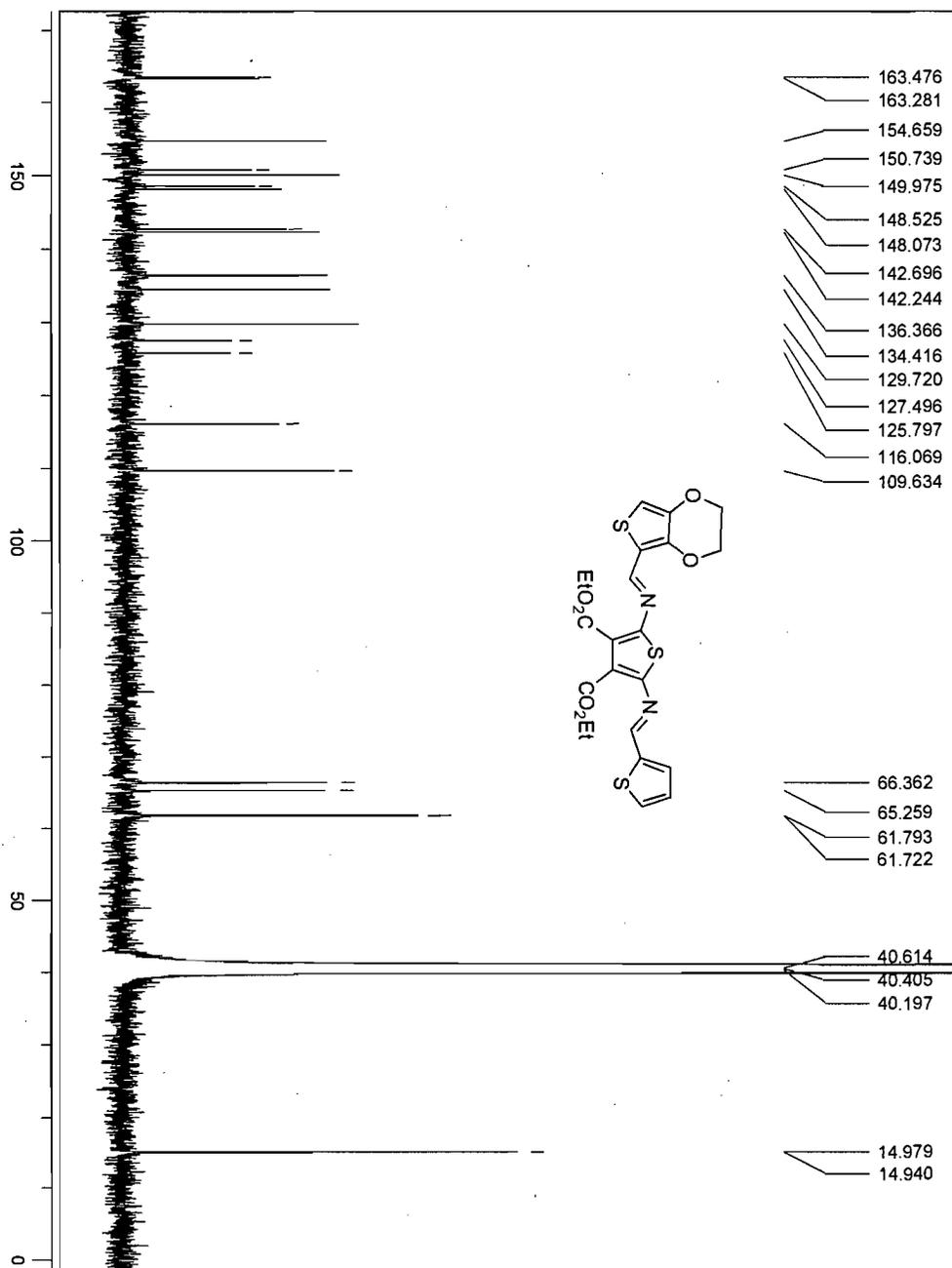


Figure 33 : ^1H spectrum of **34** (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

Figure 34 : ^{13}C spectrum of **34** (100 MHz, Acetone- d_6).



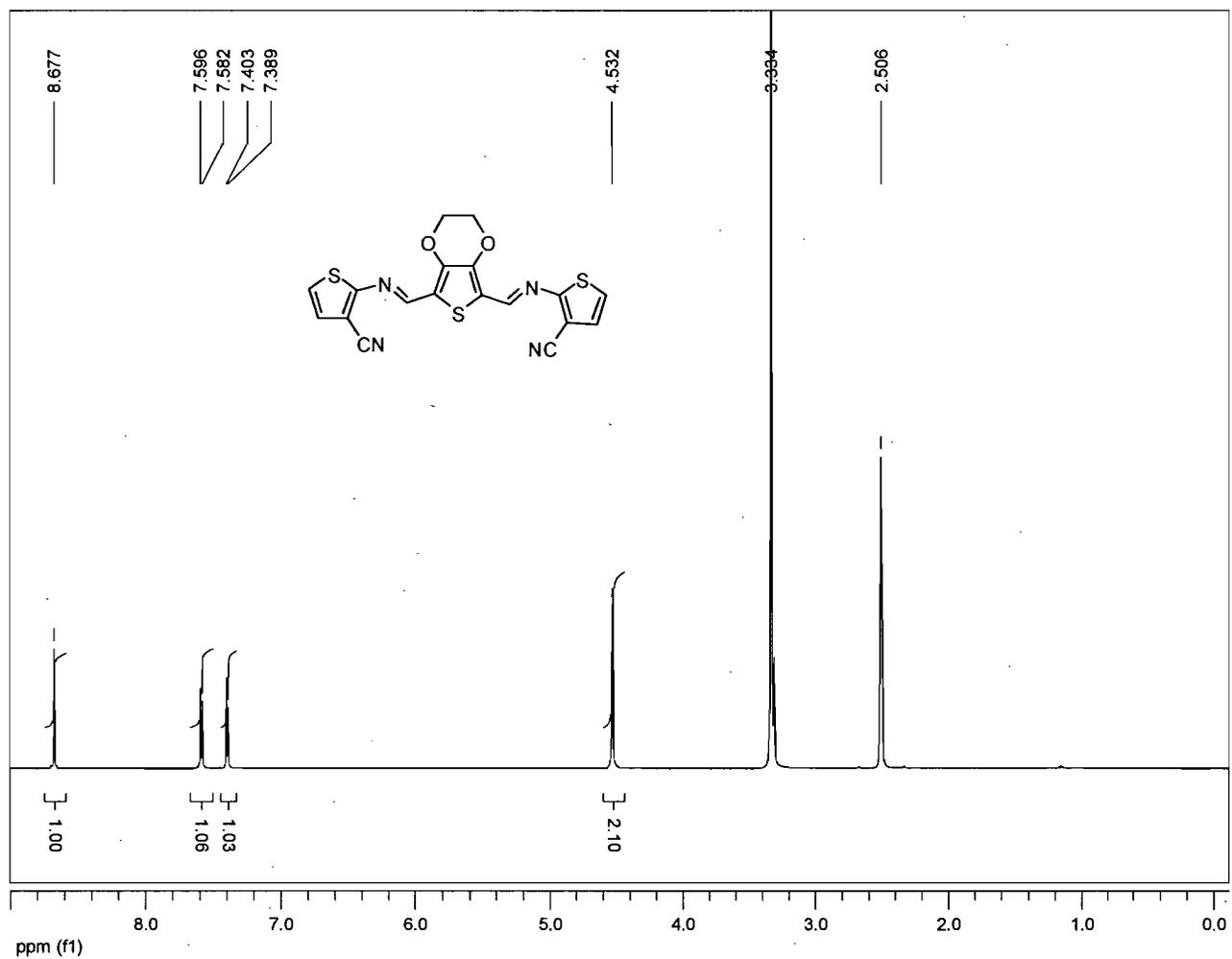


Figure 35 : ^1H spectrum of 33 (400 MHz, DMSO).

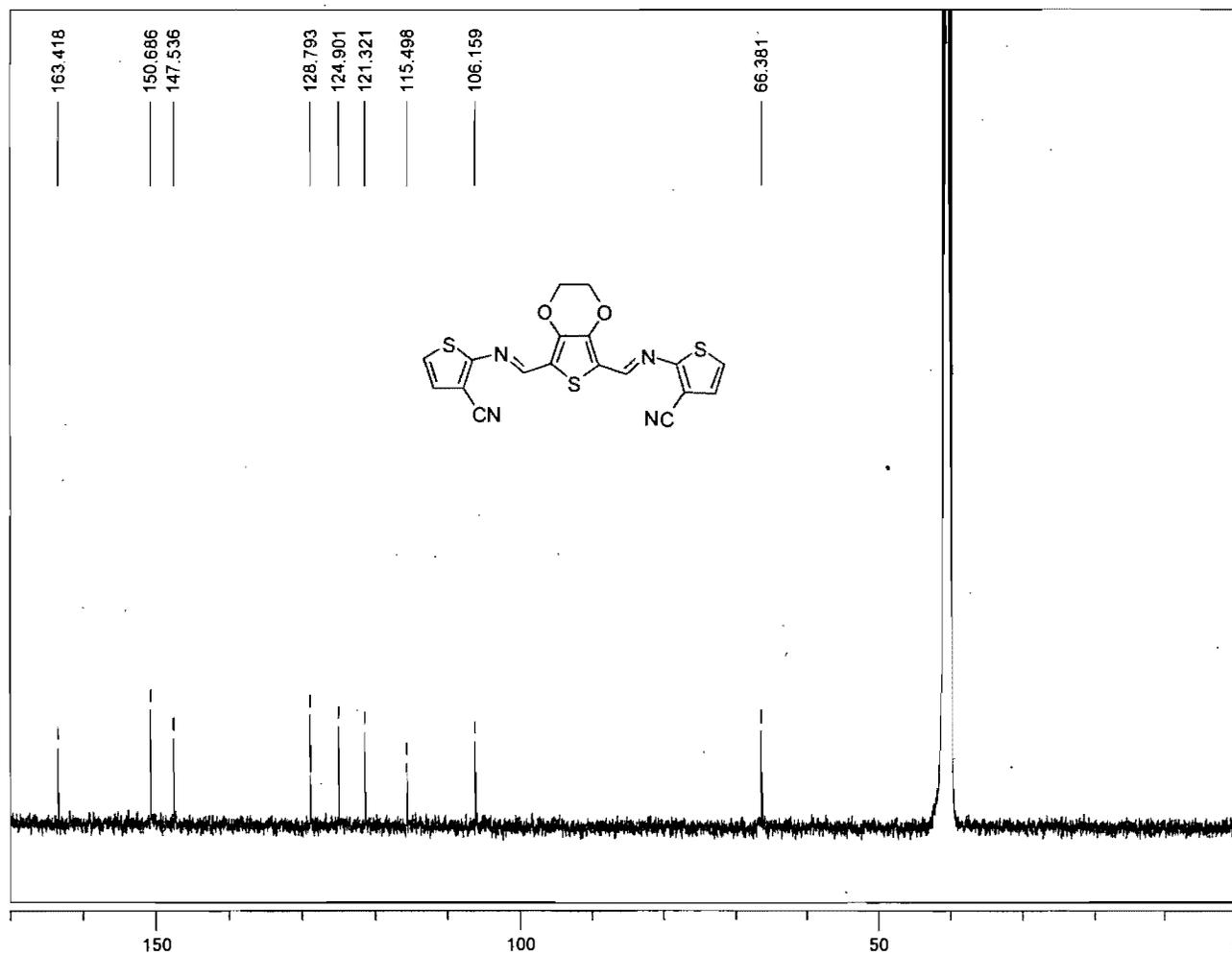


Figure 36 : ^{13}C spectrum of **33** (100 MHz, DMSO).

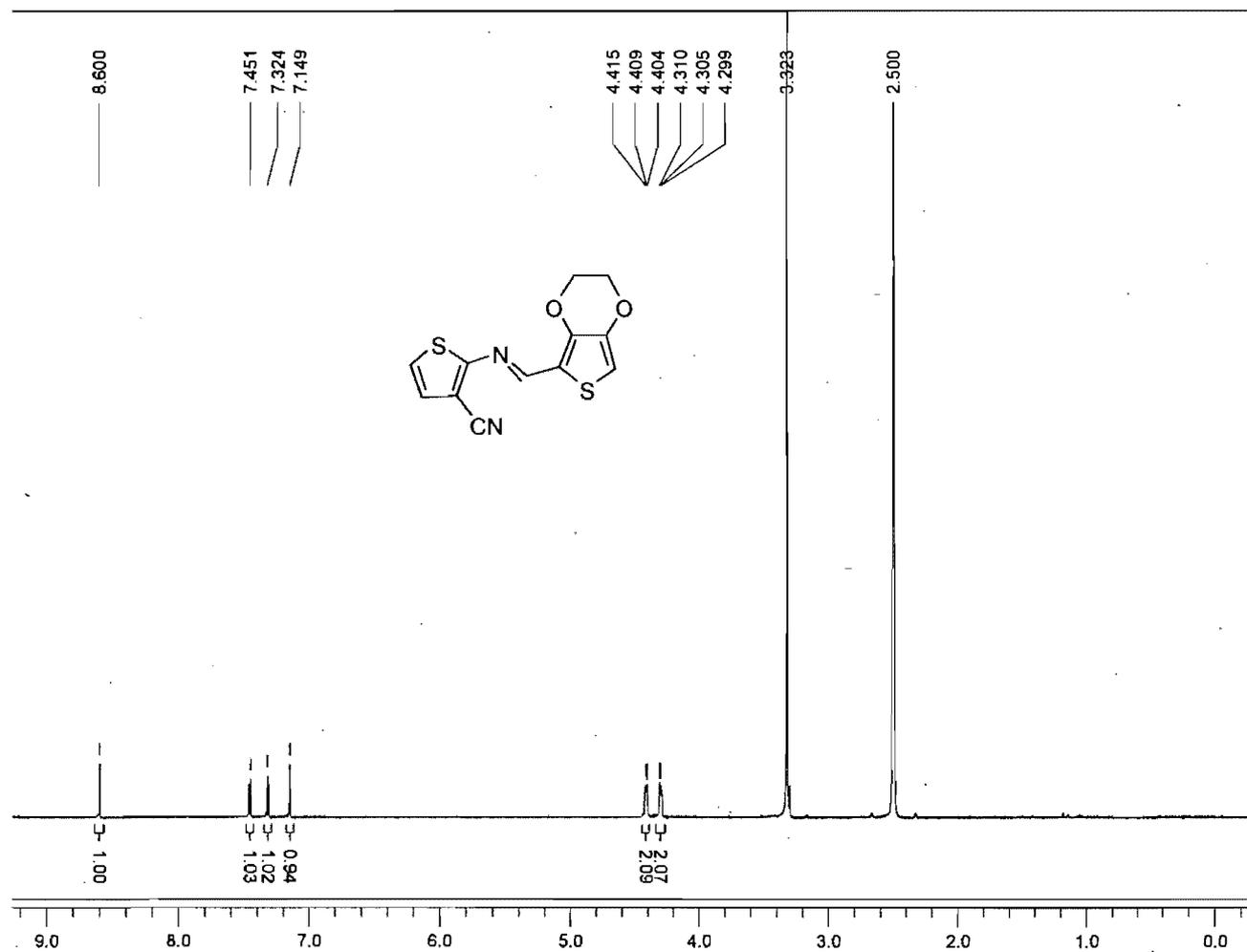


Figure 37 : ¹H spectrum of 32 (400 MHz, DMSO).

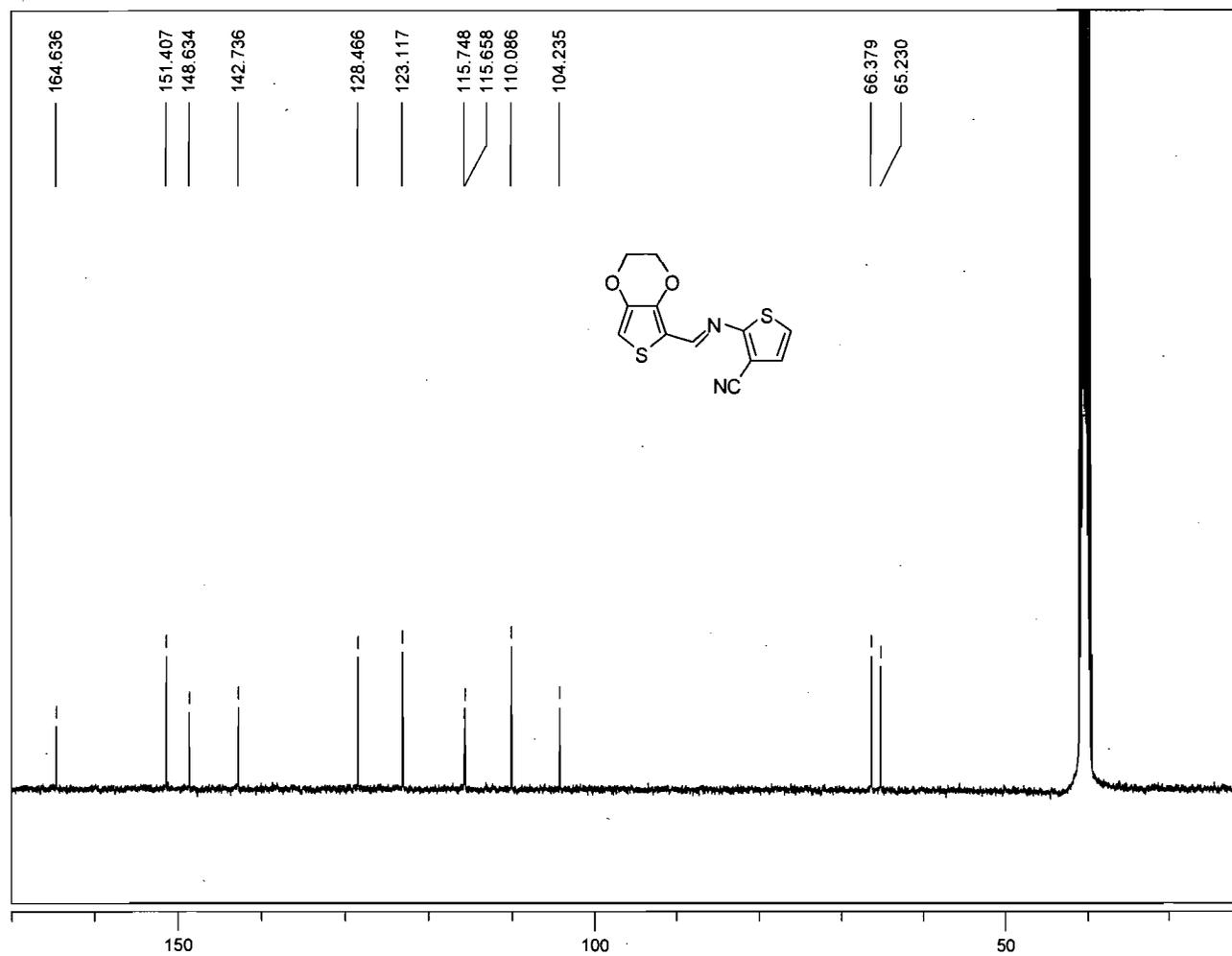


Figure 38 : ^{13}C spectrum of 32 (100 MHz, DMSO)

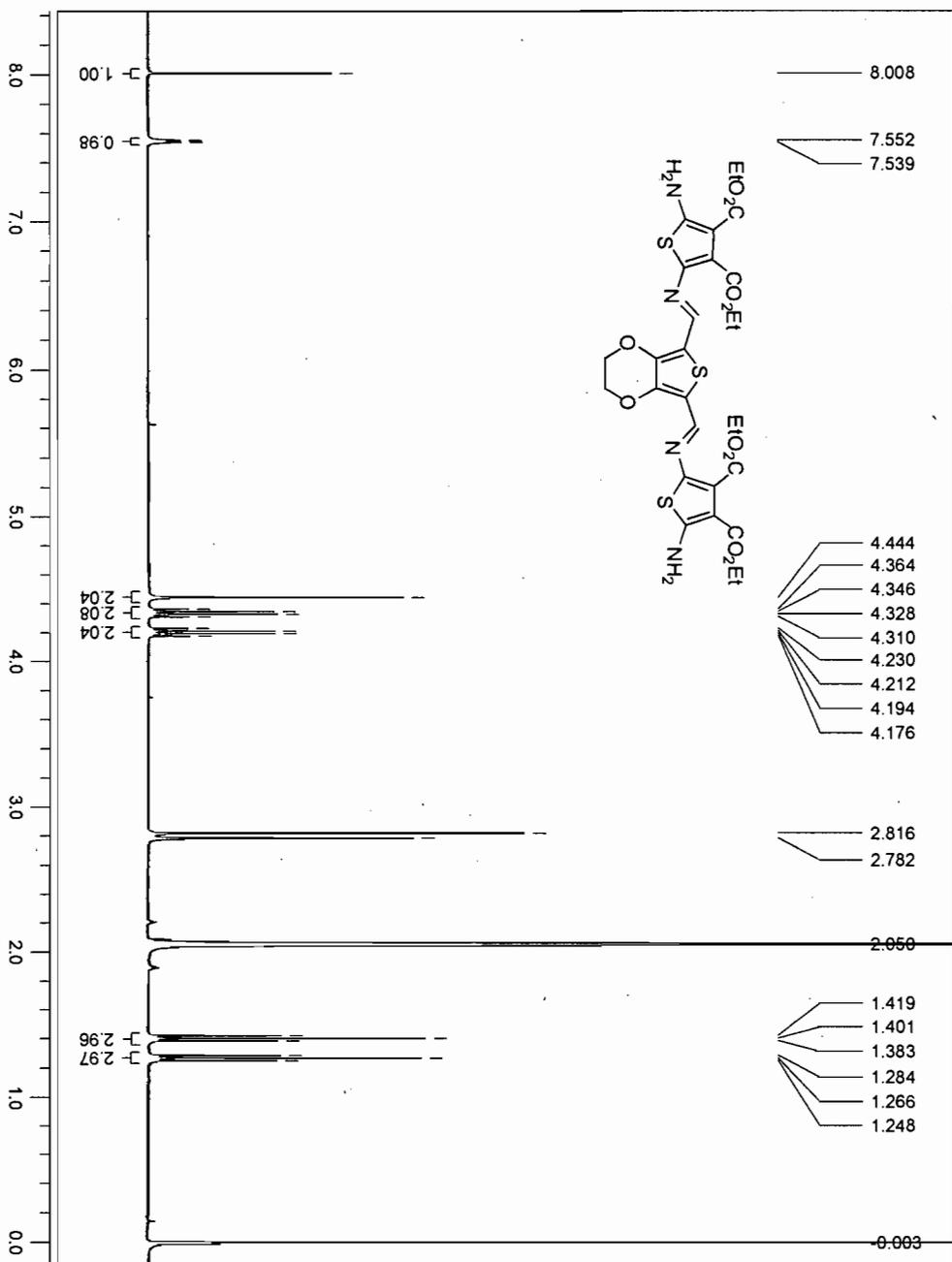


Figure 39 : ^1H spectrum of 35 (400 MHz, Acetone- d_6).

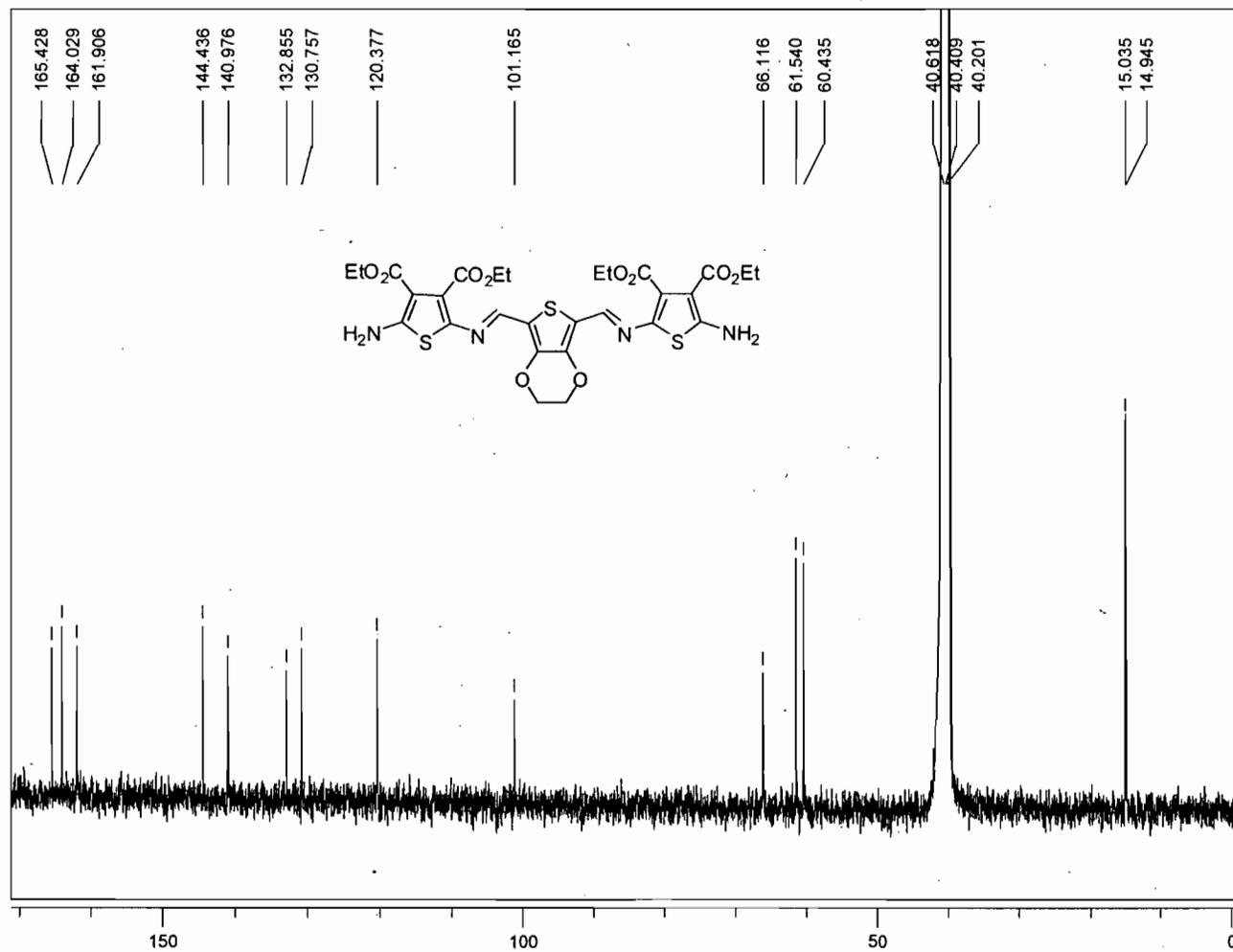


Figure 40 : ^{13}C spectrum of 35 (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

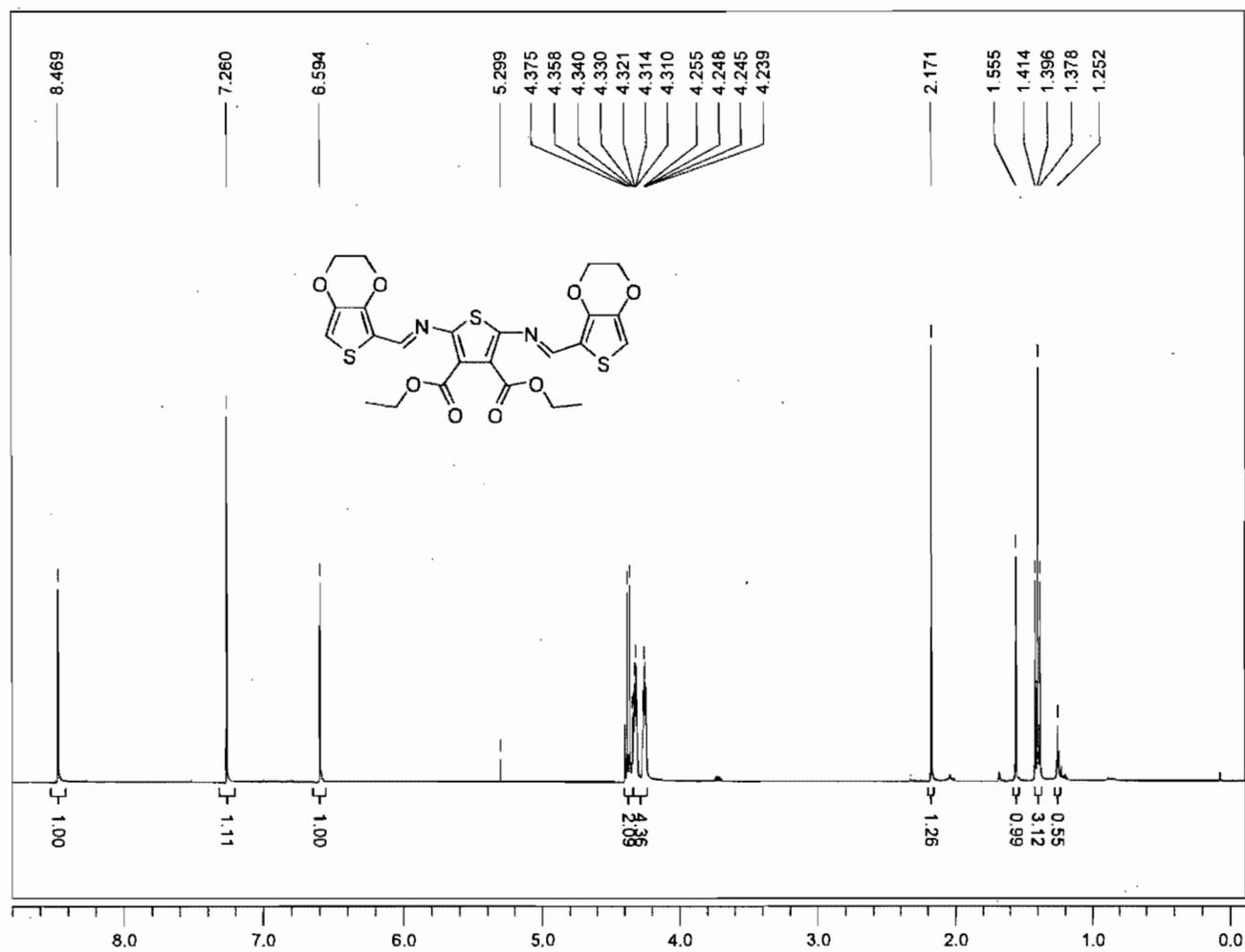


Figure 41 : ^1H spectrum of 36 (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$).

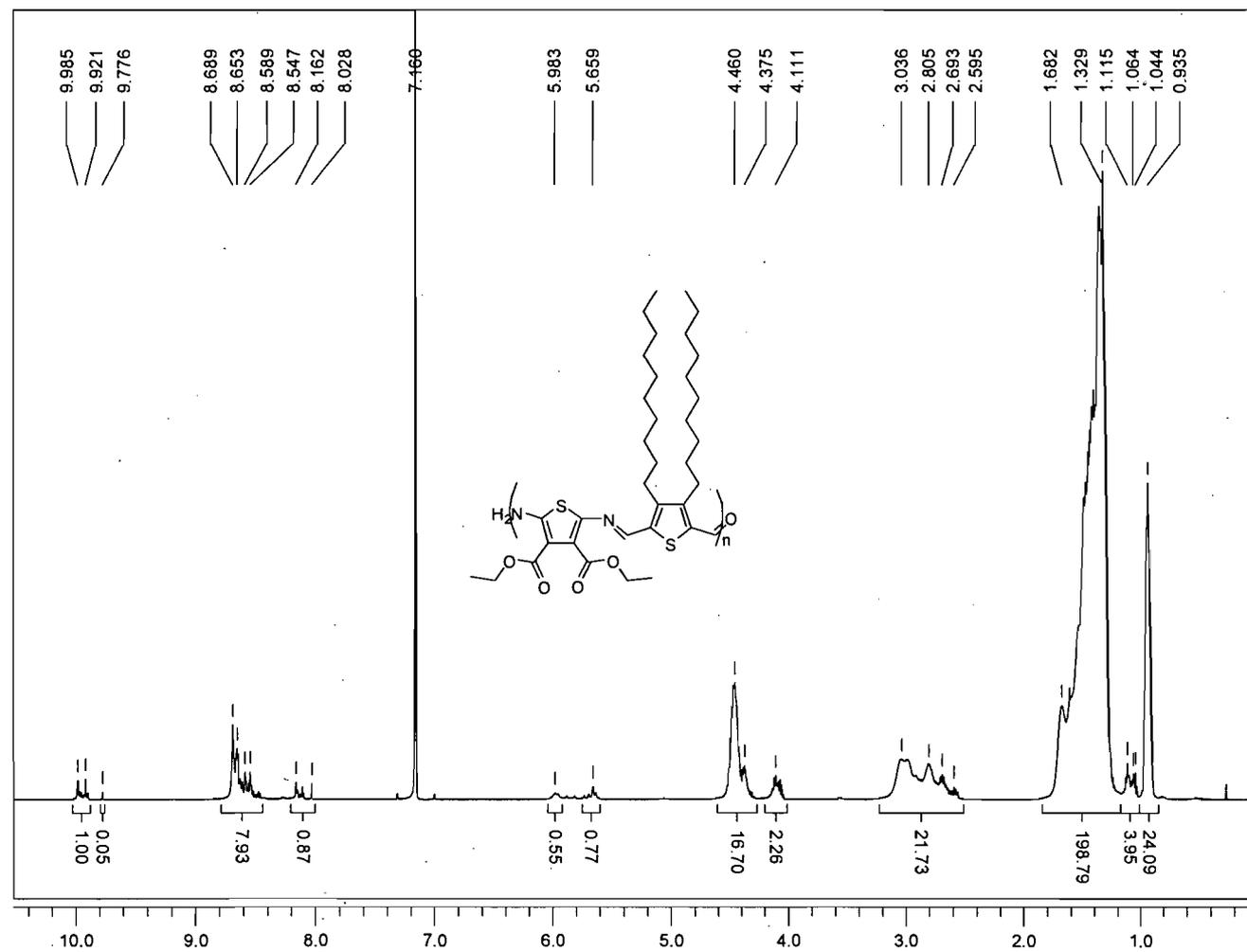


Figure 42 : ^1H spectrum of 38 (400 MHz, benzene- d_6).

4 - Spectroscopy

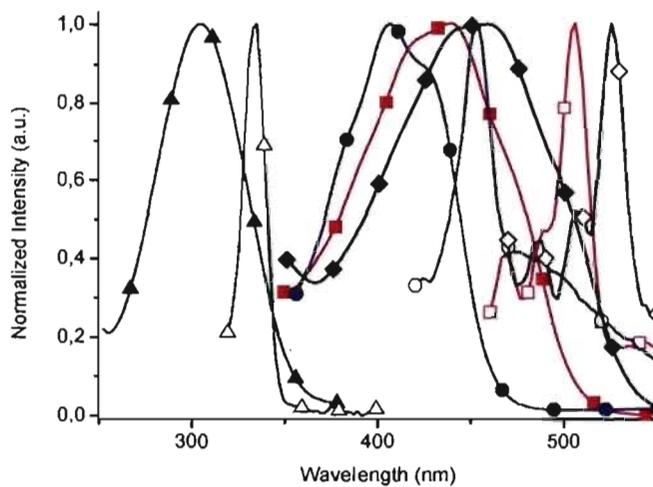


Figure 43 : Normalized absorption (closed symbols) and fluorescence (opened symbols) spectra of 9 (■), 20 (▲), 21 (◆) and 22 (●).

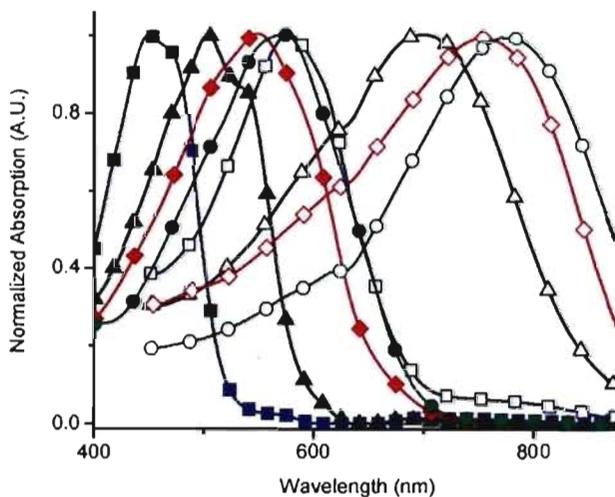


Figure 44 : Normalized absorption spectra (closed symbols) of 26 (■), 27 (▲), 28 (◆) et 29 (●) in DCM and after sulfonic acid doping (opened symbols).

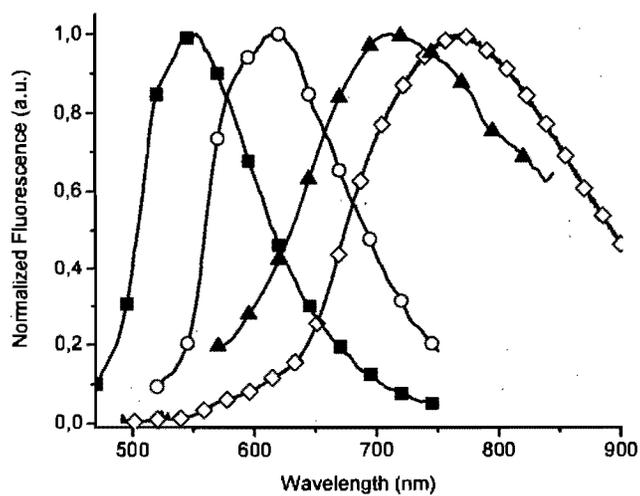


Figure 45 : Normalized fluorescence spectra of 26 (■), 27 (○), 28 (▲) and 29 (◇) in DCM..

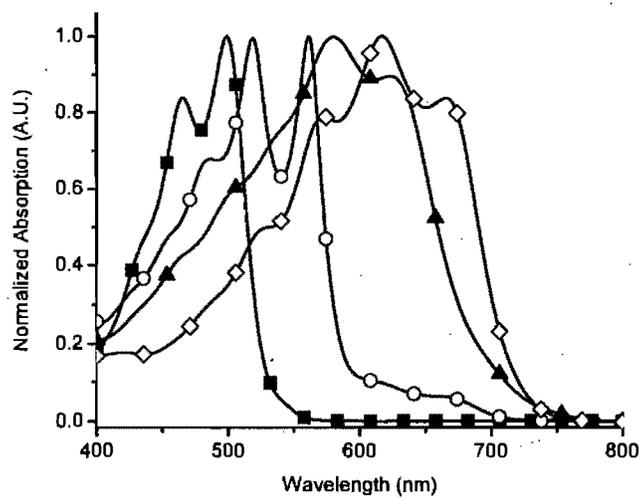


Figure 46 : Normalized absorption spectra of 26 (■), 27 (○), 28 (▲) and 29 (◇) in MeTHF at 77K.

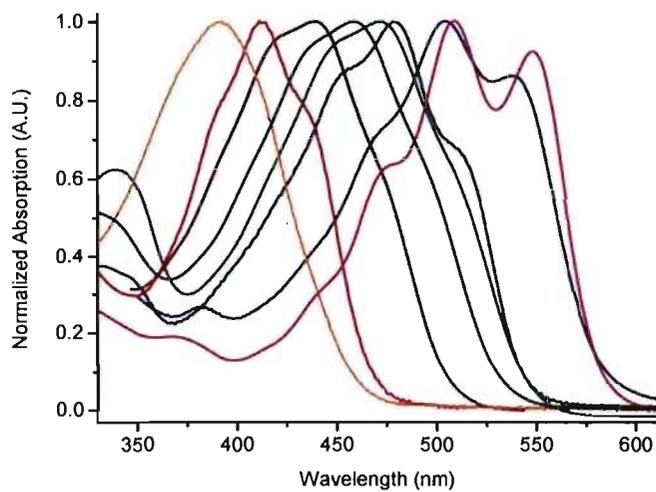


Figure 47 : Normalized absorption spectra of **32** (orange), **31**(rouge), **21** (wine), **34** (dark green), **36** (green), **33** (blue), **27** (violet), **35** (pink) in DCM.

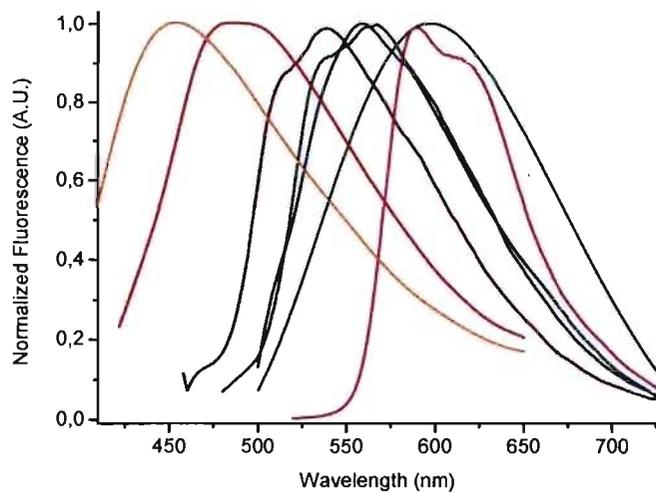


Figure 48 : Normalized fluorescence spectra of **32** (orange), **31**(rouge), **21** (wine), **34** (dark green), **36** (green), **33** (blue), **35** (pink) in DCM

5 - Cyclic Voltammetry

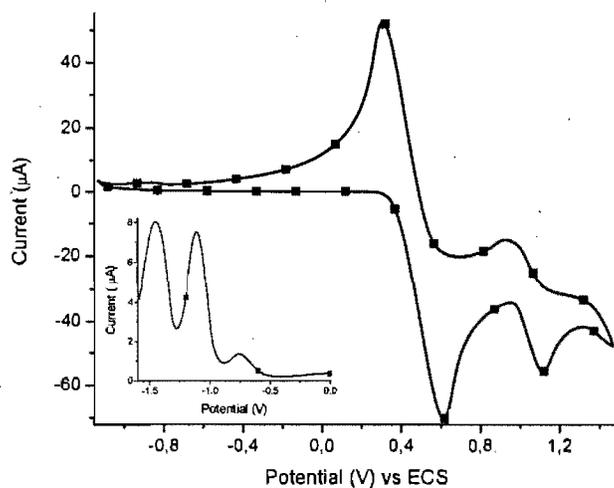


Figure 49: Cyclic voltammogram of 26 and ferrocene (Inset: square wave of 26) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

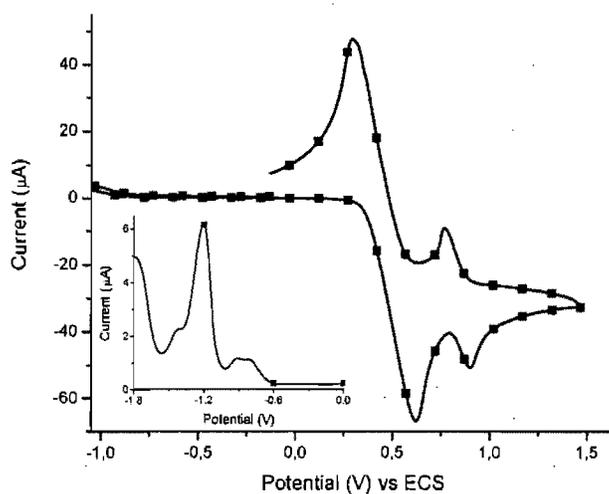


Figure 50: Cyclic voltammogram of 27 and ferrocene (Inset: square wave of 27) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

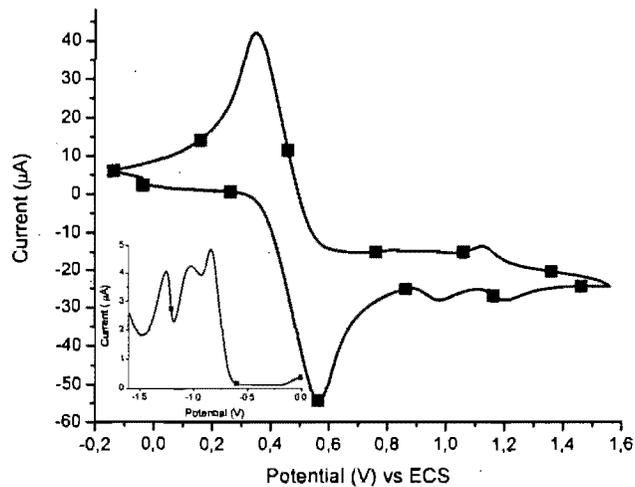


Figure 51: Cyclic voltammogram of **28** and ferrocene (Inset: square wave of **28**) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

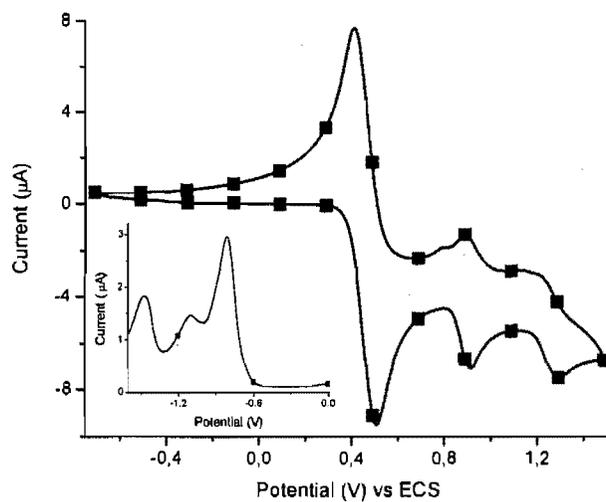


Figure 52 : Cyclic voltammogram of **29** and ferrocene (Inset: square wave of **29**) recorded in deaerated dichloromethane solution of 0.1 M of TBA PF₆ using Ag/AgCl as reference and Pt as working electrodes.

6 - Crystallography

Table 1 : Details of Crystal Structure Determination of 27.

Formula	C ₄₉ H ₇₆ N ₄ O ₉ S ₃
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	961.32 g/mol ; 1036
Crystal color and form	Dark Red
Crystal size (mm)	0.36 x 0.21 x 0.04
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	220 (2) ; 1.182
Crystal System	Triclinic
Space Group	P ₁
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	11.8332 (6)
<i>b</i> (Å)	13.9286 (7)
<i>c</i> (Å)	17.0327 (6)
α (°)	84.775 (2)
β (°)	83.451 (2)
γ (°)	76.160 (2)
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	2702.1 (2) ; 2
θ range (°); completeness	2.62 – 72.09 ; 0.951
Reflections: collected / independent; <i>R</i> _{int}	29748 / 10113 ; 0.056
μ (mm ⁻¹); Abs. Corr.	1.687 ; Semi-empirical
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1150; 0.3640
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (all data)	0.1306; 0.3754
GoF(F ²)	1.134
Max. residual e ⁻ density (e/Å ³)	0.985

Table 2 : Details of Crystal Structure Determination of **21**.

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

Table 3 : Details of Crystal Structure Determination of 34.

Formula	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₆ S ₃
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	589.51 ; 608.2
Crystal color and form	Red
Crystal size (mm)	0.10 0.05 0.04
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	150 ; 1.509
Crystal System	Triclinic
Space Group	P-1
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	8.9605(2)
<i>b</i> (Å)	10.9189(3)
<i>c</i> (Å)	14.3701(4)
<i>α</i> (°)	68.1220(10)
<i>β</i> (°)	84.327(2)
<i>γ</i> (°)	85.734(2)
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	1297 ; 2
<i>θ</i> range (°); completeness	3.32 – 68.22 ; 0.862
Reflections: collected / independent; <i>R</i> _{int}	20 840 / 4 100 0.038
<i>μ</i> (mm ⁻¹); Abs. Corr.	4.878 ; semi-empirical
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0658 ; 0.1803
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (all data)	0.0881 ; 0.1939
GoF(F ²)	1.067
Max. residual e ⁻ density (e/Å ³)	1.359 ; -1.343

Table 4 : Details of Crystal Structure Determination of 36.

Formula	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ O ₉ S ₃
<i>M_w</i> (g/mol); F(000)	620.69 ; 1296
Crystal color and form	Red
Crystal size (mm)	0.25 0.10 0.04
<i>T</i> (K); <i>d</i> _{calcd.} (g/cm ³)	150 ; 1.470
Crystal System	Monoclinic
Space Group	C2/c
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	13.288(3)
<i>b</i> (Å)	23.541(5)
<i>c</i> (Å)	9.0627(18)
<i>α</i> (°)	90.00
<i>β</i> (°)	98.27(3)
<i>γ</i> (°)	90.00
<i>V</i> (Å ³); <i>Z</i>	2805.5 ; 4
<i>θ</i> range (°); completeness	3.76 – 72.01 ; 0.982
Reflections: collected / independent; <i>R</i> _{int}	16 861 / 2 718 0.060
<i>μ</i> (mm ⁻¹); Abs. Corr.	2.914 semi-empirical
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0373 ; 0.0944
<i>R</i> 1(F); <i>wR</i> (F ²) (all data)	0.0479 ; 0.1012
GoF(F ²)	0.890
Max. residual e ⁻ density (e/Å ³)	0.254 ; -0.371

Table 5 : Bond lengths [Å] and angles [°] for 21.

S(1)-C(1)	1.739(3)	C(5)-N(1)-C(1)	118.9(3)
S(1)-C(4)	1.743(3)	C(10)-N(2)-C(4)	119.7(3)
S(2)-C(9)	1.698(3)	C(2)-C(1)-N(1)	124.6(3)
S(2)-C(6)	1.702(3)	C(2)-C(1)-S(1)	111.9(2)
S(3)-C(14)	1.697(4)	N(1)-C(1)-S(1)	123.3(2)
S(3)-C(11)	1.709(3)	C(1)-C(2)-C(3)	112.4(3)
O(1)-C(15)	1.192(3)	C(1)-C(2)-C(15)	123.8(3)
O(2)-C(15)	1.327(3)	C(3)-C(2)-C(15)	123.8(3)
O(2)-C(16)	1.443(3)	C(4)-C(3)-C(2)	113.3(3)
O(3)-C(18)	1.187(4)	C(4)-C(3)-C(18)	121.4(3)
O(4)-C(18)	1.322(4)	C(2)-C(3)-C(18)	124.8(3)
O(4)-C(19)	1.469(4)	C(3)-C(4)-N(2)	123.6(3)
N(1)-C(5)	1.286(3)	C(3)-C(4)-S(1)	111.1(2)
N(1)-C(1)	1.393(3)	N(2)-C(4)-S(1)	125.3(2)
N(2)-C(10)	1.277(3)	N(1)-C(5)-C(6)	122.5(3)
N(2)-C(4)	1.381(3)	C(7)-C(6)-C(5)	126.1(3)
C(1)-C(2)	1.367(4)	C(7)-C(6)-S(2)	111.5(2)
C(2)-C(3)	1.426(4)	C(5)-C(6)-S(2)	122.4(2)
C(2)-C(15)	1.473(4)	C(6)-C(7)-C(8)	112.0(3)
C(3)-C(4)	1.371(4)	C(9)-C(8)-C(7)	112.5(3)
C(3)-C(18)	1.498(4)	C(8)-C(9)-S(2)	112.4(3)
C(5)-C(6)	1.435(4)	N(2)-C(10)-C(11)	122.6(3)
C(6)-C(7)	1.369(4)	C(12)-C(11)-C(10)	125.6(3)
C(7)-C(8)	1.408(4)	C(12)-C(11)-S(3)	112.4(3)
C(8)-C(9)	1.346(4)	C(10)-C(11)-S(3)	122.0(2)
C(10)-C(11)	1.443(4)	C(11)-C(12)-C(13)	110.7(4)
C(11)-C(12)	1.378(4)	C(14)-C(13)-C(12)	113.4(4)
C(12)-C(13)	1.402(5)	C(13)-C(14)-S(3)	112.6(3)
C(13)-C(14)	1.348(5)	O(1)-C(15)-O(2)	123.6(3)
C(16)-C(17)	1.436(4)	O(1)-C(15)-C(2)	125.4(3)
C(19)-C(20)	1.408(5)	O(2)-C(15)-C(2)	111.0(3)
C(1)-S(1)-C(4)	91.28(14)	C(17)-C(16)-O(2)	110.2(3)
C(9)-S(2)-C(6)	91.53(16)	O(3)-C(18)-O(4)	125.7(3)
C(14)-S(3)-C(11)	90.9(2)	O(3)-C(18)-C(3)	123.3(4)
C(15)-O(2)-C(16)	118.6(3)	O(4)-C(18)-C(3)	111.0(3)
C(18)-O(4)-C(19)	114.9(3)	C(20)-C(19)-O(4)	109.0(4)

Table 6 : Bond lengths [Å] and angles [°] for 27.

S(1)-C(1)	1.740(6)	C(39)-C(40)	1.553(12)
S(1)-C(4)	1.773(6)	C(40)-C(41)	1.482(10)
S(2)-C(9)	1.724(5)	C(41)-C(42)	1.488(11)
S(2)-C(6)	1.727(6)	C(42)-C(43)	1.491(11)
S(3)-C(14)	1.733(6)	C(43)-C(44)	1.505(11)
S(3)-C(11)	1.763(6)	C(44)-C(45)	1.489(12)
O(1)-C(15)	1.203(7)	C(45)-C(46)	1.511(14)
O(2)-C(15)	1.365(8)	O(51)-C(51)	1.399(12)
O(2)-C(16)	1.447(7)	C(51)-C(53')	1.43(2)
O(3)-C(18)	1.204(8)	C(51)-C(53)	1.43(2)
O(4)-C(18)	1.324(8)	C(51)-C(52)	1.492(19)
O(4)-C(19)	1.448(9)	C(1)-S(1)-C(4)	91.6(3)
O(5)-C(21)	1.191(8)	C(9)-S(2)-C(6)	90.5(3)
O(6)-C(21)	1.322(8)	C(14)-S(3)-C(11)	91.4(3)
O(6)-C(22)	1.454(8)	C(15)-O(2)-C(16)	117.3(5)
O(7)-C(24)	1.219(8)	C(18)-O(4)-C(19)	116.2(6)
O(8)-C(24)	1.337(7)	C(21)-O(6)-C(22)	116.9(6)
O(8)-C(25)	1.444(8)	C(24)-O(8)-C(25)	116.5(5)
N(1)-C(1)	1.346(7)	C(5)-N(2)-C(4)	121.8(5)
N(2)-C(5)	1.292(7)	C(10)-N(3)-C(11)	120.5(5)
N(2)-C(4)	1.368(7)	N(1)-C(1)-C(2)	127.7(5)
N(3)-C(10)	1.284(7)	N(1)-C(1)-S(1)	120.3(4)
N(3)-C(11)	1.380(7)	C(2)-C(1)-S(1)	112.1(4)
N(4)-C(14)	1.343(8)	C(1)-C(2)-C(15)	120.0(5)
C(1)-C(2)	1.404(8)	C(1)-C(2)-C(3)	110.8(5)
C(2)-C(15)	1.434(8)	C(15)-C(2)-C(3)	129.2(5)
C(2)-C(3)	1.454(7)	C(4)-C(3)-C(2)	114.6(5)
C(3)-C(4)	1.353(7)	C(4)-C(3)-C(18)	120.4(5)
C(3)-C(18)	1.497(8)	C(2)-C(3)-C(18)	124.8(5)
C(5)-C(6)	1.436(7)	C(3)-C(4)-N(2)	125.3(5)
C(6)-C(7)	1.385(7)	C(3)-C(4)-S(1)	110.9(4)
C(7)-C(8)	1.427(7)	N(2)-C(4)-S(1)	123.7(4)
C(7)-C(27)	1.510(7)	N(2)-C(5)-C(6)	120.8(5)
C(8)-C(9)	1.379(7)	C(7)-C(6)-C(5)	128.6(5)
C(8)-C(37)	1.497(7)	C(7)-C(6)-S(2)	112.7(4)
C(9)-C(10)	1.442(7)	C(5)-C(6)-S(2)	118.7(4)
C(11)-C(12)	1.357(8)	C(6)-C(7)-C(8)	111.9(5)
C(12)-C(13)	1.447(8)	C(6)-C(7)-C(27)	124.9(5)
C(12)-C(21)	1.499(8)	C(8)-C(7)-C(27)	123.2(5)
C(13)-C(14)	1.384(8)	C(9)-C(8)-C(7)	111.6(5)
C(13)-C(24)	1.454(8)	C(9)-C(8)-C(37)	123.1(5)
C(16)-C(17)	1.491(12)	C(7)-C(8)-C(37)	125.2(5)
C(19)-C(20')	1.360(16)	C(8)-C(9)-C(10)	126.7(5)
C(19)-C(20)	1.376(16)	C(8)-C(9)-S(2)	113.2(4)
C(22)-C(23)	1.419(19)	C(10)-C(9)-S(2)	120.1(4)
C(22)-C(23')	1.42(2)	N(3)-C(10)-C(9)	120.7(5)
C(25)-C(26)	1.488(13)	C(12)-C(11)-N(3)	123.6(5)
C(27)-C(28)	1.540(9)	C(12)-C(11)-S(3)	111.2(4)
C(28)-C(29)	1.50(1)	C(11)-C(12)-C(13)	113.7(5)
C(29)-C(30')	1.45(2)	C(11)-C(12)-C(21)	121.0(5)
C(29)-C(30)	1.47(2)	C(13)-C(12)-C(21)	125.2(5)
C(30)-C(31)	1.481(18)	C(14)-C(13)-C(12)	111.6(5)
C(31)-C(32)	1.462(19)	C(14)-C(13)-C(24)	120.9(5)
C(32)-C(33)	1.48(2)	C(12)-C(13)-C(24)	126.8(5)
C(33)-C(34)	1.50(2)	N(4)-C(14)-C(13)	127.9(6)
C(34)-C(35)	1.49(2)	N(4)-C(14)-S(3)	119.9(4)
C(35)-C(36)	1.51(2)	C(13)-C(14)-S(3)	112.2(4)
C(30')-C(31')	1.484(18)	O(1)-C(15)-O(2)	121.4(5)
C(31')-C(32')	1.465(19)	O(1)-C(15)-C(2)	126.4(6)
C(32')-C(33')	1.48(2)	O(2)-C(15)-C(2)	112.2(5)
C(33')-C(34')	1.50(2)	O(2)-C(16)-C(17)	107.0(6)
C(34')-C(35')	1.49(2)	O(3)-C(18)-O(4)	123.7(6)
C(35')-C(36')	1.51(2)	O(3)-C(18)-C(3)	124.8(6)
C(37)-C(38)	1.542(8)	O(4)-C(18)-C(3)	111.5(5)
C(38)-C(39)	1.520(9)	C(20')-C(19)-C(20)	52.70(12)

C(20')-C(19)-O(4)	117.5(1)	C(29)-C(30')-C(31')	
C(20)-C(19)-O(4)	111.7(1)	126(3)	
O(5)-C(21)-O(6)	124.3(6)	C(32')-C(31')-C(30')	111(2)
O(5)-C(21)-C(12)	124.4(6)	C(31')-C(32')-C(33')	118(2)
O(6)-C(21)-C(12)	111.2(5)	C(32')-C(33')-C(34')	112(2)
C(23)-C(22)-C(23')	30(2)	C(35')-C(34')-C(33')	115(2)
C(23)-C(22)-O(6)	111.30(18)	C(34')-C(35')-C(36')	112(2)
C(23')-C(22)-O(6)	109.50(18)	C(8)-C(37)-C(38)	114.1(5)
O(7)-C(24)-O(8)	123.5(6)	C(39)-C(38)-C(37)	112.2(5)
O(7)-C(24)-C(13)	123.7(6)	C(38)-C(39)-C(40)	113.2(6)
O(8)-C(24)-C(13)	112.8(5)	C(41)-C(40)-C(39)	115.0(6)
O(8)-C(25)-C(26)	111.7(7)	C(40)-C(41)-C(42)	115.2(6)
C(7)-C(27)-C(28)	114.2(5)	C(41)-C(42)-C(43)	114.4(6)
C(29)-C(28)-C(27)	114.4(6)	C(42)-C(43)-C(44)	116.0(7)
C(30')-C(29)-C(30)	19(4)	C(45)-C(44)-C(43)	115.5(8)
N(3)-C(11)-S(3)	125.2(4)	C(44)-C(45)-C(46)	114.4(1)
C(30')-C(29)-C(28)	119.40(13)	O(51)-C(51)-C(53')	105.50(18)
C(30)-C(29)-C(28)	118.30(12)	O(51)-C(51)-C(53)	113.80(19)
C(29)-C(30)-C(31)	112(2)	C(53')-C(51)-C(53)	41(2)
C(32)-C(31)-C(30)	115(2)	O(51)-C(51)-C(52)	113.70(11)
C(31)-C(32)-C(33)	118(2)	C(53')-C(51)-C(52)	101(2)
C(32)-C(33)-C(34)	113(2)	C(53)-C(51)-C(52)	125(2)
C(35)-C(34)-C(33)	117(2)		
C(34)-C(35)-C(36)	14(2)		

Table 7 : Bond lengths [Å] and angles [°] for 34.

S(2)-C(6)	1.744(5)	C(10)-N(2)-C(9)	120.4(4)
S(2)-C(9)	1.749(5)	C(13)-O(2)-C(15)	112.3(4)
S(3)-C(14)	1.717(5)	O(3)-C(17)-O(4)	125.3(4)
S(3)-C(11)	1.729(5)	O(3)-C(17)-C(7)	124.0(4)
S(1)-C(1)	1.698(6)	O(4)-C(17)-C(7)	110.5(4)
S(1)-C(4)	1.723(5)	C(5)-N(1)-C(6)	122.7(4)
O(6)-C(20)	1.342(5)	C(6)-C(7)-C(8)	113.3(4)
O(6)-C(21)	1.458(5)	C(6)-C(7)-C(17)	119.0(4)
O(4)-C(17)	1.318(5)	C(8)-C(7)-C(17)	127.6(4)
O(4)-C(18)	1.450(6)	C(9)-C(8)-C(7)	112.4(4)
O(1)-C(12)	1.351(5)	C(9)-C(8)-C(20)	122.9(5)
O(1)-C(16)	1.450(6)	C(7)-C(8)-C(20)	124.5(4)
N(2)-C(10)	1.294(6)	O(5)-C(20)-O(6)	123.4(4)
N(2)-C(9)	1.375(6)	O(5)-C(20)-C(8)	125.8(4)
O(5)-C(20)	1.199(6)	O(6)-C(20)-C(8)	110.8(4)
O(3)-C(17)	1.214(5)	N(2)-C(10)-C(11)	122.8(4)
O(2)-C(13)	1.358(5)	C(12)-C(11)-C(10)	126.6(4)
O(2)-C(15)	1.434(6)	C(12)-C(11)-S(3)	110.0(4)
C(17)-C(7)	1.498(6)	C(10)-C(11)-S(3)	123.3(3)
N(1)-C(5)	1.278(6)	O(1)-C(12)-C(11)	123.1(5)
N(1)-C(6)	1.382(6)	O(1)-C(12)-C(13)	123.6(4)
C(7)-C(6)	1.360(6)	C(11)-C(12)-C(13)	113.2(4)
C(7)-C(8)	1.425(7)	C(14)-C(13)-O(2)	125.5(5)
C(8)-C(9)	1.384(6)	C(14)-C(13)-C(12)	112.2(4)
C(8)-C(20)	1.486(6)	O(2)-C(13)-C(12)	122.2(4)
C(10)-C(11)	1.413(7)	N(1)-C(5)-C(4)	120.9(5)
C(11)-C(12)	1.389(6)	N(2)-C(9)-C(8)	125.8(4)
C(12)-C(13)	1.419(7)	N(2)-C(9)-S(2)	122.8(3)
C(13)-C(14)	1.347(6)	C(8)-C(9)-S(2)	111.3(4)
C(5)-C(4)	1.437(7)	C(7)-C(6)-N(1)	122.5(4)
C(4)-C(3)	1.413(7)	C(7)-C(6)-S(2)	112.0(4)
C(16)-C(15)	1.519(7)	N(1)-C(6)-S(2)	125.5(3)
C(18)-C(19)	1.484(8)	C(3)-C(4)-C(5)	127.9(5)
C(21)-C(22)	1.484(8)	C(3)-C(4)-S(1)	112.5(4)
C(3)-C(2)	1.424(8)	C(5)-C(4)-S(1)	119.6(3)
C(2)-C(1)	1.354(7)	O(1)-C(16)-C(15)	110.7(4)
Cl(1)-C(99)	1.782(17)	O(4)-C(18)-C(19)	111.6(5)
Cl(2)-C(99)	1.697(18)	O(6)-C(21)-C(22)	108.3(5)
Cl(1')-C(99')	1.763(14)	C(4)-C(3)-C(2)	109.0(5)
Cl(2')-C(99')	1.685(12)	O(2)-C(15)-C(16)	110.6(4)
C(6)-S(2)-C(9)	91.0(2)	C(1)-C(2)-C(3)	114.4(5)
C(14)-S(3)-C(11)	91.9(2)	C(2)-C(1)-S(1)	112.8(5)
C(1)-S(1)-C(4)	91.3(3)	C(13)-C(14)-S(3)	112.7(4)
C(20)-O(6)-C(21)	115.0(4)	CL2-C(99)-CL1	112.50(16)
C(17)-O(4)-C(18)	118.1(4)	CL2'-C(99')-CL1'	119.1(1)
C(12)-O(1)-C(16)	112.1(4)		

Table 8 : Bond lengths [Å] and angles [°] for 36.

S(2)-C(8)#1	1.7597(19)	C(5)-O(2)-C(4)	111.75(15)
S(2)-C(8)	1.7597(19)	C(9)-C(8)-N(1)	123.58(17)
S(1)-C(1)	1.717(2)	C(9)-C(8)-S(2)	111.18(14)
S(1)-C(6)	1.731(2)	N(1)-C(8)-S(2)	125.21(15)
O(1)-C(2)	1.375(2)	C(7)-N(1)-C(8)	122.20(17)
O(1)-C(3)	1.441(2)	C(5)-C(6)-C(7)	129.41(18)
O(4)-C(10)	1.344(2)	C(5)-C(6)-S(1)	110.37(14)
O(4)-C(11)	1.450(2)	C(7)-C(6)-S(1)	120.21(15)
O(2)-C(5)	1.361(2)	O(2)-C(5)-C(6)	123.49(17)
O(2)-C(4)	1.449(2)	O(2)-C(5)-C(2)	123.62(17)
C(8)-C(9)	1.373(3)	C(6)-C(5)-C(2)	112.89(17)
C(8)-N(1)	1.378(2)	O(2)-C(4)-C(3)	110.96(16)
N(1)-C(7)	1.287(2)	C(8)-C(9)-C(9)#1	113.26(11)
C(6)-C(5)	1.375(3)	C(8)-C(9)-C(10)	122.85(16)
C(6)-C(7)	1.430(2)	C(9)#1-C(9)-C(10)	123.64(10)
O(3)-C(10)	1.206(2)	O(3)-C(10)-O(4)	123.50(18)
C(5)-C(2)	1.421(3)	O(3)-C(10)-C(9)	126.88(18)
C(4)-C(3)	1.508(3)	O(4)-C(10)-C(9)	109.61(16)
C(9)-C(9)#1	1.428(3)	N(1)-C(7)-C(6)	119.24(18)
C(9)-C(10)	1.487(2)	O(4)-C(11)-C(12)	105.99(17)
C(11)-C(12)	1.503(3)	C(2)-C(1)-S(1)	111.77(15)
C(1)-C(2)	1.353(3)	C(1)-C(2)-O(1)	124.69(17)
O(91)-C(92)	1.210(4)	C(1)-C(2)-C(5)	112.87(17)
C(92)-C(91)	1.483(3)	O(1)-C(2)-C(5)	122.43(17)
C(92)-C(91)#2	1.483(3)	O(1)-C(3)-C(4)	110.78(16)
C(8)#1-S(2)-C(8)	91.11(13)	O(91)-C(92)-C(91)	122.54(16)
C(1)-S(1)-C(6)	92.09(10)	O(91)-C(92)-C(91)#2	122.54(16)
C(2)-O(1)-C(3)	110.72(14)	C(91)-C(92)-C(91)#2	114.9(3)
C(10)-O(4)-C(11)	116.48(15)		

(1) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Macanita, A. L.; Elisei, F. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 18683-18695.

(2) Wan, C.-W.; Burghart, A.; Chen, J.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å.; Wolford, M. F.; Kim, T. G.; Topp, M. R.; Hochstrasser, R. M.; Burgess, K. *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 4430-4441.