



université
PARIS
DIDEROT
PARIS 7



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 7 DENIS
DIDEROT**

Spécialité : Chimie Physique et chimie Analytique

Présenté par : *Mr Lô .Cheikh A el Kabir*

Pour obtenir le titre de Docteur de l'université paris 7 Denis Diderot

Sujet :

« Electrosynthèse, étude des propriétés optiques et physico-chimiques, caractérisation structurale de matériaux conducteurs obtenus à partir de benzothiénothiophènes- Effet des milieux organisés »

Soutenue le 12 juillet 2007

Devant le jury composé par :

Aaron Jean jacques

Directeur de thèse

Adenier Alain

Chane Ching Kathleen

Rapporteur

Chevrot Claude

Maurel François

Oturan Mehmet

Rapporteur

Remerciements

Je remercie Monsieur Jean-Jacques Aaron, Professeur à l'université Paris 7 Denis Diderot, pour avoir bien voulu encadrer ce travail dans un constant élan de rigueur et de culte du travail bien fait.

Je remercie aussi Madame Kathleen Chane Ching, Chargée de recherche au Laboratoire de chimie de coordination de l'université Paul Sabatier, et Monsieur Mehmet Oturan, professeur à l'université de Marne la vallée, pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs Alain Adenier, Ingénieur de recherche et François Maurel Maître de conférence à l'université Paris 7, dont certains résultats de cette thèse portent leurs empreintes. Je voudrais aussi les remercier pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Merci à Monsieur Claude Chevrot, Professeur à l'université de Cergy Pontoise, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie aussi Madame Diabou Gaye Seye, Professeur à l'université Ch. A. Diop de Dakar, mes camarades de l'ITODYS et ceux venant de l'université Ch. A. Diop de Dakar ainsi que le personnel de l'ITODYS (Pierre, Marianne, Catherine et Danielle) pour leur soutien durant ces années de cohabitation au labo

Je remercie le ministère de l'éducation nationale du Sénégal qui m'a offert une bourse.

Mes remerciements aussi à mes mamans mais surtout à mon père Lô Amadou qui m'a éduqué, soutenu financièrement et à pu me maintenir entre Einstein, Ghazali et Kocc barma. L'éducation qu'il nous a inculqué a pesé de tout son poids pour l'aboutissement de ce travail. Je lui dédie ce travail. Merci aussi à mes frères, sœurs et nièces pour le soutien et les conseils. J'exprime aussi mes remerciements à mère Lô et la famille Diop qui ont bien voulu m'accueillir chez elle dans une ambiance typiquement sénégalaise.

En fin que tous mes amis (Ama dougnon, Madeleine Lô, Mass Sy, Djiby Kane, avicenne Dia, Daouda Diouf, Fati Kourouma, Oustace, Tom, Bintou, Gosse Thiam, Ablaye Nazir sow, Raymond Ba, Fat Bintou Fall, Nafi Guindo et Ndèye Marième Faye) trouvent ici mes remerciements les plus chaleureux pour leurs conseils, leur soutien et les agréables moments que nous avons partagé aussi bien au Sénégal, en Tunisie ou en France. Un grand merci aussi à Georges Turpin.

A mon père Lô Amadou

A titre posthume à Diop Thierno

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE 9

CHAPITRE I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION 11

1 GENERALITES SUR LES DERIVES THIOPHENIQUES 11

1.1. REACTIVITE DES THIOPHENES ET OLIGOTHIOPHENES 11

1.2. STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES
POLYTHIOPHENES SUBSTITUES SIMPLES 13

2 PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES DES DERIVES POLYTHIOPHENIQUES
CYCLIQUES CONDENSES 15

2.1. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES 16

2.2. PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES BENZOTHIOPHENIQUES ET DE
LEURS POLYMERES 18

2.3. MODES DE COUPLAGE ET CARACTERISATION DES DERIVES
POLYBENZOTHIOPHENIQUES 19

3 EFFETS DE MILIEU SUR LES CONDITIONS D'ELECTROSYNTHESE :
MILIEUX ORGANIQUES ET MICELLAIRES 20

3.1. ACIDITE DU SOLVANT 20

3.2. NATURE DE L'ELECTROLYTE 22

3.3. NATURE DU MILIEU 23

3.4. MILIEUX MICELLAIRES AQUEUX 23

3.4.1. MODÈLE DE HARTLEY : 24

3.4.2. MODÈLE DE Menger : 25

| | |
|--|----|
| 4. ELECTROSYNTHESE DES DERIVES THIOPHENIQUES EN MILIEU MICELLAIRE: | 25 |
| 5. APPLICATIONS DES DERIVES THIOPHENIQUES SIMPLES, DES DERIVES THIOPHENIQUES CYCLIQUES CONDENSES ET DE LEURS POLYMERES | 27 |
| CONCLUSION | 29 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES: | 31 |

CHAPITRE II : ELECTROSYNTHESE, CARACTERISATION ET PROPRIETES OPTIQUES DU POLY[1(THIOPHENE-2-YL)BENZOTHIENO[3,2-B]BENZOTHIOPHENE]

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION : | 35 |
| 1. SYNTHSE DU MONOMERE | 36 |
| 2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DANS L'ACETONITRILE | 37 |
| 2.1 ELECTROOXYDATION DU MONOMERE | 37 |
| 2.2. ELECTROPOLYMERISATION DU TBTBT : | 38 |
| 2.2.1. VOLTAMMETRIE CYCLIQUE : | 38 |
| 2.2.2. ETUDE CHRONOAMPEROMETRIQUE : | 38 |
| 2.2.3. CHRONOPOTENTIOMETRIE | 40 |
| 2.3. ELECTROACTIVITE DES FILMS DE POLY(TBTBT) | 42 |
| 3. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DU POLY(TBTBT) | 42 |
| 3.1. SPECTROMETRIE DE MASSE MALDI-TOF : | 43 |
| 3.2. SPECTROSCOPIE IR-TF : | 44 |
| 3.3. CALCULS D'ORBITALES MOLECULAIRES | 51 |
| 3.3.1 ANALYSE DE DENSITE DE SPIN ET MODELE D'ORBITALE-FRONTIERE | 51 |
| 3.3.2 DIMERISATION DU TBTBT ET DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION | 53 |

| | |
|---|----|
| 4. MORPHOLOGIE ET EPAISSEUR DES FILMS | 55 |
| 5. PROPRIETES OPTIQUES | 56 |
| 5.1. SPECTRES D'ABSORPTION UV-VISIBLE : | 56 |
| 5.2 SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE | 58 |
| 6. ELECTROPOLYMERISATION DU TBTBT EN MILIEU MICELLAIRE AQUEUX | 62 |
| CONCLUSION | 64 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 66 |
| CHAPITRE III :ELECTROPOLYMERISATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES OPTIQUES DU 2-METHYL- ET DU 3- METHYL- THIENO[3,2-B]BENZOTHIOPHENE. ETUDES DANS L'ACETONITRILE ET EN MILIEU MICELLAIRE PARTIELLEMENT AQUEUX. | |
| INTRODUCTION | 69 |
| 1. SYNTHESE DES MONOMERES | 70 |
| 2. ETUDES ELECTROCHIMIQUES DANS L'ACETONITRILE | 72 |
| 2.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES MONOMERES | 72 |
| 2.2 ETUDE DE L'ELECTROPOLYMERISATION | 75 |
| 2.2.1 VOLTAMMETRIE CYCLIQUE (VC) | 75 |
| 2.2.2. ETUDES EN MODES POTENTIOSTATIQUE (POT) ET GALVANOSTATIQUE (GALV) | 77 |
| 3. CARACTERISATION DU POLY (2-METBT) ET DU POLY (3-METBT) | 82 |
| 3.1 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES FILMS | 82 |
| 3.1.1. ELECTROACTIVITE | 82 |
| 3.1.2. STABILITE DES FILMS | 82 |
| 3.2. SPECTROMETRIE MALDI-TOF | 87 |

| | |
|---|------------|
| 3.3 SPECTROMETRIE IR-TF DES MONOMERES ET DES POLYMERES | 89 |
| 3.3.1. SPECTROMETRIE IR-TF DES MONOMERES | 89 |
| 3.3.1.1. (2METBT) | 92 |
| 3.3.1.2. (3METBT) | 96 |
| 3.3.2. SPECTROMETRIE IR-TF DES POLYMERES | 100 |
| 3.3.2.1. POLY(2METBT) | 101 |
| 3.3.2.2. POLY(3METBT) | 103 |
| 3.4 ETUDES DE LA MORPHOLOGIE ET DE L'EPaisseur DES FILMS | 105 |
| 4. PROPRIETES OPTIQUES | 106 |
| 4.1 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VISIBLE | 106 |
| 4.2 PROPRIETES SPECTRALES DE FLUORESCENCE | 109 |
| 5. ETUDE DE L'ELECTROPOLYMERISATION DU 2METBT ET DU 3METBTEN MILIEU MICELLAIRE | 115 |
| 5.1. OPTIMISATION ET CHOIX DU MILIEU MICELLAIRE | 115 |
| 5.2. OXYDATION DES MONOMERES | 115 |
| 5.3 ELECTROPOLYMERISATION | 116 |
| 5.4. CARACTERISATION DU POLY(2-METBT) ET DU POLY(3-METBT): | 122 |
| 5.4.1 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES FILMS | 122 |
| 5.4.2 SPECTROMETRIE MALDI-TOF | 125 |
| CONCLUSION | 127 |
| REFERENCES : | 128 |

**CHAPITRE IV : ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES
ELECTROCHIMIQUES ET OPTIQUES DES NOUVEAUX DERIVES
SUBSTITUES DU BENZOTHIENO[3,2-B]THIOPHENE**

| | |
|---|------------|
| INTRODUCTION | 130 |
| 1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES TBT SUBSTITUES | 131 |
| 1.1 PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROPOLYMERISATION DU 3- MEOTBT | 131 |
| 1.2. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTROPOLYMERISATION DU 6MEOTBT-2-COOME | 135 |
| 2. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES SUBSTITUES DU TBT | 142 |
| 2.1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV | 142 |
| 2.2 SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DES MONOMERES : | 146 |
| CONCLUSION GENERALE | 148 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 149 |
| CONCLUSION GENERALE | 151 |
| ANNEXES | 154 |
| GLOSSAIRE | 162 |

Introduction Générale

Les polymères sont utilisés dans de très nombreux domaines de notre vie quotidienne. Ainsi, des emballages plastiques (en polyéthylène) aux objets en PVC (polychlorure de vinyle), en passant par les textiles synthétiques (nylon) on retrouve ces polymères sous des formes différentes. A côté de ces polymères usuels, il existe une nouvelle catégorie de polymères, appelés polymères conducteurs (PC). C'est en 1977 que Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène par le phénomène de dopage (introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptuses d'électrons), faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [1].

Ces polymères conducteurs ont été beaucoup étudiés ces dernières années du fait des nombreuses applications potentielles découlant de leurs propriétés électriques, optiques ou mécaniques intéressantes. Les polymères organiques à base de polyparaphénylènes [2,3], de polyanilines [4,5] ou de polythiophènes [6,7,8] ont ainsi été synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques. Les oligomères et polymères conjugués à base de thiophènes simples ont été largement utilisés [6-9]. Par contre, très peu de travaux ont été consacrés aux polymères conducteurs comprenant des cycles hétéroaromatiques et aromatiques condensés comme les polythiénothiophènes [10-12] et les polythiénobenzothiophènes [13,14]. Néanmoins, ces molécules et leurs polymères présentent un vif intérêt, en raison des applications potentielles dont ils pourraient faire l'objet à l'avenir, telles que des transistors à films minces [15], des matériaux photoluminescents et/ou électroluminescents [16] et des cristaux liquides ferroélectriques [17,18].

Notre étude, qui s'inscrit dans la continuité de travaux précédemment effectués au laboratoire sur des systèmes à base de noyaux aromatiques condensés contenant un ou plusieurs cycles thiophéniques [13-14], est axée sur l'électrosynthèse, la caractérisation électrochimique et spectroscopique ainsi que la détermination des propriétés optiques de nouveaux polymères conducteurs à base de thiénobenzothiophènes diversement substitués.

Dans ce travail de thèse nous avons donc synthétisé par voie électrochimique de nouveaux polymères à partir de monomères tels que le [1-(thiophène-2-yl) benzothiéno [3,2-b] benzothiophène] (TBTBT) et des thiéno[3,2-b][1] benzothiophènes (TBT) substitués par des groupes méthyle, méthoxy et/ou acétate de méthyle. Ces monomères précurseurs ont été synthétisés au laboratoire de Chimie Organique du Professeur Svoboda (Institut de

Technologie Chimique, Université de Prague, République Tchèque) avec lequel notre laboratoire a établi depuis plusieurs années une collaboration intense.

Dans le premier chapitre, nous avons effectué une étude bibliographique de la réactivité, des propriétés physico-chimiques et électrochimiques de dérivés thiophéniques simples et de leur électropolymérisation, ainsi que des propriétés physico-chimiques des dérivés thiophéniques cycliques condensés et de leurs polymères. De plus, les résultats de la littérature concernant l'effet de milieu sur les conditions d'électropolymérisation, notamment les milieux micellaires seront discutés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la polymérisation électrochimique du TBTBT, de la caractérisation du polymère obtenu (poly-TBTBT) et des propriétés optiques du TBTBT et du polymère correspondant. Les données sur la structure et le mode de couplage du poly-TBTBT ont été comparées aux résultats de calculs fondés sur la théorie des orbitales moléculaires (OM) en adoptant un mécanisme d'électropolymérisation de type radical-cation.

Le troisième chapitre concerne l'électropolymérisation et la caractérisation du 2-MeTBT et du 3-MeTBT. Dans ce chapitre, nous avons aussi présenté les propriétés physico-chimiques et optiques des monomères et des polymères électrosynthétisés. Comme dans le chapitre précédent, les résultats relatifs à la structure des polymères obtenus ont été confirmés à l'aide de la théorie des OM en adoptant également un mécanisme d'électropolymérisation de type radical-cation. Cette étude nous a aussi permis de prédire les sites probables de polymérisation de ces dérivés méthylés du TBT.

Enfin, dans le quatrième chapitre, une étude comparative des propriétés électrochimiques, de l'électropolymérisation et des propriétés optiques des dérivés du TBT substitués par des groupes méthoxy et/ou acétate de méthyle a été effectuée en vue de déterminer l'effet de ces différents substituants sur l'électropolymérisation et les propriétés de ces dérivés.

Références bibliographique

1. C.K. Chiang, Y. W. Park, A.J. Heeger, M. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mc Diarmid *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977), 1098.
2. S. Geetha, D. C. Trivedi, *Synth. Met.* **155**, (2005), 306.
3. N. Lupshak, O. Aksimentyeva, *Synth. Met.* **119**, (2001), 95.
4. H. Zhou, J. Wen, X. Ning, C. Fu, J. Chen, Y. Kuang, *Synth. Met.* **157**, (2007), 98.
5. T. Hino, T. Namiki, N. Kuramoto, *Synth. Met.* **156**, (2006), 1327.
6. T. El. Moustafid, S. Aeiyaich, J. J. Aaron, H. Mir-Hedayatullah, P. C. Lacaze, *Polymer*, **32**, (1991), 2461.
7. D. Gningue-Sall, M. Fall, M. M. Dieng, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, (1999), 1731.
8. M. Fall, L. Assogba, J. J. Aaron, M. M. Dieng, *Synth. Met.* **123** (2001), 365.
9. M. Fall, J. J. Aaron, N. Sakmeche, M. M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **93**, (1998), 175.
10. S. H. Mashraqui, M. Ashraf, H. Hariharasubrahmanian, R. M. Kellogg, A. Meetsma, *J. Mol. Structure*, **689**, (2004), 107.
11. M. L. Birsa, M. Cherkinsky, S. Braverman, *Tetrahedron Letters*, **43**, (2002), 9615.
12. A. S. Diez, S. Saidman, R. O. Garay, *Molecules*, **5**, (2000), 555.
13. I. Fouad, Z. Mechbal, K. I. Chane Ching, A. Adenier, F. Maurel, J. J. Aaron, P. Vodicka, K. Cernovska, V. Kosmik, J. Svoboda, *J. Mater. Chem.* **14**, (2004), 1711.
14. J. J. Aaron, Z. Mechbal, A. Adenier, C. Parkanyi, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Fluorescence* **Vol. 12**, (2002), 231.
15. X.C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A.B. Holmes, S.C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S.J. Treat, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), 2206.
16. M. Pasini, S. Destri, C. Botta, W. Pozio, *Tetrahedron* **55** (1999), 14985.
17. P. Vachal, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328** (1999), 367.
18. K. Cernovska, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova, P. Vanek, V. Novotna, *Ferroelectrics* **241**, (2000), 231.

CHAPITRE I: Etude bibliographique

Introduction

Les polymères conducteurs (PC) sont généralement caractérisés sur le plan structural par une alternance de simples liaisons (σ) et de doubles liaisons (π). Ils peuvent combiner ainsi les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux. La facilité de leur synthèse par la méthode chimique ou électrochimique ainsi que la possibilité de les doper ou les dé-doper sont autant d'avantages qui rendent intéressants leur développement. Les polythiophènes, sont parmi les polymères conjugués présentant un intérêt croissant dû à leurs applications potentielles dans le développement de nouveaux matériaux comme des dispositifs microélectroniques et photovoltaïques, des systèmes électrochromiques [1,2] ou de stockage d'énergie [3].

Dans notre laboratoire, des polymères conducteurs polycycliques à base de thiophène, de benzothiophène ou de pyrrole ont fait l'objet de plusieurs études électrochimiques et optiques [4-11] du fait de leur large domaine d'application qui découle de la variété et de l'intérêt des propriétés physico-chimiques. La forte conjugaison de ces polymères est aussi à l'origine de leur intérêt sur le plan des applications optoélectroniques [12-13].

Dans ce chapitre nous rappellerons tout d'abord les différents résultats des études électrochimiques et physico-chimiques des polythiophènes, puis des polybenzothiophènes. Nous discuterons ensuite de l'effet du milieu sur l'électrosynthèse de ces polymères en insistant sur l'utilisation des milieux micellaires.

1 Généralités sur les dérivés thiophéniques

1.1. Réactivité des thiophènes et oligothiophènes

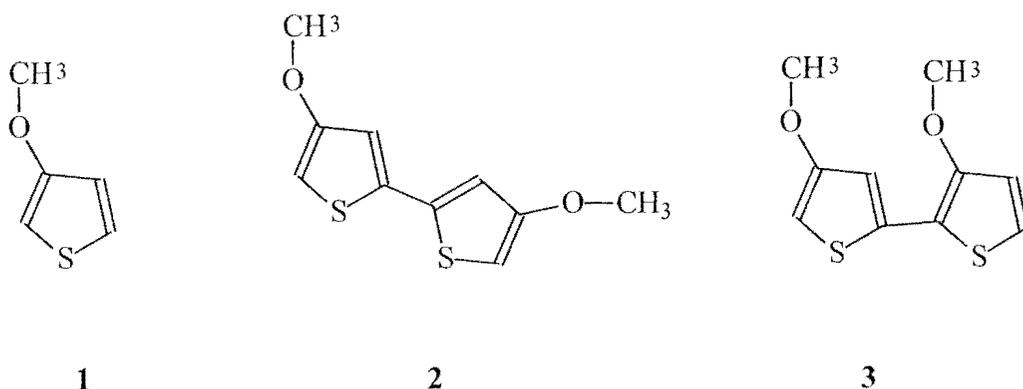
Les oligothiophènes non substitués sont peu solubles dans les solvants organiques usuels lorsque leur longueur de chaîne augmente, ce qui rend délicate leur caractérisation physico-chimique et leurs applications [1-3,12]. Par contre la fonctionnalisation de ces composés peut améliorer leur solubilité selon la nature et la position des substituants.

Les oligothiophènes conjugués sont obtenus en formant des liaisons C-C intercycles en position α - α' des noyaux thiophène. La structure moléculaire du monomère influe fortement sur le processus d'électropolymérisation.

Ainsi, d'une part, on admet que l'introduction de substituants alkyle en position β et β' empêche les couplages de type α - β . En effet, le couplage α - β conduit généralement à une rupture de conjugaison de l'oligomère et contribue à diminuer la conductivité du film [13]. Il en résulte que les polymères obtenus à partir de ces monomères substitués deviennent moins sensibles aux attaques nucléophiles que leurs homologues non substitués [13].

D'autre part, on trouve en général que la présence d'un substituant alkyle en position β contribue à une meilleure solubilisation des polythiophènes dans divers solvants organiques. Elle abaisse aussi le potentiel d'oxydation et stabilise la forme oxydée du polymère [14].

L'étude des dérivés substitués du thiophène a donc été effectuée pour déterminer l'influence des longueurs de chaîne et de la position des substituants sur le potentiel d'oxydation et sur la cinétique d'électropolymérisation [15].



Ainsi, dans le cas des méthoxythiophènes et méthoxybithiophènes (structures **1 - 3**), il a été montré que la position des substituants avait une très grande influence sur le potentiel d'oxydation et que l'augmentation de la longueur de la chaîne faisait diminuer le potentiel d'oxydation. Par exemple, les monomères **1**, **2** et **3** présentent respectivement des pics d'oxydation localisés à 1,42 , 1,08 et 0,71 V/ Ag / AgCl. De plus, une plus grande réactivité

des composés **1** et **2** est observée par rapport au composé **3**. Ceci est dû essentiellement à un abaissement de la conjugaison du composé **1** et à la diminution de la densité de spin au niveau de l'atome de carbone en position α du composé **2** [15].

1.2. Structure et propriétés électrochimiques des polythiophènes substitués simples

Les films de polythiophènes fonctionnalisés sont généralement stables à l'air et possèdent une structure simple et régulière ainsi que des propriétés électrochimiques, optiques et mécaniques intéressantes [6,10,11,16-18]. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(3,4-triméthylènedioxythiophène) constituent des exemples de thiophènes particulièrement étudiés sur le plan électrochimique notamment, en raison de leur stabilité qui permet de les utiliser comme composants électroniques. Des études effectuées dans notre laboratoire [10,19] ont montré que ces polymères présentaient de très bonnes propriétés optiques, mécaniques et anticorrosives lorsqu'ils sont synthétisés en milieu micellaire aqueux.

Les polythiophènes sont des polymères conducteurs électroniques généralement insolubles à l'état dopé dans les solvants organiques. La substitution en position 3 du polythiophène par des groupes alkyles ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à quatre, influence la solubilité et la formation des polymères dopés ou non dopés dans les solvants organiques [20].

Plusieurs polythiophènes substitués comme le poly(3-méthylthiophène) (poly-3MT) et le poly-3-octylthiophène (poly-3OT) présentent des propriétés électrochromes c'est-à-dire qu'ils ont la particularité de changer de couleur au cours de processus électrochimiques. Ces polymères conducteurs électrochromes passent ainsi de l'état isolant à l'état conducteur et subissent simultanément un changement de couleur. Par exemple, le poly-3MT est bleu à l'état dédopé, mais il devient rouge ou jaune lorsqu'il est dopé [20].

L'électropolymérisation des alkoxythiophènes a été aussi étudiée et a permis de montrer que ce groupement fortement électro-donneur conduisait à un abaissement significatif du potentiel d'oxydation du polymère par rapport au thiophène ($\Delta E = 2,07$ V/ECS) [18]. En effet, l'introduction de ce substituant électro-donneur sur le cycle thiophénique contribue à abaisser le potentiel d'oxydation et à augmenter l'électroactivité des polymères en milieu aqueux [19].

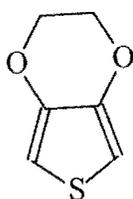
Les propriétés électrochimiques des thiophènes substitués dépendent aussi de la longueur des chaînes des substituants ainsi que de leur position sur le noyau thiophénique [15]. De plus, la présence d'un groupement alkoxy en position 3 semble ne pas favoriser les couplages α - α . En effet, lors du processus d'électropolymérisation, la présence d'un groupement encombrant en position 3 empêche les contacts inter-chaînes, ce qui ne favorise pas l'obtention d'une structure conjuguée régulière [14].

D'autres polythiophènes comme les poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophènes) (PDABTs), solubles dans le THF et dans divers solvants chlorés (dichloroéthane) sont électroactifs. Ainsi, Lapkowski et coll [21] ont montré que les voltammogrammes des PDABT étaient moins réversibles du point de vue électrochimique que ceux des poly(3-alkylthiophènes) (PATs). Les pics de leur potentiel d'oxydation sont très étroits et apparaissent à des potentiels plus élevés.

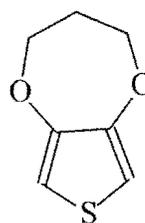
Ces dernières années plusieurs études électrochimique et physico-chimiques ont été effectuées sur les dérivés polythiophéniques [1-11,17-21]. Il a été montré que l'électrosynthèse, sur des électrodes de platine et de fer, du poly(3-méthoxythiophène)-poly(bithiophène) (PMOT-PBT) en milieu micellaire contenant du dodécyl sulfate de sodium (SDS), donnait facilement des films avec l'ajout d'une faible concentration de bithiophène (10^{-3} M) dans le milieu. Par contre, aucun polymère n'est observé à la surface de l'électrode de fer en présence uniquement du MOT. Ainsi, l'ajout d'une petite quantité de BT accélère le processus de formation de films composites de PMOT-PBT [10].

L'éthylènedioxythiophène (EDOT) et ses dérivés ont fait aussi l'objet de plusieurs études [13]. L'intérêt des polymères obtenus à partir de l'EDOT est que le monomère est substitué en positions 3 et 4, ce qui empêche évidemment tout couplage α - β . Or les couplages α - β interrompent la conjugaison le long des chaînes polymériques, contribuent à diminuer la conductivité des films et peuvent produire des effets de suroxydation aux potentiels élevés. De plus, la présence du groupe éthylènedioxy en position 3 et 4 abaisse le potentiel d'oxydation des monomères et stabilise la forme oxydée des polymères [13]. Enfin, il a été souligné dans la littérature que les gênes stériques, qui peuvent empêcher une bonne conjugaison, sont moins sévères dans le cas du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) que pour les 3,4-dialkyl-thiophènes [13].

L'étude électrochimique du composé **4** (EDOT) et du 3,4-triméthylènedioxythiophène (**5**) montre que les polymères correspondants présentent des voltammogrammes irréversibles dus essentiellement à la très grande réactivité de leur radicaux-cations respectifs [13]. Par ailleurs, le PEDOT est électrosynthétisé plus facilement que le poly(3,4-diméthoxybithiophène).



4



5

La comparaison des expériences effectuées sur le 3,4-diméthoxybithiophènes indiquent que l'effet stérique ne permet pas d'expliquer à lui seul la différence d'électropolymérisation observée. L'impact de l'effet électronique semble être plus important. Ainsi, l'effet du cycle alkylènedioxy empêcherait la conjugaison entre les doublets électroniques des deux atomes d'oxygène et la partie thiophénique de la molécule. Dans ces conditions, le radical - cation de l'EDOT deviendrait moins stable (donc plus réactif) que celui du 3,4-diméthoxybithiophène[13].

Les PEDOT sont aussi des polymères conducteurs extrêmement stables. La substitution du cycle thiophénique par le groupe éthylènedioxy facilite l'électropolymérisation et abaisse le potentiel d'oxydation, ce qui favorise le couplage inter-cycle en position 2 et 5 [22].

2 Propriétés physicochimiques des dérivés polythiophéniques cycliques condensés

Comme nous l'avons déjà indiqué, peu de travaux ont été consacrés aux dérivés du polythiénothiophène et du polythiénobenzothiophène, composés caractérisés par des systèmes cycliques contenant une ou plusieurs unités thiophéniques [4,23-27]. La synthèse chimique et électrochimique, et les propriétés physico-chimiques du polythiéno[3,2-b]thiophène et de ses dérivés ont été étudiées [23-27]. Ces systèmes présentent l'avantage de s'électropolymériser à des potentiels inférieurs à celui du thiophène du fait de la forte conjugaison des monomères correspondants. De plus, il faut souligner que d'importantes applications de ces composés

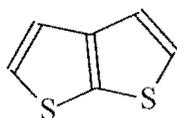
relatives aux transistors en couches minces [24], ainsi qu'aux matériaux photoluminescents [4] ont été suggérées.

Il a été montré que le benzothiophène et d'autres dérivées hétérocycliques étaient caractérisées par de remarquables propriétés de cristaux liquides et/ou de luminescence [5,28,29].

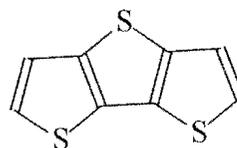
Récemment, l'électrosynthèse, la caractérisation spectrale et la modélisation du poly[thiéno[3,2-b][1]benzothiophène] (poly-TBT) et du poly[6-méthoxythiéno-[3,2-b][1]benzothiophène] (poly-MeOTBT) a été effectué dans notre laboratoire [4]. Les données obtenues par spectroscopie IR-TF ont montré que des films de polymères conducteurs électroactifs se formaient par couplage inter-cycles au niveau des noyaux thiophéniques et des phényles. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par une approche théorique basée sur des calculs d'orbitales moléculaires (OM) impliquant un mécanisme de type radical-cation pour l'électropolymérisation.

2.1. Propriétés électrochimiques

Des polythiophènes condensés ont été préparés par oxydation électrochimique. Ainsi, Jow et coll ont étudié deux polymères obtenus à partir des monomères condensés correspondants, le thiéno [2,3-b] thiophène (TT) et le dithiéno [3,2-b - 2',3'-d] thiophène (DTT) [30].



TT



DTT

Ces monomères dotés de cycles coplanaires possèdent un système électronique fortement conjugué. La comparaison des valeurs de leur potentiel d'oxydation (Tableau 1) montre que le DTT possède un potentiel d'oxydation (E_{ox}) très inférieur à celui du TT et du thiophène.

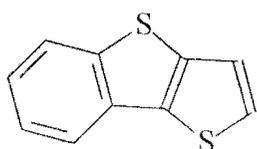
Tableau 1 : Potentiels d'oxydation (E_{ox}) de certains dérivés cycliques condensés thiophéniques et leurs polymères [30].

| Composé | E_{ox} (V/ECS) monomère | E_{ox} (V/ECS) polymère |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Thiophène (T) | 2.06 | 0.96 |
| TT | 1.58 | - |
| DTT | 1.31 | 0.98 |

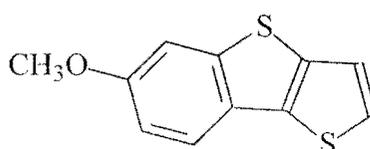
Ce phénomène est essentiellement dû à la large délocalisation des électrons π ainsi qu'à la planéité du système hétéroaromatique. Par contre, on constate que le potentiel d'oxydation du poly(DTT) a une valeur comparable à celui du polythiophène simple.

D'autres polymères polycycliques comprenant un ou plusieurs noyaux thiophéniques, comme le poly (benzothiéno[3,2-b]thiophène), ont aussi été étudiés en vue de leur utilisation en électronique. La polymérisation de ces dérivées thiophéniques et benzothiophéniques a généralement lieu à des potentiels inférieurs à celui du thiophène du fait de l'augmentation de la conjugaison.

Une nouvelle famille de polymères thiophéniques aromatiques condensés, tels que le poly[thiéno[3,2-b][1]benzothiophène] (poly-TBT) et le poly[6-méthoxythiéno-[3,2-b] [1] benzothiophène] (poly-MeOTBT) ont été électrosynthétisés au laboratoire par oxydation anodique des monomères correspondants (TBT et MeOTBT) dans une solution d'acétonitrile contenant $LiClO_4$ 0,1 M [4].



TBT



MeOTBT

Structure du TBT et du MeOTBT

Dans cette étude, il a été montré que l'électropolymérisation du thiéno[3,2-b][1]benzothiophène (TBT) et de son dérivé 6-méthoxylé conduisait à la formation de nouveaux matériaux constitués de films polymères conducteurs électroactifs, déposés sur électrode de platine. Le TBT et le MeOTBT présentent respectivement des potentiels d'oxydation de 1,4 et 1,2 V/ECS [4]. La différence entre les potentiels d'oxydation de ces deux monomères peut être attribuée à l'effet électro-donneur du groupement méthoxy qui abaisse le potentiel d'oxydation du MeOTBT par rapport au TBT. Un second pic qui s'avère indépendant de la structure moléculaire du monomère a été observé vers 1,8 V/ECS. Ce pic correspond à la suroxydation des oligomères formés à la surface de l'électrode.

Ces études électrochimiques ont aussi montré que les films de poly(TBT) et de poly(MeOTBT) étaient stables et électrochromes, la coloration des films passant du noir au jaune lors de la réduction.

2.2. Propriétés optiques des dérivés benzothiophéniques et de leurs polymères

L'étude des propriétés optiques des polymères conducteurs est très importante, car elle peut souvent permettre d'expliquer certains phénomènes électroniques ou électrochimiques se produisant au sein du polymère. Ainsi, la formation de polarons et de bipolarons provoquée par l'élimination d'électrons du système π conjugué d'un polymère a pu être mise en évidence à l'aide des spectres d'absorption UV - visible du film étudié [31]. La spectroscopie de luminescence a été aussi utilisée pour élucider les processus d'oxydoréduction, ainsi que les interactions soluté - solvant se produisant dans divers types d'oligomères et de polymères [7,32-34].

Les effets de la structure moléculaire et du solvant sur les spectres d'absorption et de fluorescence de quelques nouveaux dérivés du benzothiophène ont déjà été étudiés dans notre laboratoire [4,5]. Parmi ces travaux, on peut citer le cas du thiéno[3,2-b]benzothiophène (TBT), du benzothiéno[3,2-b]benzothiophène (BTBT), du 6-méthoxy[1]thiéno[3,2-b]benzothiophène (6MeOTBT) et du benzothiéno[3,2-b]indole (BTI) dont les propriétés de luminescence et celles des oligomères correspondants ont été déterminées. Ces études ont révélé un effet important de solvatochromisme et une forte augmentation du rendement quantique de fluorescence avec la polarité du solvant [5] pour l'ensemble de ces dérivés du

benzothiophène. Les maximums d'excitation et d'émission de fluorescence relatives à ces monomères ont été mesurés afin d'estimer l'extension des segments de conjugaison dans les chaînes oligomériques. L'étude des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du poly(TBT) et du poly(MeOTBT) a montré aussi qu'il se produisait un important déplacement des maximums de fluorescence vers le rouge par rapport aux monomères ($\Delta\lambda=80\text{nm}$ pour le poly (TBT) et $\Delta\lambda=110\text{nm}$ pour le poly (MeOTBT)) [4]. Ce phénomène peut être attribué à l'extension de la conjugaison dans les chaînes oligomériques.

Des changements importants des spectres d'absorption avec la structure moléculaire de ces dérivés benzothiophéniques ont été aussi observés. Ainsi, les maximums des bandes d'absorption sont déplacés vers le rouge en passant du TBT (ou MeOTBT) au BTBT et BTL. Ces déplacements sont dus à l'augmentation de la conjugaison [5]. Par ailleurs, un déplacement significatif de la bande d'absorption dans la région 290-355 nm vers le bleu a été noté lorsque la polarité du solvant augmente.

2.3. Modes de couplage et caractérisation des dérivés polybenzothiophéniques

Le polythiophène et ses dérivés sont généralement électroactifs. Il est communément admis que le mécanisme d'électropolymérisation du thiophène et de ses dérivés comprend une première étape d'oxydation correspondant à la formation du radical - cation correspondant, qui apparaît au potentiel d'oxydation du monomère. Deux radicaux - cations vont se coupler dans une deuxième étape, ce qui conduit à la formation d'un dication dihydro - dimère. Au cours d'une troisième étape, l'élimination de deux protons conduit à la formation d'un dimère. Le radical - cation du dimère peut ensuite réagir avec un radical - cation monomère, assurant ainsi la propagation de la chaîne pour aboutir au polymère [35]. Le processus de dopage du polymère se fait par transfert d'un électron du film vers l'électrode et par la diffusion des anions de l'électrolyte dans le polymère pour en assurer l'électroneutralité [36]. Par contre le dédopage du film s'accompagne soit de la sortie d'anions dopants, soit de l'entrée de cations [37,38].

En ce qui concerne l'étude du processus d'électrosynthèse et de la structure moléculaire du poly(TBT) et du poly(MeOTBT), plusieurs sites de couplages différents doivent être considérés. D'une part, le cycle thiophénique possède deux sites oxydables et, d'autre part, la partie phénylique de la molécule peut donner aussi lieu à des couplages dans le

cas des deux monomères. Ainsi, pour déterminer le type de couplage et la composition oligomérique des polymères, des analyses IR-TF et MALDI-TOF de ces dérivés ont été effectuées. La comparaison et l'attribution des différentes bandes des spectres IR-TF du TBT et du poly(TBT) ont permis de montrer qu'il se produisait un couplage au niveau des cycles thiophénique et phénylique. Dans le cas du MeOTBT, le couplage concerne les deux cycles, mais le côté phénylique semble moins impliqué dans la réaction d'électropolymérisation, comme le montrent les très légers décalages entre les nombres d'onde IR du monomère et du poly(MeOTBT) observés dans la région des vibrations de déformation C-H phényliques [4].

L'analyse MALDI-TOF de ces deux polymères révèle que les chaînes oligomériques du poly(TBT) sont plus longues que celles du poly(MeOTBT). Cette différence a été expliquée par le fait que les interactions électrostatiques et/ou stériques du groupe méthoxy inhiberaient le processus de couplage du MeOTBT [4].

3 Effets de milieu sur les conditions d'électrosynthèse : milieux organiques et micellaires

Plusieurs milieux ont été envisagés pour l'électrosynthèse des polymères conducteurs. Il a été montré que le choix du milieu (solvant organique ou milieu micellaire aqueux), son acidité et la nature de l'électrolyte support jouaient un rôle important dans le processus d'électropolymérisation [39,40].

Dans ce paragraphe nous présenterons une discussion sur les effets de milieu dans le cas de l'électrosynthèse de différents polymères choisis à titre d'exemple, comme le poly(paraphénylène) (PPP), le polypyrrole (PPy) et le poly(thiophène) (PT). Nous rappellerons aussi certains résultats bibliographiques importants concernant la structure des micelles présentés précédemment [40].

3.1. Acidité du solvant

L'acidité du solvant organique ou inorganique constitue l'un des paramètres importants qui déterminent le type d'électropolymérisation. En effet des solvants très acides, comme le SO₂ liquide, sont bien connus pour favoriser les processus d'électropolymérisations de type cationique [39].

Comme le montre le Tableau 2, la formation de films de poly(paraphénylène) (PPP) n'est possible que pour des solvants dont le nombre donneur (DN, critère de basicité du solvant) est inférieur à 15 ou dont la valeur de pK_{BH}^+ est inférieure ou égale à -10.

En général, le caractère acide du solvant utilisé va donc favoriser le processus d'électropolymérisation et la formation de films de PPP en stabilisant les carbocations formés, alors que la présence d'eau va l'influencer négativement.

Tableau 2 : Influence de l'acidité du solvant sur la formation de films de PPP [39].

| Solvant | pK_{BH}^+ (eau) | DN | Formation du film |
|---|-------------------|------|-------------------|
| SO ₂ | -13,3 | - | Oui |
| CH ₂ Cl ₂ | - | 4 | " |
| C ₆ H ₅ NO ₂ | -12,1 | 4,4 | " |
| CH ₃ NO ₂ | -11,9 | 2,7 | " |
| C ₆ H ₅ CN | - | - | " |
| CH ₃ CN | -10 | 14,1 | " |
| PC | - | 15,1 | " |
| CH ₃ OH | -4,9 | 19 | Non |
| THF | -2,1 | 20 | " |
| DMSO | -1,8 | 29,8 | " |
| DMF | -0,7 | 26,6 | " |

*DN : critère de basicité du solvant. PC = Propylène carbonate.

3.2. Nature de l'électrolyte

La nature de l'électrolyte, notamment celle de l'anion, joue aussi un rôle déterminant pour étudier l'électrosynthèse et diverses propriétés des polymères conducteurs. Ainsi dans le cas du polypyrrole (PPy), l'anion de l'électrolyte utilisé influence considérablement les propriétés mécaniques, la conductivité et l'électroactivité des films [41-43]. En effet, les anions insérés dans les films de PPy produisent des espacements plus ou moins grands entre les chaînes selon leur taille. On admet aussi que le déplacement des porteurs de charges à l'origine de la conductivité du PPy correspond à des mouvements intra-chaînes et à des sauts inter - chaînes . Dans ces conditions, la nature de l'anion influencera considérablement la valeur de la conductivité. Ainsi, comme le montre le Tableau 3, plus la taille de l'anion augmente, plus la conductivité diminue.

Tableau 3 : Effet de l'anion sur la conductivité du polypyrrole [44].

| Anion | Taux de dopage (%) | Conductivité (S.cm ⁻¹) |
|---|--------------------|------------------------------------|
| PF ₆ ⁻ | 0,27 | 395 |
| BF ₄ ⁻ | 0,28 | 361 |
| ClO ₄ ⁻ | 0,32 | 330 |
| CF ₃ SO ₃ ⁻ | 0,31 | 292 |
| TsO ⁻ | 0,34 | 127 |
| C ₈ H ₁₇ SO ₃ ⁻ (SDS) | 0,29 | 62 |

Les anions fluorés comme BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻ ou ClO₄⁻ produisent également des différences morphologique dans les films du PPP. Par exemple, l'étude des films de PPP par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les films préparés en présence de N(Bu)₄ ClO₄ ont une surface lisse et homogène, alors que les films formés en présence de N(Bu)₄ BF₄ ou de N(Bu)₄ PF₆ paraissent constitués d'agrégats de 5 à 10 µm, ce qui confère une forte porosité à ces derniers films [44].

3.3. Nature du milieu

Le choix du milieu d'électropolymérisation (milieu organique, aqueux ou micellaire) est un facteur important qui influence également le processus d'électrosynthèse. De plus, les polymères obtenus dans des milieux organiques ou micellaires présentent généralement des structures et des propriétés physico-chimiques différentes.

On a essayé d'utiliser les milieux aqueux pour électrosynthétiser le thiophène, le pyrrole et l'aniline. Dans le cas du thiophène et de ses dérivés, lesquels nous intéressent plus particulièrement, l'électropolymérisation en milieu aqueux s'est avérée très difficile pour plusieurs raisons [11]:

- la solubilité du thiophène et de ses dérivés est très faible dans l'eau.
- le potentiel d'oxydation du thiophène (1,8 V/ECS) est très supérieur à celui de l'eau (1,23 V/ECS).
- le processus d'électropolymérisation est inhibé dans l'eau, car les radicaux thiényle formés réagissent rapidement en milieu nucléophile.

On effectue donc généralement l'électrosynthèse du thiophène et de ces dérivés dans des solvants organiques. En raison de la toxicité de ces solvants, l'électropolymérisation en milieu aqueux reste préférable en particulier pour des applications. Néanmoins, le problème de la solubilité des monomères constitue un facteur limitant de l'électropolymérisation des thiophènes en solution aqueuse. Des milieux micellaires aqueux ont donc été proposés afin d'augmenter la solubilité des monomères, de diminuer leur potentiel d'oxydation et d'améliorer les propriétés physico chimiques des polymères électrosynthétisés dans ces milieux.

3.4. Milieux micellaires aqueux

L'obtention d'un milieu micellaire nécessite d'introduire un tensioactif à une concentration voisine de la concentration micellaire critique (CMC) dans un milieu totalement ou partiellement aqueux. Un tensioactif se définit comme un composé chimique qui possède une partie peu polaire, hydrophobe ou lipophile (chaîne hydrocarbonée), et une partie polaire (ou ionique) hydrophile. Les tensioactifs sont des composés amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent une partie hydrophobe soluble dans

les alcanes et une partie hydrophile soluble dans l'eau. Selon la nature du solvant ou du mélange utilisé comme milieu réactionnel, les conditions expérimentales et le type de tensioactifs (lesquels peuvent être anioniques - dodécyl sulfate de sodium [SDS], diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium [AOT] - , cationiques, neutres ou zwitterioniques), il se forme des micelles directes [6,10,16,46] ou inverses [9,45].

Dans les micelles directes, les agrégats formés par les molécules de tensioactif présentent des têtes polaires orientées vers l'extérieur, alors que les chaînes hydrophobes sont orientées vers le centre de l'agrégat. Les têtes polaires restent en contact avec les molécules d'eau.

Le phénomène de micellisation dépend de la concentration en tensioactif. A faible concentration de tensioactif, la solution présente des molécules dispersées de façon aléatoire dans la phase aqueuse. Lorsque l'on augmente leur concentration, les molécules de tensioactif se rassemblent pour former une monocouche à l'interface eau - air en orientant la tête ionique vers la solution et la chaîne hydrophobe vers l'extérieur. Si l'on augmente la concentration de tensioactif, l'interface eau - air devient saturée en molécules adsorbées, ce qui provoque une nouvelle organisation des molécules en agrégats au sein de la solution. La concentration de tensioactif à partir de laquelle les molécules (monomères) de tensioactif s'associent en agrégats est dite concentration micellaire critique (CMC). Il s'agit d'une grandeur caractéristique du milieu micellaire. Elle est influencée par la température, la force ionique, mais aussi par la nature de la molécule de tensioactif.

L'étude de la structure des milieux micellaires a fait l'objet de plusieurs travaux théoriques qui ont conduit à proposer essentiellement deux modèles, à savoir les modèles de Hartley et de Menger.

3.4.1. Modèle de Hartley :

Dans ce modèle, la micelle est assimilée à une goutte huileuse entourée d'une enveloppe polaire [47]. La partie hydrophobe du tensioactif forme le cœur de la micelle dont le diamètre est compris entre 10 et 30 Å. Les têtes polaires anioniques ou cationiques associées à une partie des contre - ions sont localisées dans une région de faible épaisseur (inférieure au nanomètre pour les micelles ioniques). appelée couche de Stern. Cette dernière est elle-même

formée d'une couche compacte correspondant à une approche minimale des contre-ions et d'une couche diffuse (couche de Gouye-Chapman), dans laquelle se trouve la majeure partie des contre-ions.

3.4.2. Modèle de Menger :

Contrairement au modèle de Hartley qui exclut totalement tout contact du cœur hydrophobe de la micelle avec des molécules d'eau, Menger a proposé un modèle dans lequel des molécules d'eau pénètrent à l'intérieur même de la micelle. Des mesures de la réactivité chimique ou des propriétés spectrofluorométriques de molécules-sondes ont été utilisées pour établir ce modèle [48, 49, 50]. Les phénomènes observés peuvent s'interpréter soit par des équilibres rapides de solubilisation entre l'intérieur et la surface de la micelle [51], soit par une localisation du substrat à la périphérie de l'agrégat. Par ailleurs, les résultats obtenus par diverses méthodes physiques, comme la diffusion des neutrons [51], indiquent que la pénétration d'eau reste néanmoins faible.

4. Electrosynthèse des dérivés thiophéniques en milieu micellaire:

Depuis quelques années, l'intérêt de l'utilisation des milieux micellaires pour l'électropolymérisation des dérivés du thiophène a été souligné dans diverses études [6,10,16,46]. Ainsi, des films de polymères du bithiophène et du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ont été électrosynthétisés sur électrode de platine en solution aqueuse micellaire de SDS [8,11].

L'emploi d'un tensioactif anionique comme le SDS permet notamment d'augmenter la solubilité de ces thiophènes en solution aqueuse et d'abaisser leur potentiel d'oxydation par rapport au milieu organique.

Dans le cas de l'électrosynthèse du PEDOT en solution aqueuse de SDS, outre l'augmentation de solubilité de l'EDOT dans l'eau et l'abaissement de son potentiel d'oxydation par rapport à l'acétonitrile, les auteurs ont observé un changement important de mécanisme d'électro-oxydation en milieu micellaire aqueux [8]. De fortes interactions électrostatiques se produisent entre les radicaux-cation EDOT^+ et les anions de sulfate de dodécyle, conduisant à la formation d'un complexe relativement stable entre ces entités. Il en

résulte la formation de films de PEDOT, bien organisés et adhérents sur la surface de Pt utilisée, à un potentiel d'oxydation plus faible en milieu micellaire aqueux (SDS) qu'en milieu organique. De plus, les chaînes de PEDOT se caractérisent par une structure de type colonne quand l'électrosynthèse est réalisée en milieu micellaire[8].

Des films oligomères de poly(3-méthoxythiophène) (PMOT) ont pu aussi être électrosynthétisés sur électrodes de platine par oxydation du 3-méthoxythiophène (MOT) dans des milieux micellaires aqueux à base de différents types de tensioactifs (anioniques, cationiques ou neutres) [17,46]. Dans tous ces milieux micellaires, on observe un abaissement du potentiel d'oxydation du MOT, plus ou moins marqué selon le tensioactif, ainsi qu'une variation plus ou moins importante des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de PMOT. Le SDS semble le tensioactif le plus approprié pour contrôler la longueur de chaîne des oligomères de PMOT et conduire à une réaction d'électropolymérisation sélective [17,46]. Des films épais et électroactifs de PMOT ont été obtenus dans ces milieux micellaires, lesquels contribuent également à améliorer les propriétés mécaniques des polymères.

La comparaison de l'électropolymérisation du poly(3,4-diméthoxythiophène) (PDMOT), et du PMOT en milieu micellaire aqueux (SDS) et en milieu organique a également été examinée [6]. Il ressort de cette étude que, de manière inattendue, le milieu organique (acétonitrile) semble plus favorable que le milieu micellaire pour l'électrosynthèse du PDMOT, ceci contrairement à l'électrosynthèse du PMOT précédemment étudiée. Ce résultat surprenant peut s'expliquer en admettant une modification du mécanisme classique d'électropolymérisation des dérivés thiophéniques, au cours de la formation du PDMOT en milieu micellaire (Schéma.1) [6]. Ainsi la formation du radical - cation lors de la première étape donnerait lieu à la délocalisation de la charge positive du noyau thiophénique vers l'un des groupes méthoxy (formes de résonance b et c, Schéma.1). Dans la seconde étape, un radical - dication se formerait et la charge positive localisée sur le cycle thiophénique serait délocalisée vers le second substituant méthoxy (formes de résonance d et e, Schéma.1). Les espèces radical - cation et diradical - dication du DMOT seraient stabilisées et piégées dans le réseau micellaire de SDS. près des têtes polarisées négativement du tensioactif. Dans ces conditions. les espèces chargées positivement réagiraient plus facilement avec les molécules d'eau, ce qui entraînerait un ralentissement puis un arrêt du processus d'électropolymérisation du PDMOT en milieu micellaire.

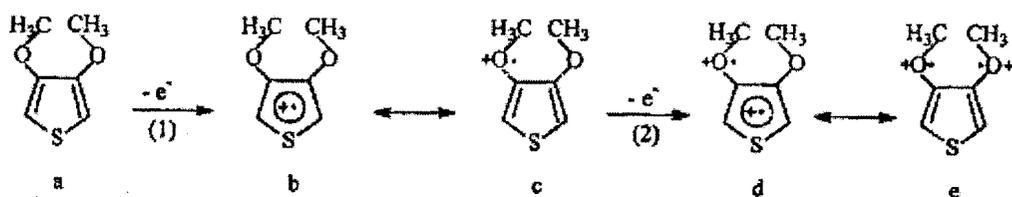


Schéma 1

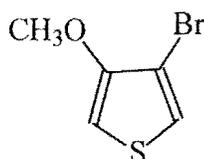
5. Applications des dérivés thiophéniques simples, des dérivés thiophéniques cycliques condensés et de leurs polymères

Les polymères conducteurs ont fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années du fait de la diversité de leurs applications (transistors, stockage d'énergie, cellules photoélectrochimique et photovoltaïques, dispositifs électroluminescents...) qui découlent de la facilité de leur mise en œuvre, de leur faible coût, mais aussi de leurs excellentes propriétés physico-chimiques.

Les matériaux utilisés pour les applications aux dispositifs électroluminescents sont à base de polymères conjugués, qui présentent une alternance de liaisons simples (σ) et doubles (π), engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés, à l'origine de leurs propriétés de luminescence. Dans ces dispositifs, la couche active de polymère, déposée par « spin coating » sur l'anode, est prise en sandwich entre deux électrodes : la première électrode est transparente et constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium (ITO : Indium Tin Oxyde, ce qui permet d'observer l'émission lumineuse, tandis que la deuxième électrode est métallique [52]. Pour les diodes organiques électroluminescentes (OLED : Organic Light-Emitting Diode), le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence.

Le poly(3-méthylthiophène) (P3MT) et le poly(3-octylthiophène) (P3OT) sont des polymères conducteurs qui possèdent d'intéressantes propriétés optoélectronique et des applications optoélectroniques [20]. Comme nous l'avons déjà indiqué, les dérivés du polythiophène tels que le P3MT et le P3OT déposés sur des électrodes d'ITO donnent des matériaux électrochromes pouvant donner lieu à des applications électroniques.

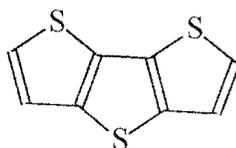
Récemment, des polythiophènes fonctionnalisés comme le PEDOT et le poly (3-bromo-4-methoxythiophène) (PBrMeOT) ont été électrosynthétisés en vue d'élaborer des composants électroniques[2].



BrMeOT

Le composant électronique obtenu (PBrMeOT/PEDOT) est constitué d'une électrode d'ITO contenant du PBrMeOT et d'une autre contenant du PEDOT (électrode de référence) séparées par du gel. Ce dispositif constitue un bon candidat pour la mise en place de composants électroniques électrochromes, du fait de la variation de sa couleur en fonction du potentiel imposé [2].

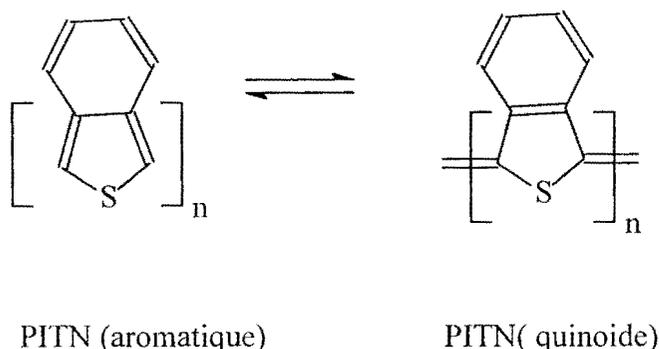
Un certain nombre de matériaux semi-conducteurs, préparés à partir de polymères à base de composés thiophéniques condensés comme le dithiéo[3,2-b:2',3'-d]thiophène] [24], ont été appliqués à l'élaboration de dispositifs organiques électroluminescents .



dithiéo[3,2-b:2',3'-d]thiophène]

Il a aussi été montré que de nouveaux polymère conducteurs comprenant du benzothiophène comme les poly(isothianaphtène)s (PITN) possédant de faibles largeurs de gap pourraient faire l'objet d'applications dans la mise en œuvre de matériaux organiques électroniques [53]. Cette

valeur faible de la largeur de gap du PITN (1,1 eV) par rapport à celle du polythiophène (0,1eV) est due à sa structure intrinsèque qui se stabilise à l'état quinoïde.



Les dérivés benzothiophéniques sont constitués de groupes de composés hétérocycliques qui possèdent des propriétés de cristaux liquides [28]. En effet la recherche concernant les cristaux liquides et/ou ferroélectriques a fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années du fait de leurs applications techniques (traitement optique de l'information, réalisation des affichages de matrices, écrans plats de télévision, optique linéaire ...) [54]. Il faut souligner que la majorité des cristaux liquides possède comme groupe mésogène (défini comme un groupe capable de donner un cristal liquide) un phénylène substitué en 1-4. Lorsque l'on remplace ce groupe par un système hétérocyclique comme le thiophène, on assiste à deux phénomènes distincts : d'une part la modification de sa géométrie influence fortement la formation de la phase mésomorphe [55] et, d'autre part, l'atome de soufre change les liaisons locales et la polarisabilité du groupe.

Dans l'ensemble, les propriétés optiques, électroniques et électrochimiques des thiophènes et de leurs dérivés cycliques condensés peuvent être mises à profit pour des applications importantes. Ainsi, pour réaliser ces applications éventuelles de ces types de polymères conducteurs, il s'avère indispensable de réaliser une étude électrochimique et optique complète des dérivés thiénobenzothiophéniques substitués nouvellement synthétisés et de leurs polymères.

Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que la structure des dérivés thiophéniques influe considérablement sur leur réactivité, et donc sur les processus d'électropolymérisation. Des substituants électro-donneurs en position β du thiophène facilitent généralement l'électropolymérisation en abaissant le potentiel d'oxydation.

Nous avons noté aussi dans ce chapitre que les composés thiophéniques condensés à 2 ou 3 cycles avaient des potentiels d'oxydation inférieurs à celui du thiophène du fait de la délocalisation des électrons π et de la planéité du système hétéroaromatique.

Les dérivés benzothiophéniques qui sont caractérisés par des systèmes cycliques condensés présentent d'intéressantes propriétés optiques et de cristaux liquides et/ou de luminescence, qui atteste leur éventuelle utilisation pour la fabrication de composants électroniques. Ces films du TBT et du dérivé méthoxylé qui sont électroactifs, stables et électrochromes présentent un important déplacement des maximums de fluorescence vers le rouge par rapport à leurs monomères. Des variations des maximums des bandes d'absorption ont été aussi observés en fonction de la structure moléculaire de ces dérivés.

Concernant le mode de couplage de ces types de dérivé, on a pu montrer par des analyses IR-TF et MALDI-TOF et confirmer par des calculs d'OM que le couplage des motifs concernait les deux cycles phénylique et thiophénique.

Nous avons aussi présenté dans ce chapitre une discussion sur les effets de milieu dans le cas de l'électrosynthèse de certains polymères comme le PPP, le PPy ou le PT. Ainsi, le choix du solvant d'électrosynthèse, de l'électrolyte support et la nature du milieu d'électrosynthèse jouent des rôles déterminants dans le processus d'électropolymérisation de ces monomères. De plus, nous avons discuté de l'intérêt d'utiliser les milieux micellaires contenant du SDS en vue d'augmenter la solubilité des dérivés thiophéniques (MOT, EDOT...), d'abaisser leur potentiel d'oxydation et d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères correspondants.

Cette étude bibliographique des différentes caractéristiques et des comportements des dérivés thiophéniques et benzothiophénique et de leurs milieux d'électrosynthèse nous servira de base pour pouvoir optimiser les milieux d'électropolymérisation et caractériser de nouveaux monomères dérivés du TBT, comme le 1-(thiophène-2-yl)benzothieno[3,2-b]benzothiophène (TBTBT) et d'autres TBT substitués, dont l'étude expérimentale est décrite dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques:

1. J. W. Thackeray, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem*, **89** (1985), 5133.
2. A. Cihaner, A. M. Önal, *J. Electroanal. Chem*, **601**, (2007), 68
3. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Mater. Chem. Phys*, **61**, (1999), 173
4. I. Fouad, Z..Mechbal, K. I. Chane Ching, A. Adenier, F. Maurel, J. J. Aaron, P. Vodicka, K. Cernovska, V. Kosmik, J. Svoboda, *J. Mater. Chem.* **14**, (2004), 1711
5. J. J. Aaron, Z..Mechbal, A. Adenier, C. Parkanyi, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Fluoresc* **12**, (2002), 231.
6. M. Fall, L. Assogba, J. J. Aaron, M. M. Dieng, *Synth. Met* **123** (2001) 365.
7. J. J. Aaron, M. Fall, *Spectrochim. Acta A*, **56** (2000) 1391-1397.
8. N.Sakmeche, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze *Langmuir* **15**, (1999), 2566.
9. A. Koné, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Synth. Met* **101** (1999) 29.
10. D. Gningue-Sall, M. Fall, M. M. Dieng, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **1**, (1999), 1731.
11. N.Sakmeche, E. A. Bazaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Synth. Met* **84**, (1997) 191.
12. W. Porzio, S. Destri, U. Giovanella, S. V. Meille, G. Raos, R. Consonni, G. Zotti, *Chem. Mater*, **17**, (2005), 242.
13. M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem*, **369**, (1994) 87.
14. K. Faid, R. Cloutier, M. Leclerc, *Synth. Met*, **55-57**, (1993) 1272
15. P. Tschuncky, J. Heinze, *Synth. Met*, **55**, (1993) 1603.
16. M. Fall, J.J. Aaron, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *J. Chim. Phys.* **95** (1998) 1559.
17. M. Fall, J. J. Aaron, N.Sakmeche, M. M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth Met*, **93**, (1998), 175.
18. A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem*, **121** (1981), 355
19. M. Fall, J. J. Aaron, M. M. Dieng, C. Parkanyi, *Polymer*, **41**, (2000) 4047-4055.
20. M. E. Nicho, Hailin Hu, C. López-Mata and J. Escalante, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **80**, (2004), 105.
21. M. Lapkowski, M. Zagorska, I. Kulizewicz-Bajer, A. Pron, *Synth. Met.* **55**, 1580

22. H. Randriamahazaka, V. Noël, S. Guillerez, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.*, **585**, (2005) 157-166.
23. G. Wegner, K. Mullen, *Electronic Materials. The Oligomer Approach*, VCH Publishers, Weinheim, (1997).
24. X.C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A.B. Holmes, S.C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S.J. Treat, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2206.
25. A.S. Diez, S. Saidman, R.O. Garay, *Molecules* **5** (2000) 555.
26. D. Nakayama, H. Dong, K. Sawada, A. Ishii, S. Kumakura, *Tetrahedron* **52** (1996) 471.
27. M. Pasini, S. Destri, C. Botta, W. Pozio, *Tetrahedron* **55** (1999) 14985.
28. P. Vachal, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328** (1999), 328
29. K. Cernovska, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova, P. Vanek, V. Novotna, *Ferroelectrics* **241** (2000), 231.
30. T.R. Jow, K.Y. Jen, R. L. Elsenbaumer, W. Shacklette, *Synth. Met.*, **14** (1986) 53.
31. J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 309.
32. M. Fall, J. J. Aaron, D. Gningue-Sall *J. Fluoresc.* (2000) , **10**, 107
33. J. J. Aaron, S. Aeiyaach, P. C. Lacaze *J. Luminesc.*, **42**, (1988), 57.
34. S. Balaei, J. J. Aaron, A. Desbène-Mouvernay, P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, **53**, (1992), 95.
35. T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishu et M. Goto, *J. Am. Soc.*, **113** (1987) 1465
36. P. Lang, F. Chao, M. Costa et F. Garnier, *Polymer.*, **28** (1987) 668.
37. E. M. Génies, J. M. Pemaout, *Synth. Met.* , **10** (1985) 117.
38. F. Chao, J. L. Baudouin, M. Costa, P. Lang, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **8** (1987) 173.
39. S. Aeiyaach et P. C. Lacaze *J. Chim. Phys.*, **861**, (1989), 144.
40. M. Fall, *Thèse de Doctorat d'Etat, Université C.A. Diop, Dakar Sénégal*, (2001).
41. T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, et K. Honda, *Chem. Lett.* (1986) 687
42. S. Cosnier, A. Deronzier et J. F. Roland, **310**, *J. Electroanal. Chem.* (1991) 71.
43. K. Nishio, M. Fujimoto, O. Ando et T. Murayama, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 425
44. M. Yamaura, T. Hajiwara et K. Iwata, *Synth. Met.* **26** (1988) 209.
45. A. Koné, M.M. Dieng, J.-J. Aaron, M. Lazerges, M. Jouini, S. Aeiyaach, P.C. Lacaze, *Synth. Met.*, **150**, (2005), 227
46. M. Fall, M.M. Dieng, J.J. Aaron, S. Aeiyaach, P.C. Lacaze, *Synth. Met.* **118**, (2001), 149.
47. S.G. Hartley, *Trans. Faraday Soc.* , **31** (1935) 31
48. F.M. Menger, J.M. Jerkunika, J.C. Jonston, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, (1978), 4676
49. M. Menger, J.M. Bonicamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, (1981), 2140

50. E. Blatt, K. Ghiggino, W. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc. Far. Trans*, **77**, (1981), 2551
51. C. David, E. Szalai, D. Baeyens-Volant, *Ber. Bunsenges Phys. Chem*, **86** (1985) 710
52. Arjan Berntsen, Yvo Croonen, Coen Liedenbaum, Herman Schoo, Robert-Jan Visser, Jeroen Vleggaar and Peter van de Weijer, *Optical Materials*, **9**, (1998), 125
53. H. Meng, F. Wuld, *Macromolecules*, **34**, (2001), 1810
54. B. Kosata, V. kozmik, J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **67**, (2002), 645
55. B. Kosata, V. kozmik, J. Svoboda, V. Novotna, P. Vanek, M. Glogarova, *Liquid Crystals*, **30**, (2003), 603

CHAPITRE II :

Electrosynthèse, caractérisation et propriétés optiques du
Poly[1(thiophene-2-yl)benzothiéno[3,2-b]benzothiophène]

Introduction :

Au cours de ces dernières années, les polymères conducteurs ont fait l'objet d'un intérêt particulier dû à la diversité de leurs applications potentielles (composants électroniques, propriétés d'anticorrosion, systèmes électroluminescents). Les dérivés du polythiophène ont été particulièrement étudiés[1-7]. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre bibliographique, il a été montré que plusieurs polythiophènes substitués comme le poly(3méthoxythiophène) (PMOT) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) possédaient des propriétés électrochimiques et optiques intéressantes associées à l'extension de leur système de conjugaison électronique π [2-7]. Par ailleurs, l'intérêt du développement des milieux micellaires aqueux pour l'électrosynthèse de ces dérivés du polythiophène a été démontré [5,6]. Les caractéristiques optiques et photophysiques des films de PMOT électrosynthétisés en milieu micellaire aqueux ont été aussi étudiées [2,8].

En revanche, très peu de travaux ont été consacrés aux dérivés du polythiénothiophène et du polythiénobenzothiophène caractérisés par des systèmes cycliques contenant un ou plusieurs unités thiophéniques[1,9-13]. La synthèse chimique et électrochimique, et les propriétés physico-chimiques du polythiéno[3,2-b]thiophène et de ses dérivées ont été explorées[1,9-12]. En effet ces systèmes polymériques présentent l'avantage de se polymériser à des potentiels inférieurs à celui du thiophène du fait de la conjugaison de leurs monomères. De plus d'importantes applications relatives aux transistors en couches minces [12] et aux systèmes de photoluminescence [11] ont été suggérées.

Il a été montré que le benzothiophène et d'autres dérivés hétérocycliques sont caractérisés par de remarquables propriétés de cristaux liquides et/ou de luminescence[14-16]. Dans l'une de ces études, l'effet de la structure et du solvant sur les spectres d'absorption électroniques et de fluorescence ainsi que sur le rendement quantique de fluorescence de trois dérivés du thiénobenzothiophène et du benzothiénoindole a été étudié [16]. Il a été trouvé que les oligomères synthétisés présentaient à température ambiante une forte fluorescence dans le visible avec un déplacement spectral de la bande d'émission vers le rouge ($\Delta\lambda=90$ à 110 nm) accompagné d'une augmentation de fluorescence par rapport au monomère. Ceci montre l'augmentation de la conjugaison dans les chaînes oligomériques[16].

Récemment, l'électrosynthèse, la caractérisation spectrale et la modélisation du poly[thiéno[3,2-b][1]benzothiophène] (poly-TBT) et du poly[6-méthoxythiéno-[3,2-b][1]benzothiophène] (poly-MeOTBT) ont été étudiées au laboratoire [13]. Les données obtenues par spectroscopie IR-TF montrent que des films de polymères conducteurs électroactifs se forment par couplage inter-cycles au niveau des thiophènes et des phényles. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par une approche théorique basée sur les calculs d'orbitales moléculaires (OM), lesquels impliquent un mécanisme de radical cation durant l'électropolymérisation [13].

Dans le cadre de l'étude des dérivés du poly[thiénobenzothiophène], l'objectif de ce chapitre est de présenter l'électrosynthèse d'un nouveau polymère conducteur électroactif, le poly[1-(thiophène-2-yl)benzothiéno[3,2-b]benzothiophène] (poly-TBTBT) obtenu à partir du monomère (TBTBT) nouvellement synthétisé (Structure **1**, Schéma 1). Nous avons effectué l'électropolymérisation du TBTBT dans deux milieux distincts, l'un contenant LiClO₄ 0,1M dans l'acétonitrile et l'autre étant un milieu micellaire partiellement aqueux [(dodécylsulfate de sodium (SDS) 0,1 M + HClO₄ 0,39 M dans eau/méthanol, 9/91, v/v)]. Nous avons aussi examiné les propriétés électrochimiques, physico-chimiques et optiques et nous avons caractérisé par spectroscopie la structure moléculaire du poly-TBTBT. Enfin les données spectrales expérimentales ont été comparées aux calculs d'orbitales moléculaires.

1. Synthèse du monomère

Le 1-(thiophène-2-yl)benzothiéno[3,2-b]benzothiophène (TBTBT) (**1**) a été synthétisé à l'aide d'une procédure en deux étapes : Dans une première étape la lithiation/iodation du benzothiéno[3,2-b]benzothiophène (**2**) donne le 1-iodobenzothiéno[3,2-b]benzothiophène (**3**) avec un rendement de 72%. Le couplage de (**3**) est réalisé dans une deuxième étape par catalyse (Pd) avec l'acide thiophène-2-boronique et par chauffage dans un système diméthoxyéthane/carbonate de potassium aqueux, ce qui conduit à la formation du TBTBT (**1**).

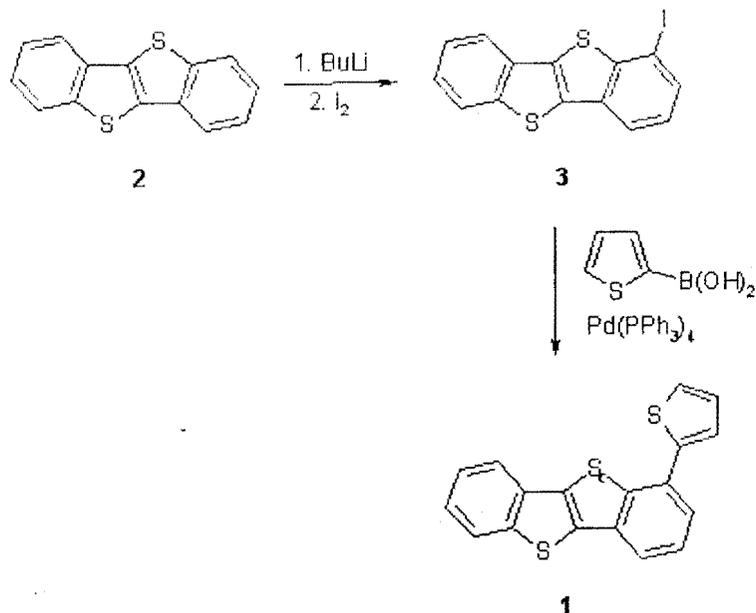


Schéma 1: Procédure de synthèse du TBTBT (voir annexe1)

2. Etude électrochimique dans l'acétonitrile

2.1 Electrooxydation du monomère

Nous avons étudié en premier lieu le comportement du monomère par voltammétrie cyclique dans une solution TBTBT 10^{-3} M contenant du $LiClO_4$ 10^{-1} M dans l'acétonitrile. Les voltamogrammes sont obtenus à l'aide d'un disque en platine ($D=5$ mm) comme électrode de travail. Les balayages de potentiel sont effectués entre 0 et 1,5 V/ECS à des vitesses de balayage variant entre 10 et 200 mV/s. Les courbes voltammétriques obtenues sont caractérisées par la présence d'un pic anodique à 1,2 V/ECS et d'un pic cathodique vers 0,5 V/ECS. Le pic localisé à 1,2 V/ECS correspond à l'oxydation du monomère alors que celui à 0,5 V/ECS peut être attribué soit à sa réduction, ou plus probablement à la réduction des oligomères déposés sur l'électrode lors du premier cycle (Fig.1). Par ailleurs une décroissance d'environ 0,8 V/ECS est observée par rapport au potentiel d'oxydation du thiophène (2,07 V/ECS)[17]. L'intensité des pics d'oxydation et de réduction augmente linéairement en fonction de la racine carrée des vitesses de balayage, ce qui indique que le processus d'oxydoréduction est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode(Fig .1, encart) [18].

2.2. Electropolymérisation du TBTBT :

2.2.1. Voltammétrie cyclique :

En appliquant de manière répétitive plusieurs cycles de potentiel entre 0,0 et 1,5 V/ECS à 100 mV/s à une solution de TBTBT $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ + LiClO_4 10^{-1}M dans l'acétonitrile, nous avons observé la formation d'un film vert électroactif de poly-(TBTBT) à la surface de l'électrode de platine. Comme le montrent les cycles voltamétriques de la Fig.2, il apparaît une vague d'oxydation à 0,9 V/ECS, ainsi qu'une vague de réduction à 0,5 V/ECS toutes deux réversibles. Un pic plus étroit est aussi observé vers 1,2 V/ECS. La vague d'oxydation à 0,9 V/ECS obtenue à partir du second cycle voltamétrique peut être attribuée à l'apparition d'oligomères avec des longueurs de chaînes variables. Un comportement similaire a été observé dans le cas du poly(TBT)[13]. Lors de l'électropolymérisation les intensités des pics anodiques et cathodiques augmentent régulièrement avec le nombre de cycles, ce qui indique une croissance progressive du film polymère à la surface de l'électrode.

2.2.2. Etude chronoampérométrique :

L'électropolymérisation en mode chronoampérométrique (appelé aussi mode potentiostatique) consiste à tracer la courbe de l'évolution de l'intensité du courant i en fonction du temps en imposant un potentiel fixe à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence.

Cette méthode permet de déterminer le potentiel auquel le polymère synthétisé est le plus conducteur. Pour des potentiels inférieurs à 1,0V/ECS on n'observe pas de formation de film, alors que pour des potentiels de 1,0, 1,1, 1,2 et 1,3V/ECS il se forme un film de poly(TBTBT) dont l'épaisseur augmente avec le temps d'électrolyse.

Le processus d'électropolymérisation du TBTBT en mode chronoampérométrique comprend trois étapes : une première étape très rapide de formation des radicaux-cations qui se manifeste par une décroissance de la densité de courant avec le temps d'électrolyse, une deuxième étape d'augmentation de la densité de courant correspondant au couplage des motifs monomères et enfin une troisième étape de stabilisation de la densité de courant, laquelle correspond au dépôt et à la croissance du film de poly(TBTBT) (Fig.3).

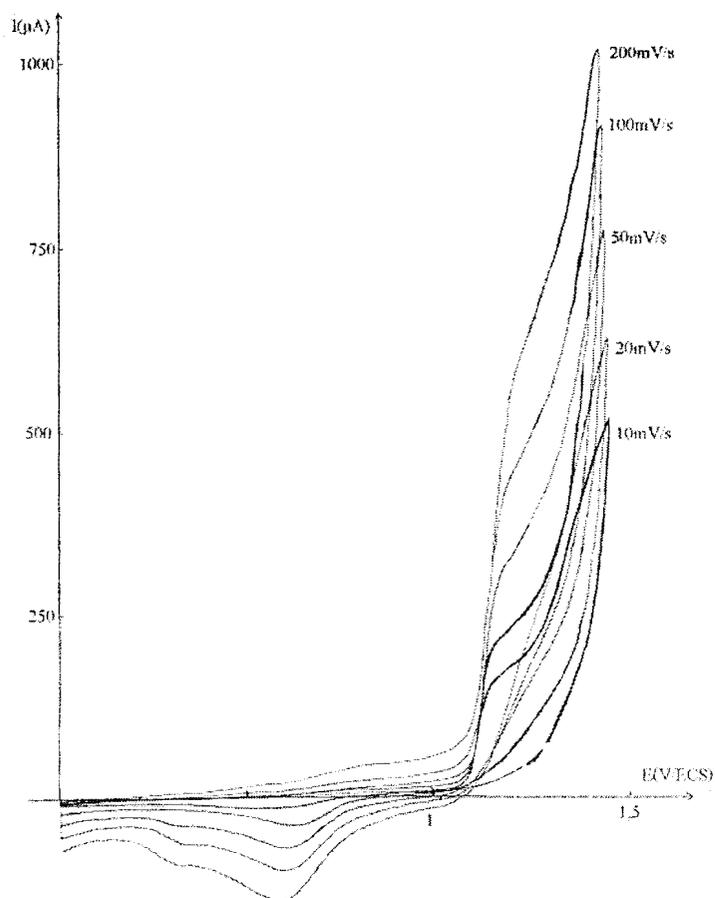
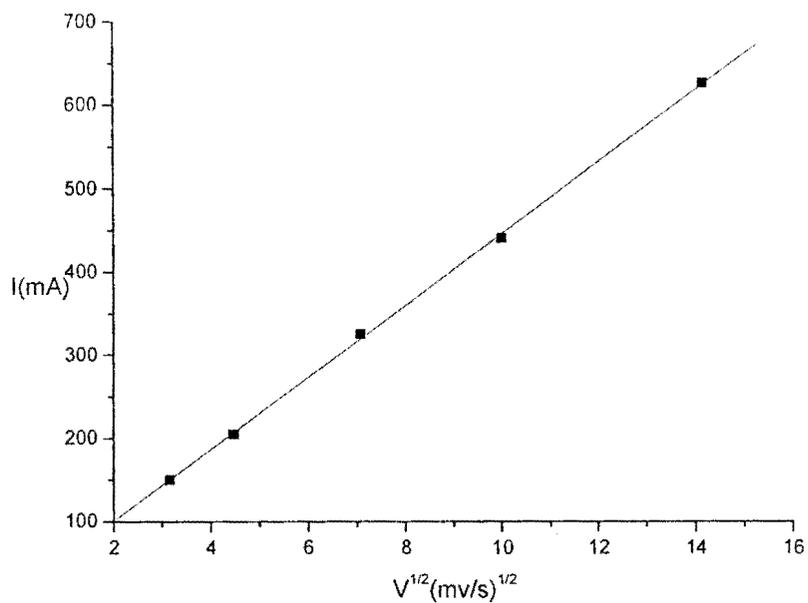


Fig1: Voltammogrammes cycliques du TBTBT ($10^{-3}M$) à différentes vitesses de balayage effectuées entre 0 et 1.5V/ECS sur disque Pt. Encart: Evolution de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

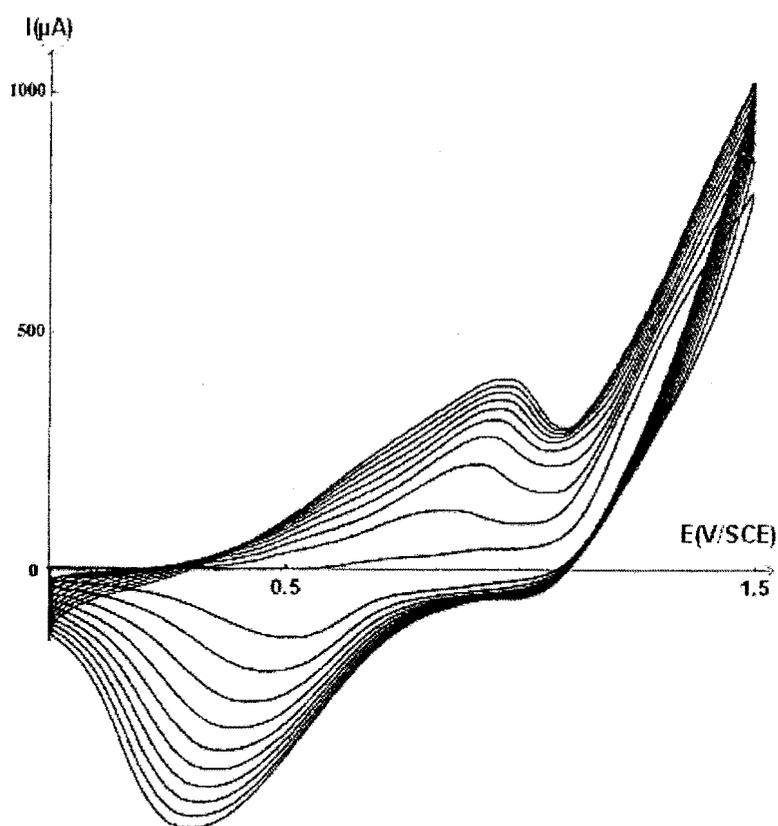


Fig.2 : Voltammogramme cycliques d'électropolymérisation du TBTBT ($2 \times 10^{-3} \text{M}$) dans l'acétonitrile + LiClO_4 10^{-1}M sur plaque de Pt entre 0 et 1.5V/ECS. Vitesse de balayage: 100mV/s

2.2.3. Chronopotentiométrie

Dans ce mode chronopotentiométrique, appelé aussi méthode galvanostatique, on trace la courbe de l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps d'électrolyse en fixant l'intensité du courant à une valeur constante. L'électropolymérisation se fait à des densités de courant (j) très faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour des densités de courant variant entre 2,5 et $10,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, on obtient des films épais et adhérents de poly(TBTBT). Par contre, pour une valeur de j supérieure ou égale à $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aucun film ne se dépose à la surface de l'électrode.

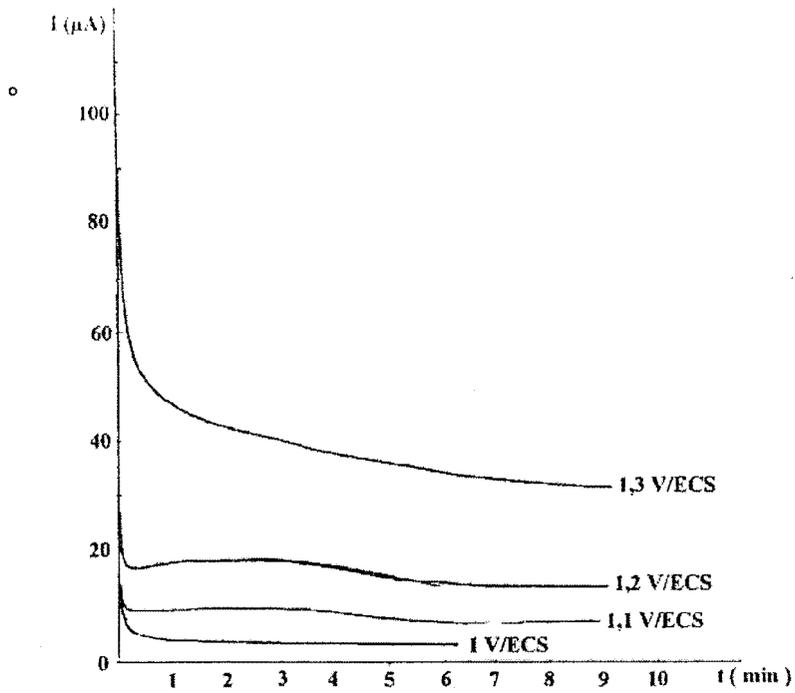


Fig.3 : Courbes chronoampérométriques d'électropolymérisation du TBTBT 2.10^{-3}M en milieu LiClO_4 0,1M dans l'acétonitrile (mode potentiostatique).

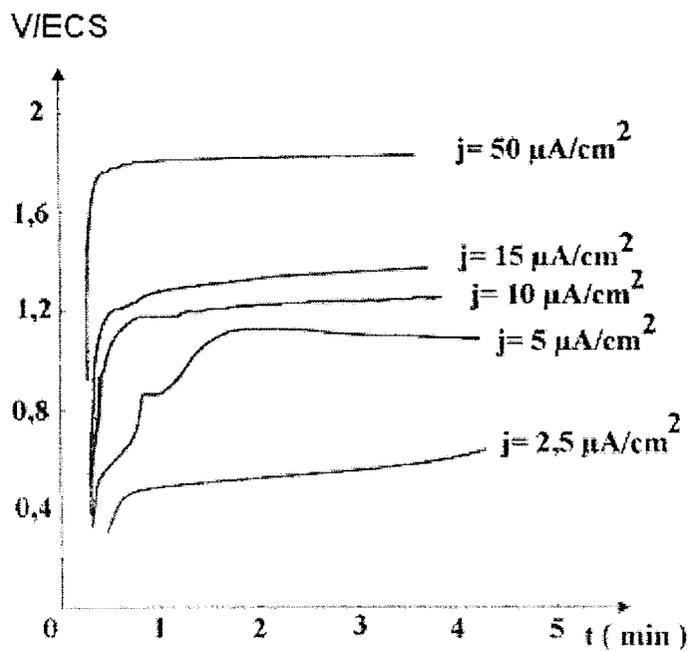


Fig.4: Courbes chronopotentiométriques d'électropolymérisation du TBTBT 2.10^{-3}M en milieu LiClO_4 0,1M dans l'acétonitrile (mode galvanostatique).

2.3. Electroactivité des films de poly(TBTBT)

Les films de poly(TBTBT), déposés électrochimiquement par tous les modes de préparation, présentent une bonne électroactivité, comme l'indiquent les voltammogrammes cycliques obtenus dans des solutions d'acétonitrile LiClO₄ 0,1M dépourvues de monomères (Fig.5).

Les films préparés sur plaque de Pt par voltammétrie cyclique ou un autre mode de préparation sont introduits dans la solution électrolytique et soumis à des cycles de potentiel entre 0 et 1,5V/ECS en faisant varier la vitesse de balayage de 20 à 500mV/s. Les voltammogrammes présentent des pics d'oxydation et de réduction bien résolus, localisés respectivement à 0,9 et 0,5 V/ECS. L'intensité de ces pics varie linéairement avec la vitesse de balayage. Cette variation linéaire est caractéristique d'une réaction électrochimique d'espèces électroactives localisées à la surface de l'électrode, selon un comportement généralement observé pour les polymères conducteurs [7,13].

3. Caractérisation spectroscopique du poly(TBTBT)

Afin de caractériser le type de couplage et la composition moléculaire des films de poly-(TBTBT), nous avons étudié leurs spectres MALDI-TOF et IR-TF. Les spectres IR-TF du poly-(TBTBT) ont été comparés à ceux du monomère correspondant. En effet d'importants changements sont observés sur le plan spectroscopique lors du passage d'un monomère au polymère correspondant. Nous avons présenté aussi dans cette partie les résultats des calculs d'orbitales moléculaires (OM) relatifs aux sites de couplage du TBTBT durant l'électropolymérisation. Ces calculs d'OM constituent un excellent outil de confirmation de la structure moléculaire du poly(TBTBT).

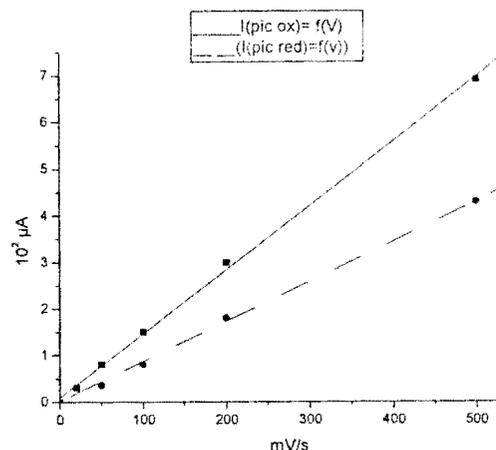
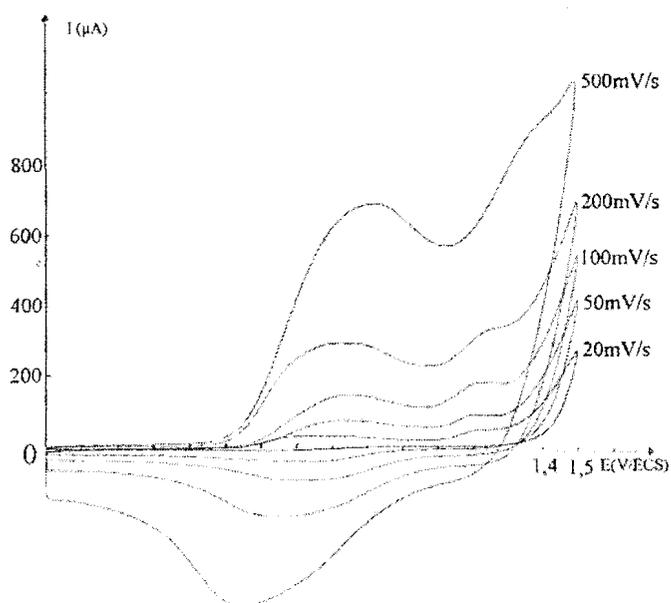


Fig.5: Etude de l'électroactivité d'un film de poly-TBTBT dans une solution d'acétonitrile LiClO_4 0,1M. Encart : Evolution de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction en fonction de la vitesse de balayage.

3.1. Spectrométrie de masse MALDI-TOF :

Les analyses par spectrométrie MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight) ont été effectuées sur des films de poly(TBTBT) à l'état oxydé obtenus soit par voltammétrie cyclique (0 à 1.5V/ECS), ou en mode potentiostatique ou en mode galvanostatique. Les polymères formés sur la plaque de Pt ont été dissous dans le THF en utilisant l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque comme matrice, puis analysés par spectrométrie MALDI-TOF.

Les spectres obtenus par voltammétrie cyclique révèlent la présence de pics correspondant à des dimères, trimères, tétramères, pentamères, hexamères et heptamères (Fig.6). Les valeurs des rapports m/z varient de 642,11(dimère) à 2242,02 (heptamère). Quand les polymères sont préparés en mode potentiostatique($E_{ox}= 1,2$ V/ECS pendant 5 min), le spectre MALDI-TOF indique la formation de dimères, de trimères et d'oligomères à plus longues chaînes (tétramères à octamères). Par contre, dans le cas des films obtenus en mode galvanostatique, on note la présence de pics allant du dimère au pentamère (Tableau.1).

Comme il a été constaté dans de précédentes études [13] nos résultats montrent que le mode d'électropolymérisation joue un rôle significatif dans la formation d'oligomères de courtes chaînes et dans la composition oligomérique des films de poly(TBTBT)

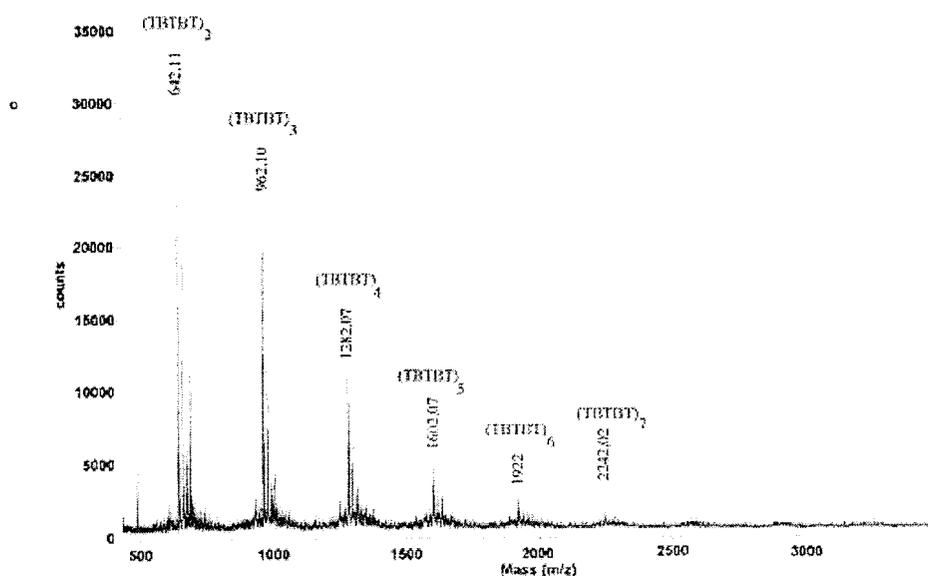


Fig.6 : Spectre MALDI-TOF du poly-TBTBT à l'état oxydé obtenu par voltammétrie cyclique entre 0 et 1.5 V/ECS.

3.2. Spectroscopie IR-TF :

Toutes les données IR-TF du TBTBT et du poly(TBTBT) à l'état oxydé, comprenant les valeurs expérimentales, et calculées des nombres d'onde de vibration, les intensités relatives et les attributions des principales bandes IR sont présentées dans le Tableau 2. Les numéros attribués aux atomes dans les assignations indiquent leur position (Schéma. 2).

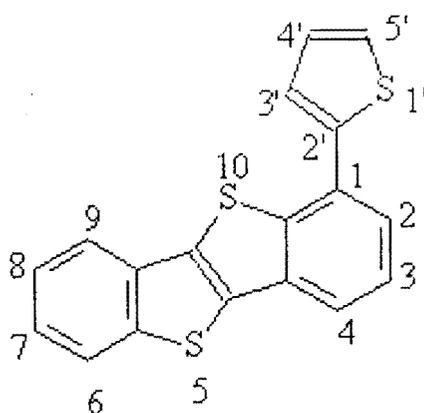


Schéma.2 : structure du TBTBT indiquant la numérotation atomique utilisée

Tableau.1 : Composition oligomérique des films de poly(TBTBT) préparés en mode voltammétrique, potentiostatique et galvanostatique.

| Mode d'électropolymérisation | Oligomères | M ^d |
|------------------------------|------------|------------------|
| VC ^a | 2-7 | 642,11 - 2242,02 |
| POT ^b | 2-8 | 642,11 - 2562,45 |
| GAL ^c | 2-5 | 642,11 - 1602,07 |

^a Voltammétrie cyclique. ^b Mode potentiostatique. ^c Mode galvanostatique.

^d M = Masse molaire des oligomères (g/mol) - Masse molaire du monomère : 322 g/mol.

Comme il a été établi dans de précédentes études IR-TF [13], la plupart des nombres d'onde calculés ne correspondent pas à des vibrations pures, mais résultent du couplage de plusieurs modes de vibration. Dans le but de caractériser le poly-(TBTBT), il est important de pouvoir différencier les faibles des fortes contributions des modes de vibration. Cependant, il est difficile d'attribuer toutes les bandes présentes sur les spectres IR étudiés et plus particulièrement dans la région 1100-1800 cm⁻¹ où les intensités diminuent considérablement. Ainsi nous avons décidé de faire l'étude des bandes IR du TBTBT et du poly-(TBTBT) localisées dans la région 690-1100 cm⁻¹ où les positions et les intensités des vibrations C-H et C-C hors du plan permettent de déterminer les différents types de substitutions aromatiques. Pour attribuer les bandes, nous avons comparé les données spectrales du TBTBT avec celles précédemment obtenues pour la molécule non substituée, le thiéno[3,2-b][1]benzothiophène (TBT) [13]. La région 1100-680 cm⁻¹ des spectre IR du TBTBT(a) et du poly-(TBTBT)(b) est représentée dans la Fig.7.

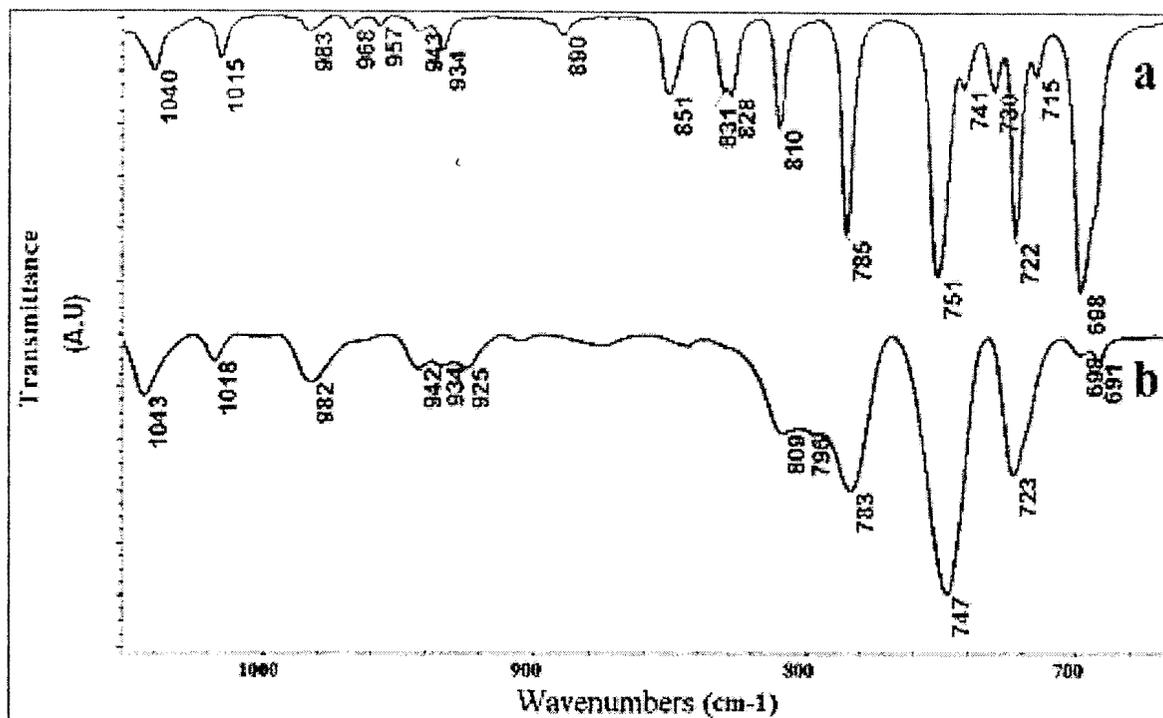


Fig.7 : Spectres IR-TF du TBTBT dans une pastille de KBr (a) et du film de poly-(TBTBT) à l'état oxydé (b). Les deux spectres sont normalisés avec les bandes à 751 cm^{-1} (courbe a) et à 747 cm^{-1} (courbe b), respectivement.

Le spectre IR-TF du monomère montre quatre bandes intenses à 698 , 722 , 751 et 785 cm^{-1} ainsi que quatre autres moins intenses dont un double pic à 828 et 831 cm^{-1} et deux bandes à 810 et 851 cm^{-1} . De plus, neuf autres bandes moins intenses apparaissent à 715 , 730 , 741 , 890 , 934 , 943 , 957 , 968 , et 983 cm^{-1} .

La bande intense localisée à 751 cm^{-1} (752 cm^{-1} pour le TBT) peut être attribuée aux vibrations en phase hors du plan $\gamma\text{C-H}$ des quatre hydrogènes d'un cycle phényle disubstitué alors que les deux autres bandes à 785 et 722 cm^{-1} représentent le cycle phénylique trisubstitué. La première bande est attribuée aux vibrations en phase hors du plan $\gamma\text{C-H}$ des trois hydrogènes adjacents du cycle phényle trisubstitué [19], tandis que la deuxième bande à 722 cm^{-1} correspond aussi à un système trisubstitué. On trouve également cette bande à 725 cm^{-1} avec une plus faible intensité dans le spectre du TBT[13] (où le phényle est disubstitué). Ce résultat un peu étonnant suggère que ces deux bandes correspondent à des modes de vibration similaires ($\gamma\text{C-H} + \gamma\text{C-C}$).

Les bandes localisées à 698 cm^{-1} (703 cm^{-1} pour le TBT) 828 et 890 cm^{-1} (853 cm^{-1} pour le TBT) sont attribuées aux vibrations de déformation $\gamma\text{C-H}$ hors du plan du cycle thiophénique pendant (Tableau.2)[20,21]. Comme dans le cas du TBT, ces vibrations sont couplées et possèdent une contribution plus importante des vibrations de $\gamma\text{C}\alpha\text{-H}$ (position C-5'), $\gamma\text{C}\beta\text{'-H}$ (position C-3') et $\gamma\text{C}\beta\text{-H}$ (position C-4').

En outre, le spectre du TBTBT présente un double pic atypique à 828 et 831 cm^{-1} , correspondant à la vibration hors du plan $\gamma\text{C}\beta\text{-H}$ couplée aux vibrations d'intensité modérée $\gamma\text{C}4'\text{-H} + \gamma\text{C}5'\text{-H}$. Il semble donc très probable qu'une telle structure de doublet avec deux valeurs de nombre d'onde très proches est due à l'existence de deux conformères de géométrie légèrement différentes et produisant des vibrations de déformation quasi-identiques. En effet la rotation du thiophène pendant autour de liaison C1-C2 étant partiellement empêchée, on peut admettre l'existence d'un équilibre entre les conformères *s-cis* et *s-trans* (Schéma 3).

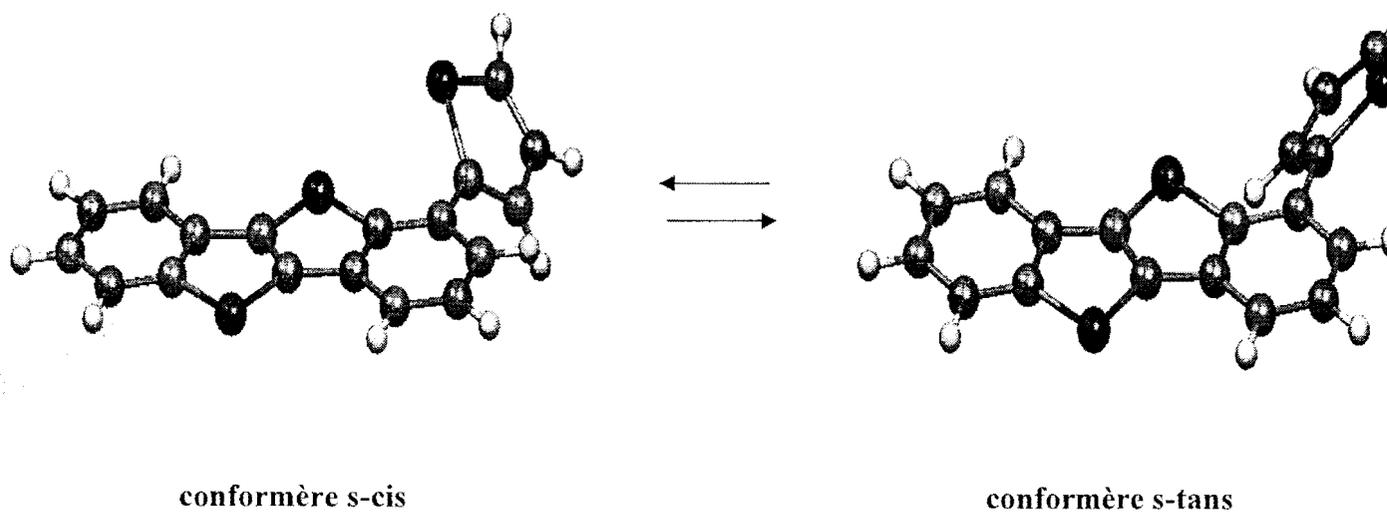


Schéma 3 : Équilibre entre les conformères *s-cis* et *s-trans* du TBTBT

Des calculs théoriques supplémentaires ont été effectués afin de générer un spectre IR théorique global du TBTBT qui prenne en compte les contributions des conformères *s-cis* et *s-trans* aux bandes correspondant aux vibrations de déformation. Dans ces calculs, l'intensité de chaque bande de vibration due aux conformères est multipliée par des facteurs numériques (0,25 et 0,75 respectivement pour les conformères *s-cis* et *s-trans*) qui reflètent leur abondance relative attendue. En comparant le spectre IR théorique global au spectre

expérimental, nous avons constaté que la majorité des bandes correspondant aux conformères *s-cis* n'apparaissait pas du fait soit de la faiblesse de leur intensité, soit de l'absence de différenciation possible avec celles du conformère *s-trans*. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, généralement les valeurs des nombres d'onde correspondant aux vibrations des conformères *s-cis* et *s-trans* devraient être très proches. Sur la base de ces considérations et des calculs théoriques, nous avons pu estimer les bandes calculées correspondent à des vibrations localisées respectivement à 845 et 849 cm^{-1} pour les conformères *s-cis* et *s-trans*. Ce résultat est en parfaite adéquation avec la différence expérimentale de 3 cm^{-1} entre les nombres d'onde des composantes du pic double. Ceci nous permet de confirmer définitivement l'attribution des bandes situées à 828 et 831 cm^{-1} à la vibration hors-du-plan $\gamma_{\text{C}\beta\text{-H}}$ (couplée aux vibrations $\gamma_{\text{C}4'\text{-H}}$ + $\gamma_{\text{C}5'\text{-H}}$ d'intensité modérée) des conformères *s-cis* et *s-trans* du TBTBT.

Finalement, deux autres bandes d'un intérêt particulier apparaissent à 851 et 934 cm^{-1} . La première d'intensité moyenne est attribuée aux vibrations simultanées de déformation dans le plan δ C-C et d'élongation $\nu_{\text{S}1'\text{-C}5'}$, couplées avec une forte vibration dans-le-plan δ $\text{S}1'\text{-C}\alpha\text{-H}$. Par contre, la deuxième bande est assignée aux vibrations globales δ C-C du cycle, et aux vibrations internes ν S-C du thiophène, de faible intensité, couplées à une forte vibration de déformation δ $\text{C}2'\text{-C}\beta'\text{-H}$. Ces deux bandes à 851 et 934 cm^{-1} pourraient aussi être utilisées pour identifier les sites réactifs du TBTBT lors de l'électropolymérisation.

Les spectres IR du poly(TBTBT) et du TBTBT présentent des différences importantes principalement dans les régions de haute fréquence (3000 à 3400 cm^{-1}) et de basse fréquence (690 à 1100 cm^{-1}) (Tableau 2). Dans la région 3000-3400 cm^{-1} (vibration d'élongation C-H), on remarque que les bandes multiples et étroites du monomère sont remplacées dans le spectre du polymère par une seule bande avec deux maximums à 3053 et 3065 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 3097 cm^{-1} .

Bien qu'il ne s'avère pas possible de donner une attribution plus précise de cette bande C-H aromatique du polymère, son caractère atypique, large, et fusionné, suggère que des sites réactifs devraient être impliqués à la fois dans les cycles phényles et thiophéniques durant l'électropolymérisation.

La région $690-1100\text{ cm}^{-1}$ du spectre du poly(TBTBT) est caractérisée par des modifications notables par rapport au monomère que nous présentons dans le paragraphe suivant (Tableau 2 et Fig.7).

Les bandes observées dans le spectre du monomère à $698, 828, 831, 851$ et 890 cm^{-1} que nous avons attribuées aux différentes vibrations de déformation C-H du cycle thiophénique pendant ont pratiquement disparu dans le spectre du polymère. Ceci montre que le couplage a lieu préférentiellement en position C5' ($C\alpha$) du cycle thiophénique pendant lors de l'électropolymérisation.

De plus, une forte décroissance des intensités est notée dans le cas des deux bandes à 723 et 783 cm^{-1} dans le spectre du poly (TBTBT) par rapport aux bandes correspondantes situées à 722 et 785 cm^{-1} dans le spectre du monomère. Puisque les bandes avaient été attribuées précédemment aux vibrations γ C-H de déformation hors du plan des 3H adjacents du cycle phényle interne, cette décroissance suggère qu'un second site de couplage serait probablement localisé aux positions C-2 ou C-4 du phényle.

Nous avons aussi observé la croissance simultanée d'une nouvelle bande à 796cm^{-1} dans le spectre du poly(TBTBT). On peut attribuer clairement cette bande à de nouvelles vibrations de déformation hors-du-plan γ C-H des hydrogènes adjacents de deux noyaux phényliques. Ce résultat apparaît en accord parfait avec l'hypothèse précédente de l'apparition d'un second site de couplage localisé en position C-2 ou C-4

La bande à 747cm^{-1} (751cm^{-1} dans le monomère) correspondant aux vibrations hors - du - plan γ C-H_{6,7,8} de 3H adjacents du noyau phényle externe ne diminue pratiquement pas dans le spectre du polymère . Ce résultat montre que le noyau phényle externe n'est probablement pas touché lors du processus d'électropolymérisation.

Tableau 2: Fréquences IR (cm⁻¹) et attribution des bandes du TBTBT (en pastilles de KBr) et du film de poly-TBTBT électrodéposé sur une électrode de platine dans une solution d'acétonitrile contenant LiClO₄ 0.1 M.

| TBTBT | | Poly(TBTBT) | | Attribution |
|---|--------------------------------------|---|--|--|
| Position des bandes (cm ⁻¹) | Bandes calculées (cm ⁻¹) | Position des bandes (cm ⁻¹) | | |
| 692 F | 701 | 691 f | | δC-C (benz disub + (benz trisub + vS14-9b,10a) |
| 698 tF | 707 | 698 f | | γC5'-H + ⁵ γC4'-H + ⁵ γC3'-H |
| 715 f | 734 ° | shd,m | | γC7,8,9-H + δ C-C (benz trisub) + vS10-C10a + vS1'-C2' |
| 722 F | 736 | 723 m | | γC2,3,4-H + γC6,7,8,9-H + γC-Cbenz |
| 730 f, cis | 735 | - | | γC2,3,4-H + γC6,7,8,9-H + γC-C (benz) |
| 741 f | 751 | ep , m | | vS1'C5' + δC-C (thioexterne) + ⁶ δC-C (benz) |
| 751 F | 767 | 747 F | | γC6,7,8-H + ⁵ γC9-H |
| 785 F | 804 | 783 m | | γC2,3,4-H |
| | | 796 m | | γC2,3-H / γC3,4-H |
| 810 m | 818 | 809 m | | δC-C (thio interne) + vS10-C9b + vS5-C4b |
| 828 m, cis | 845 | - | | γC3'-H + ⁵ γC4'-H - ⁵ γC5'-H |
| 831 m | 849 | - | | γC3'-H + ⁵ γC4'-H - ⁵ γC5'-H |
| 851 m | 862 | - | | δC5'-H + ⁸ δC4'-H + vS1'-C5'+ ⁸ δC-C (thio) |
| 890 tf | 916 | - | | γC4'-H - γC3'-H - ⁵ γC5'-H |
| | | 925 f | | - |
| 934 f | 946 | 934 f | | vS5-C4b+ γS10-C9b+ ⁸ δC-C |
| 943 f, cis | 948 | 942 f | | vS5-C4b+ γS10-C9b+ ⁸ δC-C |
| 957 f | 969 | - | | γC2,4-H - γC3-H |
| 968 f | 980 | - | | γC6,8-H - γC7,9-H |
| 983 f | 993 | 982 f | | vS10-C9b + δC3'-H + δC-C (benz + thio externe) |
| 1015 f | 1051 | 1018 f | | δC6,9-H + ⁸ δC7,8-H + vC-C (benz disub) |
| 1040 f | 1062 | 1044 f | | δC-C (benz trisub) + ⁸ δC-C (benz disub) + vS10-C10a |
| 3005 | 3192 | - | | vC3-H - vC4-H - vC2-H |
| 3040,ep | 3196 | - | | vC6-H - vC9-H - ⁵ vC7-H |
| 3044 | 3203 | - | | vC2-H + vC4-H |
| | | 3053 | | vC -H (benz) |
| 3059 | 3206 | - | | vC6-H + ⁵ vC7-H - ⁵ vC8-H - ⁵ vC9-H |
| | | 3065 | | vC -H (benz) |
| 3067 | 3215 | - | | vC2-H + vC3-H + vC4-H |
| 3071 | 3216 | - | | vC6-H + vC7-H + vC8-H+ vC9-H |
| 3081 | 3222 | - | | vC5'-H + ⁵ vC4'-H |
| | 3090 ep.1 | vC -H (thio) | | |
| 3097 | 3238 | - | | vC4'-H + ⁵ vC3'-H - ⁵ vC5'-H |
| | | - | | |
| 3108 | 3270 | - | | vC5'-H + ⁵ vC4'-H - ⁵ vC5'-H 5-H16 + vC-H17 |

F: faible; m: moyen; F: fort; tF: très fort; l:large; ep: epaulement ; v : vibration d'élongation ;δ : vibration de déformation dans - le - plan ; γ : vibration de déformation hors - du - plan ; ° : indique une faible contribution de la vibration considérée ;(thio : thiophene ; interne: noyau interne; pend. : noyau pendent; benz : cycle phénylique ; disub: di-substitué ; trisub: tri-substitué ;+ : vibration en phase ;- : vibration en opposition de phase.

3.3. Calculs d'orbitales moléculaires

Dans le but de valider les différents sites de couplage du TBTBT que nous avons identifié sur la base de nos résultats spectraux, nous avons décidé d'appliquer des calculs d'orbitales moléculaires (OM) utilisant le mécanisme classique radical-cation lors de l'électropolymérisation [22]. Dans le cas des dérivés du thiophène, ce mécanisme implique trois étapes. La première étape implique une oxydation mono-électronique du monomère pour former le radical-cation correspondant. Dans la seconde étape, le couplage des deux radicaux-cations conduit à la formation d'un dication dihydro dimère. Enfin, lors de la troisième étape, l'élimination de deux protons du dication produit un dimère. On admet généralement que l'étape de couplage des radicaux-cations détermine le processus global d'électropolymérisation.

Bien qu'une modélisation rigoureuse d'un couplage de radicaux-cation requiert la localisation et la caractérisation de l'état de transition impliqué dans cette étape, la réactivité peut être évaluée en première approximation en utilisant deux approches théoriques plus simples. Ces deux approches ont été utilisées pour déterminer le meilleur modèle permettant de prédire les sites de couplage dans la réaction d'électropolymérisation du TBTBT.

La première approche est fondée sur l'existence d'une corrélation entre la réactivité et la densité d'électrons non appariés. La seconde approche, la plus simple est basée sur le modèle de l'orbitale-frontière. Dans cadre de cette théorie, on considère que les deux orbitales moléculaires occupées par un seul électron (SOMO) du radical cation sont les plus stabilisés. Puisque cette interaction est proportionnelle au recouvrement des orbitales SOMO, l'augmentation des valeurs du coefficient des SOMO devrait correspondre aux interactions les plus grandes.

3.3.1 Analyse de densité de spin et modèle d'orbitale-frontière

En vue de prédire les sites de couplage entre les deux radicaux-cations, nous avons utilisé les mêmes hypothèses que celles proposées dans de précédentes études [13]. La plus importante approximation consiste à considérer que le couplage des radicaux-cations a lieu par association d'un spin radicalaire de chaque radical-cation pour former une liaison.

Dans ces conditions, la valeur la plus élevée de densité de spin devrait rendre plus probable la formation de liaison par appariement radicalaire, puisque les orbitales moléculaire

des radicaux cations voisins devraient commencer à se recouvrir. Le Tableau 3 présente les densités atomiques de spin calculées des radicaux-cations du TBTBT, obtenues à l'aide des calculs UB3LYP/6-31G(d) [23,24].

L'analyse de la distribution des densités de spin montre tout d'abord que le spin est principalement localisé sur les trois cycles condensés plutôt que sur le groupe thiophène pendant, ce qui suggère que le radical-cation est plus stabilisé sur le système des trois cycles condensés qui sont fortement conjugués.

3.1.1.1 Tableau 3: Distribution des densités de spin atomiques totales (le numéro des atomes est indiqué dans le Schéma 2) et coefficients des SOMO pour les radicaux-cations du TBTBT

^a

| | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 3' | 4' | 5' |
|-----------------------|--------------|--------|--------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|---------------|
| Densité de spin | 0.178 | -0.080 | 0.238 | 0.008 | 0.076 | -0.038 | 0.091 | 0.038 | -0.002 | 0.099 |
| Coefficients des SOMO | 0.144 | 0.040 | 0.174 | -0.085 | -0.085 | 0.035 | 0.107 | 0.045 | -0.066 | -0.133 |

^a Les valeurs en gras indiquent la plus grande probabilité de couplage.

En second lieu, nos résultats indiquent que les deux noyaux phényle condensés ne sont pas équivalents à cause de la présence du groupe thiophène pendant qui induit une localisation forte de la densité de spin radicalaire sur le groupe phényle interne (atomes C-2 et C-4). Il en résulte que les densités de spin sont localisées principalement sur les carbones C-2 et C-4 du phényle et, dans une moindre mesure, sur le carbone C-5' du thiophène pendant.

Dans le Tableau 3, nous avons aussi donné les coefficients SOMO correspondant aux plus hautes orbitales moléculaires semi-occupées. Les orbitales de type π sont délocalisées le long des cycles aromatiques. De plus, les valeurs des coefficients SOMO indiquent que les atomes présentent différents degrés de contribution à cette orbitale. Ainsi les rôles les plus importants sont joués par les carbones C-2, C-4 et C-5' et, à un degré moindre, par le carbone C-9. En d'autres termes, le radical cation est représenté principalement par la structure de résonance suivante.

A partir de cette étude on peut prédire que la formation du dimère devrait impliquer les deux radicaux-cations. Dans le cas de la formation du trimère, les couplages C-5'-C-5', puis C-2-C-5' s'effectueraient successivement (Schéma 4).

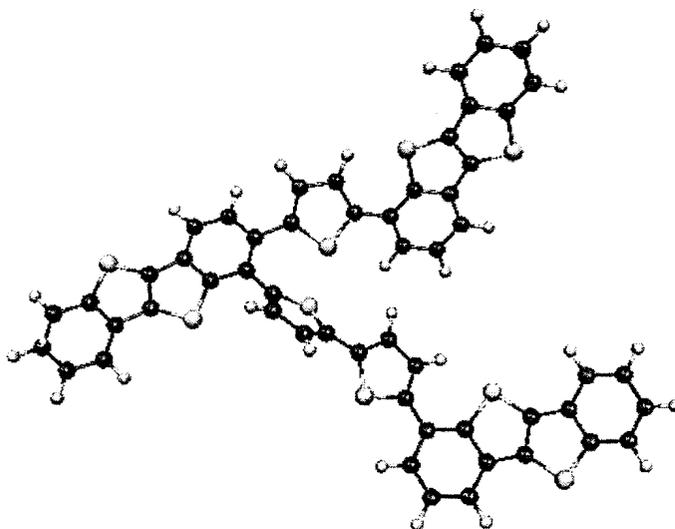


Schéma.4 : Géométrie optimisée d'un trimère du TBTBT formé par les couplages 5'-5' et 2-5'

4. Morphologie et épaisseur des films

La morphologie et l'épaisseur des films de poly-(TBTBT) électrosynthétisés par voltammétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile LiClO_4 0,1M ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les films présentent des surfaces relativement compactes et homogènes comprenant des agrégats de forme et de taille variées et irrégulières (Fig.8).

Les épaisseurs des films ainsi obtenus augmentent significativement et régulièrement avec le nombre de cycles d'électropolymérisation. Ces épaisseurs varient entre 0,55 μm pour cinq cycles voltamétriques et 3.0 μm pour 20 cycles. L'augmentation de l'épaisseur des films avec le temps d'électrolyse est en accord avec les résultats précédemment obtenus pour les dérivés du poly-(TBT)[13].

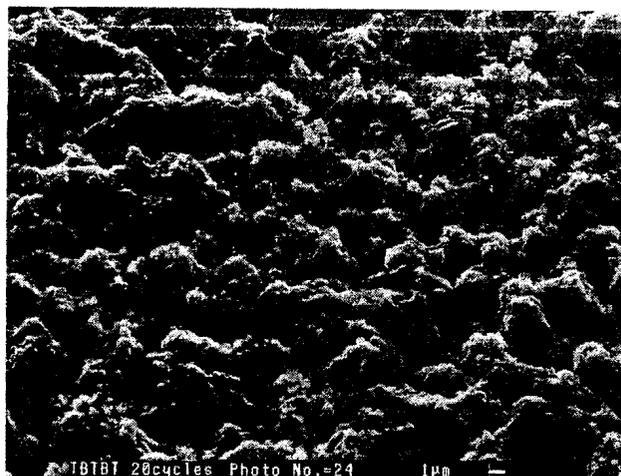


Fig.8 : Cliché MEB d'un film de poly-(TBTBT) préparé électrochimiquement

5. Propriétés optiques

Nous avons étudié à température ambiante les propriétés spectrales d'absorption UV-visible et de fluorescence du TBTBT et de films de poly(TBTBT)(oxydés) dans plusieurs solvants de polarités différentes (cyclohexane, acétonitrile, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide) (Tableau 5).

5.1. Spectres d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible du TBTBT ($2 \times 10^{-5}M$) sont caractérisés par la présence de deux bandes bien résolues avec des maximums situés dans les régions 255-260 et 296-308 nm et un épaulement apparaissant vers 338-341 nm dans les différents solvants étudiés (Tableau 5 et Fig.9). Les deux bandes de plus courte longueur d'onde qui possèdent les valeurs les plus élevées des coefficients molaires d'absorption ($\log \epsilon = 3,17-3,91$ et $3,39-3,77$) peuvent être attribuées respectivement aux transitions aromatiques $\pi \rightarrow \pi^*$ 1B et $^1La / ^1Lb$ des noyaux aromatiques. Les épaulements de plus faible valeur de ϵ ($\log \epsilon = 3,69-3,17$) et situés à plus grande longueur d'onde, correspondent très probablement à l'existence de bandes $n \rightarrow \pi^*$ appartenant aux cycles thiophéniques recouvertes par des bandes π, π^* . Une interprétation similaire a été proposée pour d'autres dérivés benzothiophéniques [13,16].

Dans le cas du poly(TBTBT) à l'état oxydé ($5 \cdot 10^{-5}$ u.r.L⁻¹), le spectre présente des pics d'absorption vers 263-267 et 310-312 nm ainsi qu'un épaulement vers 341-344 nm. Ces pics présentent respectivement des valeurs de $\log \epsilon$ variant entre 3,85-4,12, 3,83-4,20 et 4,00-

4,02 dans les différents solvants (Tableau 5). Par contre, aucun épaulement n'est observé dans le cas des films de poly(TBTBT) étudiés en solution dans l'acétonitrile, ce qui peut être dû à la plus faible solubilité du poly(TBTBT) dans ce solvant. En outre, les deux bandes du poly(TBTBT) de courte longueur d'onde attribuées aux mêmes transitions aromatiques π , π^* que dans le monomère sont légèrement déplacées vers le rouge et plus intenses, par rapport au monomère. Ces changements peuvent s'expliquer par l'augmentation de la conjugaison dans le polymère. Enfin, il existe aussi une très large bande supplémentaire apparaissant vers 400nm ($\log \epsilon = 3,74$), due probablement à l'existence d'oligomères de différentes longueurs dans le poly(TBTBT).

Quand les films de poly(TBTBT) sont électrodéposés directement par voltammétrie cyclique sur une plaque ITO, les spectres d'absorption UV visible à l'état solide du poly(TBTBT) se caractérisent par la présence de deux bandes larges et mal résolues vers 312 et 346nm, ainsi qu'un épaulement vers 400nm. Ces spectres sont similaires à ceux enregistrés dans le DMSO et le DMF. Ceci indique que le polymère adopte la même configuration à l'état solide qu'en solution organique.

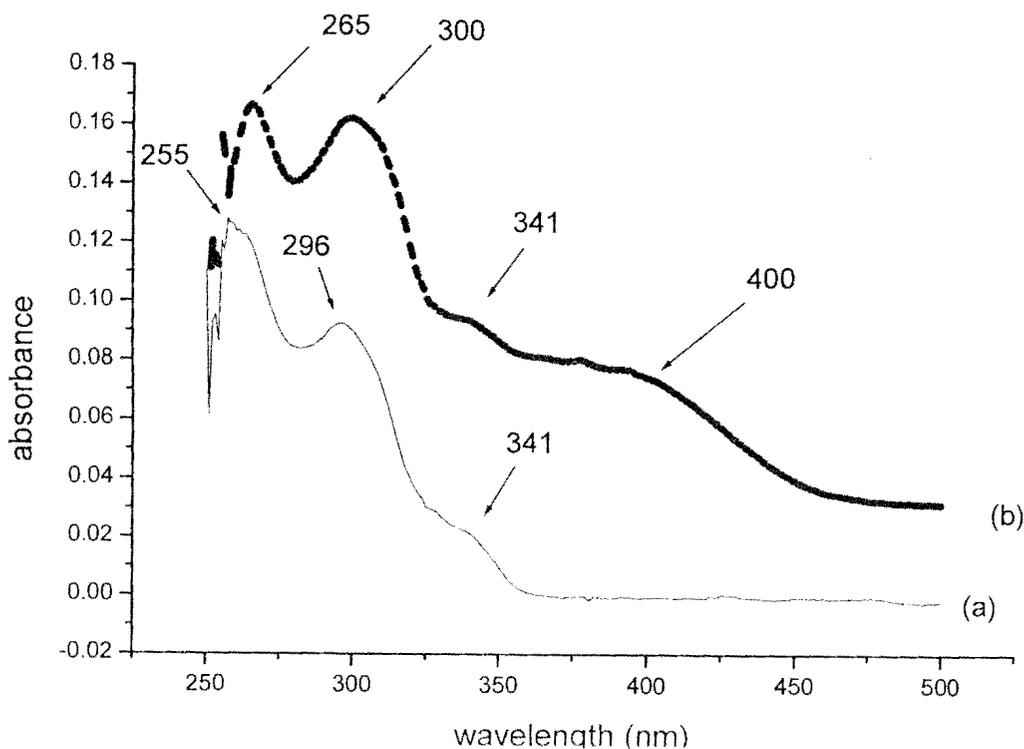


Fig.9 : Spectre d'absorption UV-visible du (a) TBTBT 2.10^{-5} M et poly-(TBTBT) 5.10^{-5} (r.u)L⁻¹ dans le DMSO à température ambiante.

5.2 Spectroscopie de fluorescence

Les propriétés des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence ont été étudiées dans des solvants de polarités différentes (Tableau 5 et Fig.10). Les spectres d'excitation du TBTBT dans tous les solvants contiennent généralement des bandes localisées à des longueurs d'ondes très proches de celles obtenues par spectroscopie d'absorption UV. Ceci indique que les espèces qui fluorescent sont identiques à celles qui absorbent. Sauf dans le cyclohexane, où l'on observe deux pics d'émission, le TBTBT donne dans tous les solvants étudiés une seule bande d'émission localisée dans la région 372-380 nm. Le faible déplacement de la bande d'émission vers le rouge ($\Delta\lambda = 8\text{nm}$), observé avec l'augmentation de la polarité du solvant (en allant du cyclohexane au DMF) montre l'absence significative d'effet de solvation sur l'état excité singulet du TBTBT.

Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du poly(TBTBT) subissent des changements très importants par rapport au monomère dans les différents solvants étudiés. Ainsi les maximums d'excitation ont été déplacés de 40 à 50nm par rapport au monomère. Le spectre d'émission du poly(TBTBT) est caractérisé par une seule bande large, assez structurée et centrée à 490 et 451nm, respectivement, dans le DMSO et le DMF. Par contre, dans le cyclohexane un pic d'émission avec deux composantes distinctes à 463 et 481nm est observé. Ces maximums d'émission présentent aussi d'importants déplacements vers le rouge ($\Delta\lambda = 70\text{-}110\text{ nm}$, selon le solvant) par rapport au spectre d'émission du monomère dans le même solvant. Ce phénomène a déjà été noté dans le cas d'autres oligomères de benzothiophènes [16].

Nous avons aussi mesuré les rendements quantiques de fluorescence relatifs (Φ_F) du TBTBT et du poly(TBTBT), en utilisant le sulfate de quinine dihydraté comme composé de référence (Annexe 3). Nous avons trouvé que Φ_F était égal à 0,14 pour le TBTBT et à 0,48 pour le poly (TBTBT). Ces valeurs de Φ_F montrent que le poly (TBTBT) est beaucoup fluorescent que le monomère correspondant. Nos résultats apparaissent en accord avec ceux rapportés dans le cas d'autres polybenzothiophènes et de dérivés substitués du polythiophène, pour lesquels le rendement quantique de fluorescence augmente aussi considérablement par rapport aux monomères correspondants [16, 25, 26].

potentiel obtenu dans l'acétonitrile. Cette diminution est attribuée, comme dans le cas d'autres dérivés thiophéniques [5-7], à l'effet catalytique du tensioactif utilisé (SDS).

Pour les études d'électropolymérisation, nous avons utilisé une solution micellaire optimisée contenant TBTBT 2.10^{-3} M. Le balayage répété de potentiel entre 0,0 et 1,0 V/ECS à une vitesse de 100 mV/s conduit à la formation sur l'électrode de platine d'un mince film de polymère verdâtre. Comme on peut le voir dans la Fig.12, un large pic d'oxydation et un pic de réduction apparaissent respectivement à 0,68 V/ECS et 0,25 V/ECS. La largeur du pic d'oxydation est probablement due à la formation d'oligomères possédant des chaînes de diverses longueurs. Lors de l'électropolymérisation, les pics anodique et cathodique augmentent linéairement avec le nombre de cycles, ce qui correspond à la croissance progressive du film qui se forme sur l'électrode. Par rapport aux voltammogrammes obtenus dans l'acétonitrile, une diminution d'environ 220 mV/ECS du potentiel d'oxydation est observée dans le milieu micellaire. Cette diminution du potentiel est en adéquation avec l'effet de milieux micellaires contenant du SDS dans le cas de l'électropolymérisation des dérivés thiophéniques simples [5-7,27]. On a aussi observé une forte décroissance – d'environ un facteur 10 - des intensités des pics anodiques du poly(TBTBT) en milieu micellaire par rapport à l'acétonitrile. Ce phénomène serait dû à la formation de films plus minces et peu électroactifs de poly(TBTBT) dans ce milieu micellaire.

Comme les films ainsi obtenus dans ce milieu micellaire sont très minces, il n'a pas été possible d'en recueillir des masses suffisantes pour effectuer leur caractérisation spectroscopique.

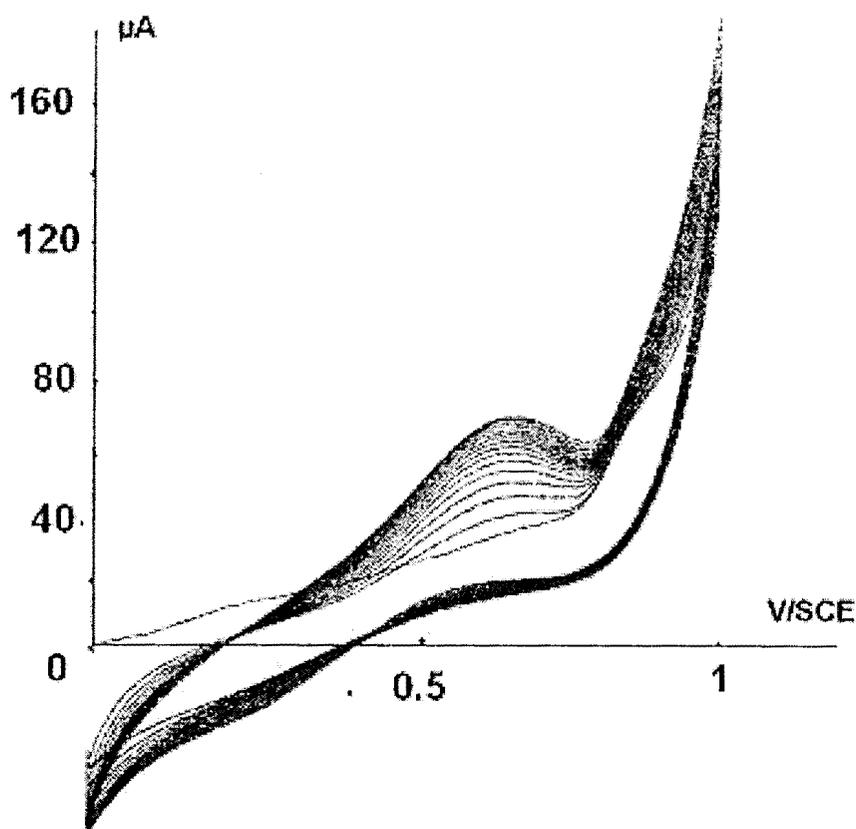


Fig.12 : Voltammogrammes cycliques d'électropolymérisation du TBTBT $2 \times 10^{-3} \text{M}$ dans un mélange eau /méthanol 9/91 v/v contenant SDS 0,1 M et HClO_4 0,39 M sur plaque de Pt. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu électrosynthétiser le poly-(TBTBT) dans l'acétonitrile et dans un mélange micellaire eau-méthanol contenant du SDS. Dans le milieu micellaire les films de polymères électrodéposés sur l'électrode de platine, étaient très minces. Par contre, en milieu organique nous avons obtenu des films épais (de 0,5 à 3 μm selon le temps d'électrosynthèse) qui ont été caractérisés par électrochimie et par spectroscopie. Nos résultats de spectrométrie MALDI-TOF et IR-TF indiquent que les films de polymères conducteurs électroactifs, préparés dans l'acétonitrile, présentent une structure moléculaire constituée par des couplages s'effectuant sur le cycle thiophénique pendant et sur le noyau phényle interne. Ces résultats intéressants sont confirmés par l'application d'une approche

théorique simple des orbitales moléculaires (OM) basée sur un mécanisme d'électropolymérisation par radical-cation [28].

Les propriétés optiques du poly(TBTBT) possèdent aussi une grande importance pratique vu les applications potentielles. En effet, l'étude de spectroscopie électronique de ce nouveau matériau polymère, réalisée à l'état solide et en solution, a révélé qu'il possédait une fluorescence relativement forte dans la partie visible du spectre. Ceci pourrait conduire à une éventuelle application à la fabrication de diodes électroluminescentes. En raison de l'intérêt pratique présenté par ce polymère, nous avons décidé d'étudier dans les chapitres suivants l'électropolymérisation de divers dérivés substitués du TBT et d'examiner les propriétés électrochimiques et optiques, notamment de fluorescence, dans le cas des monomères et des polymères correspondants.

References bibliographiques

1. G. Wegner, K. Mullen in: *Electronic Materials. The Oligomer Approach*, VCH Publishers, Weinheim, 1997.
2. D. Gningue-Sall, M. M. Dieng, J. J. Aaron and P. C. Lacaze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 1731.
3. M. Fall, L. Assogba, J.J. Aaron, M.M. Dieng, *Synth. Met.* **123** (2001), 365
4. M. Fall, J.J. Aaron, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaach, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *J. Chim. Phys.* **95** (1998) 1559
5. M. Fall, J.J. Aaron, N. Sakmeche, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaach, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **93** (1998) 175
6. N. Sakmeche, S. Aeiyaach, J.J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *Langmuir* **15** (1999) 2566.
7. N. Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaach, M. Jouini, J. C. Lacroix, J.J. Aaron, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **84** (1997) 191.
8. M. Fall, J.J. Aaron, M.M. Dieng, C. Parkanyi, *Polymer* **41** (2000) 4047.
9. A.S. Diez, S. Saidman, R.O. Garay, *Molecules* **5** (2000) 555.
10. D. Nakayama, H. Dong, K. Sawada, A. Ishii, S. Kumakura, *Tetrahedron* **52** (1996) 471.
11. M. Pasini, S. Destri, C. Botta, W. Pozio, *Tetrahedron* **55** (1999) 14985.
12. X.C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A.B. Holmes, S.C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S.J. Treat, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2206.
13. I. Fouad, Z. Mechbal, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, F. Maurel, J. J. Aaron, P. Vodicka, K. Cernovska, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1711.
14. P. Vachal, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328** (1999) 367.
15. K. Cernovska, J. Svoboda, I. Stibor, M. Glogarova, P. Vanek, V. Novotna, *Ferroelectrics* **241** (2000) 231.
16. J.J. Aaron, Z. Mechbal, A. Adenier, C. Parkanyi, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Fluorescence* **12** (2002) 231.
17. A.F Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.* **121** (1981) 355.
18. G. Tourillon, *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*, T.A. Skotheim (Ed), M. Decker, New York, 1986, p.293.
19. G. Socrates, *Infrared Characteristics Group Frequencies*, 2nd Ed., Wiley & Sons, Chichester, 1994.
20. J.P. Ferraris, J.R. Hanlon, *Polymer* **30** (1989) 1319.

21. J. Carrasco, A. Figueras, F. Otero, E. Brillas, *Synth. Met.* **61** (1993) 253.
22. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* **149** (1983) 101.
23. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
24. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **66** (1972) 217. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, in *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York NY, 1986.
25. J.J. Aaron, M. Fall, *Spectrochim. Acta A*, **56** (2000) 1391.
26. M. Fall, J.J. Aaron, D. Gningue-Sall, *J. Fluorescence* **10** (2000) 107.
27. S. Sadki, C. Chevrot, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 733.
28. Ch. Lo, A. Adenier, K. I. Chane Ching, F. Maurel, J. J. Aaron, B. Kosata, J. Svoboda, *Synth. Met.* **156**, (2006), 256

CHAPITRE III :

Electropolymérisation, caractérisation et propriétés optiques du
2-méthyl- et du 3- méthyl- thiéno[3,2-b]benzothiophène:

Introduction

L'électrosynthèse et la caractérisation spectrale du poly(thiéno[3-2,b]benzothiophène) (poly-TBT) et de certains de ses dérivés obtenus à partir des monomères correspondants ont été récemment étudiées dans notre laboratoire [1-2]. Suite à ces travaux, ainsi qu'aux résultats que nous avons rapportés pour le TBTBT, nous avons examiné dans ce chapitre l'électropolymérisation de deux nouveaux monomères dérivés du TBT, à savoir le 2-méthylthiéno[3,2-b]benzothiophène (2-MeTBT) et le 3-méthylthiéno[3,2-b]benzothiophène (3-MeTBT), synthétisés par l'équipe tchèque du professeur Svoboda (Schéma.1).

Ces deux composés possèdent un substituant électro-donneur, le groupe méthyle, situé respectivement en position α et β du groupe thiophénique externe. L'introduction de ce substituant présente un grand intérêt pour l'étude des polymères thiophéniques condensés, car il a été montré récemment au laboratoire que les propriétés électrochimiques, spectroscopiques et physicochimiques des dérivés polycycliques condensés du thiophène pouvaient être considérablement modifiées par la présence de substituants, notamment en position β du thiophène [3,4]. Ces changements résultent de l'effet inductif et/ou mésomère de ces substituants électro-donneurs (méthyle dans notre cas) qui peuvent entraîner des variations notables de densités électroniques dans le polymère. Les deux monomères étudiés dans ce chapitre possèdent plusieurs sites de couplage potentiels au niveau des noyaux phénylique et thiophénique. Dans ces conditions, l'effet électro-donneur du groupe méthyle devrait s'exercer sur le site et la réactivité d'électropolymérisation de manière différente selon sa position dans le cycle thiophénique, un effet qu'il convient de préciser. De plus, il s'avère important d'examiner la faisabilité d'employer un milieu micellaire partiellement aqueux pour l'électrosynthèse de ces composés. En effet, il a été montré au laboratoire que le choix de ce type de milieu pour l'électropolymérisation de dérivés simples du thiophène présentait plusieurs avantages tels que la diminution du potentiel d'oxydation, l'augmentation de leur solubilité et le remplacement de solvants organiques toxiques généralement utilisés comme milieu d'électrosynthèse par un milieu micellaire aqueux peu toxique [5,6].

Dans ce chapitre, nous avons donc tout d'abord étudié l'influence du groupe méthyle sur l'électrosynthèse dans l'acétonitrile et les propriétés physico-chimiques des films de poly(2-MeTBT) et de poly(3-MeTBT). Ensuite, nous avons effectué la caractérisation électrochimique et spectroscopique (IR, MALDI-TOF, XPS) des polymères obtenus afin

d'élucider leur structure moléculaire. Nous avons consacré la partie suivante du chapitre à l'étude détaillée des propriétés optiques (absorption UV - visible et fluorescence) des polymères et des monomères correspondants, lesquelles peuvent avoir des applications importantes dans le domaine des matériaux luminescents. Enfin, nous avons tenté de réaliser l'électrosynthèse du poly (2-MeTBT) et du poly (3-MeTBT) (acétonitrile) dans un milieu micellaire partiellement aqueux (mélange eau/méthanol 9/91 v/v, contenant HClO₄ 0,39M + SDS 0,1M, notamment à des fins de comparaison avec le milieu organique.

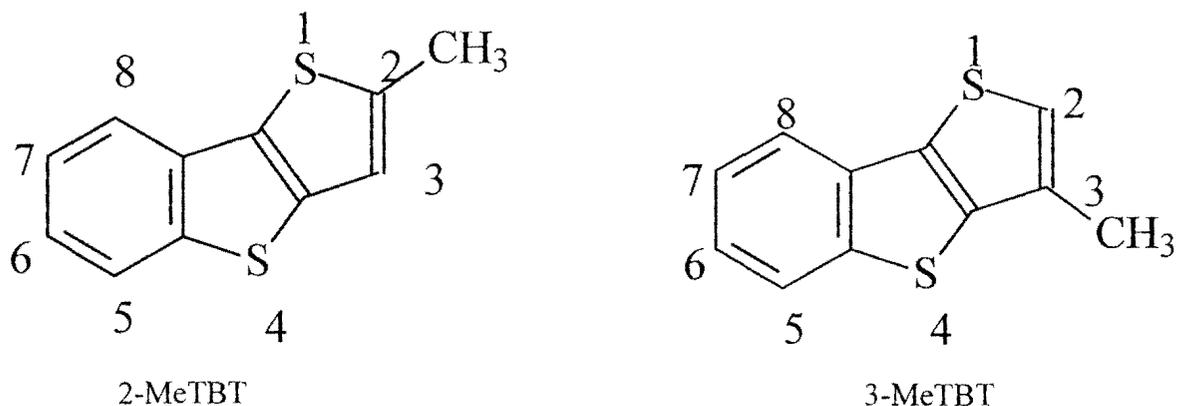


Schéma 1 : Structure du 2-méthylthiéno [3,2-b] benzothiophène (2-MeTBT) et 3-méthylthiéno[3,2-b]benzothiophène (3-MeTBT).

1. Synthèse des monomères

Le 2MeTBT (1) et le 3MeTBT (2) ont été préparés par deux méthodes différentes. Pour la synthèse de (1), deux méthodes ont été utilisées, l'une est basée sur la procédure de lithiation/méthylation [7] du TBT (3) dont la synthèse a été précédemment décrite [1]. La lithiation du (3) est effectuée avec du n-butyllithium dans du THF à une température comprise entre 0 et 10 °C. Le composé intermédiaire obtenu a été traité avec de l'iodure de méthyle pour avoir (1) avec un rendement de 91%.

La seconde méthode consiste à procéder à la réduction par le système LiAlH₄/AlCl₃ en une étape des esters d'acide carboxylique-2-thiophène qui donnent des méthylthiophènes correspondant [8.9]. En appliquant cette procédure de réduction à l'ester (4) on obtient le dérivé méthylié avec un rendement de 85%[1].

Pour la synthèse du (2) on procède à la chlorosulfonation du benzothiophène avec le complexe chlorure de sulfuryl/DMF pour obtenir un rendement de 85% de (5) [10.11]. La

réduction de (5) avec LiAlH_4 dans le THF conduit dans l'étape suivante au (6). L'alkylation de (6) avec le chloroacétone en présence du méthoxyde de sodium donne le composé (7) dont la cyclisation avec de l'acide polyphosphorique dans du chlorobenzène conduit au dérivé 3-méthylé (2) avec un rendement de 92%.

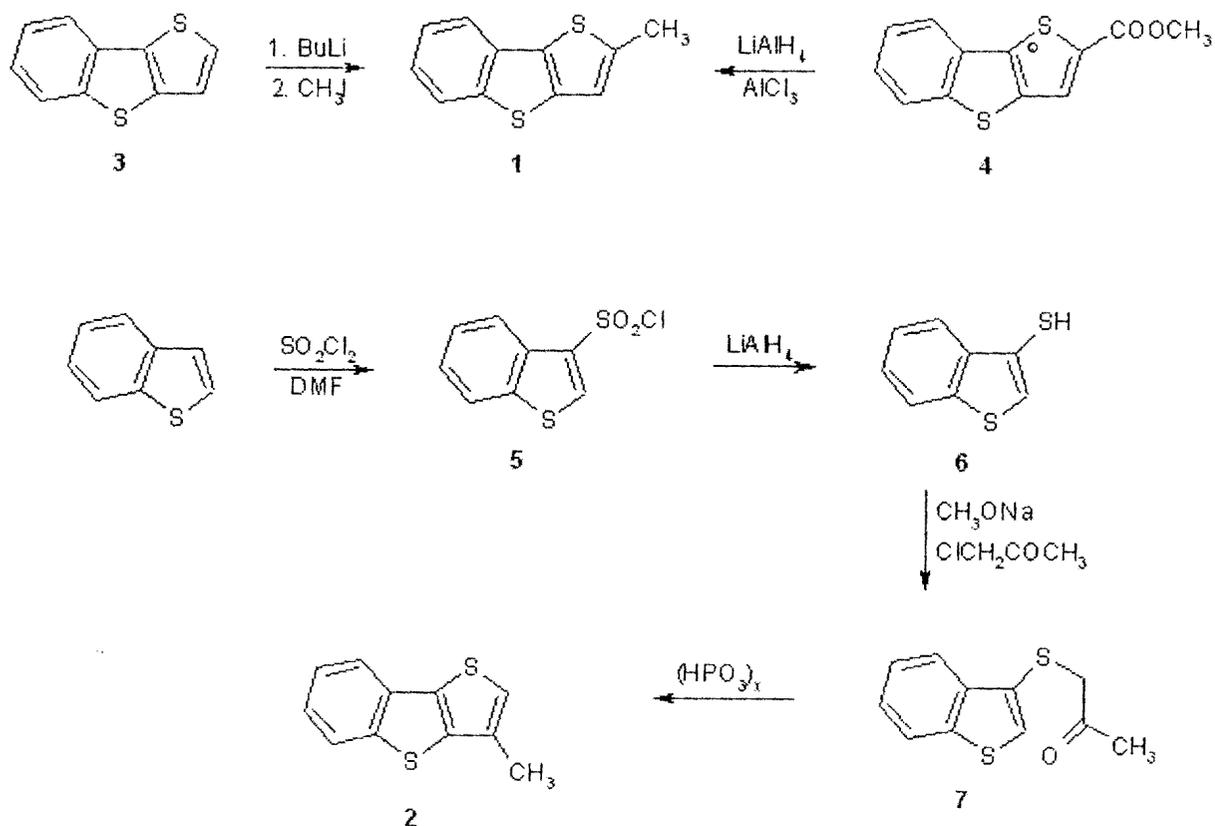


Schéma 2 : Synthèse du 2MeTBT et du 3MeTBT

2. Etudes électrochimiques dans l'acétonitrile

2.1. Etude électrochimique des monomères

Les voltammogrammes du 2-MeTBT et du 3-MeTBT ont été réalisés dans une solution d'acétonitrile + LiClO_4 10^{-1} M avec une concentration 10^{-3} M de monomère (Fig. 1 et 2). La gamme de potentiel étudiée était comprise entre $-0,3$ et $2,0$ V/ECS pour des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s.

Pour le 2-MeTBT on observe la présence de deux pics d'oxydation à $1,35$ et $1,60$ V/ECS ainsi que d'un pic de réduction vers $-0,20$ V/ECS (Fig.1). Dans le cas du 3-MeTBT, il apparaît, dans la branche d'oxydation, un très faible épaulement vers $1,10$ V/ECS ainsi que deux pics à $1,32$ et $1,60$ V/ECS et, en réduction, un pic vers $-0,15$ V/ECS. Notons que les voltammogrammes des deux monomères présentent deux pics d'oxydation bien distincts qui sont probablement dus à la présence de deux sites d'oxydation distincts, localisés respectivement sur les noyaux thiophénique et phénylique. Le faible abaissement du potentiel anodique d'environ 30 mV/ECS du premier pic, observé pour le 3-MeTBT par rapport au 2-MeTBT, peut s'expliquer par l'existence d'une différence de délocalisation électronique dans le cycle thiophénique selon la position de substitution α ou β du groupe méthyle sur le noyau thiophénique. En effet les calculs d'orbitales moléculaires (OM) montrent que la densité électronique au niveau du noyau thiophénique devrait être plus faible dans le cas du 3-MeTBT que dans celui du 2-MeTBT, ce qui faciliterait l'oxydation du premier isomère.

Par ailleurs, les deux monomères présentent des potentiels de première oxydation légèrement inférieurs ($\Delta E = 50-80\text{mV}$) au potentiel de première oxydation du TBT non substitué ($E_{\text{ox}} = 1,40 \text{ V/ECS}$). Un phénomène que l'on peut attribuer à l'effet électrodonneur du groupe méthyle substitué en position 2 ou 3 sur le cycle thiophénique. Un comportement analogue a été observé dans le cas de benzothiénothiophènes et de thiéno-indoles substitués par des groupes électrodonneurs[1,3]. On observe aussi que l'intensité de courant du premier pic d'oxydation du 2-MeTBT et du 3-MeTBT croît proportionnellement à la racine carrée de la vitesse de balayage (encart des Fig.1 et 2). Ceci suggère que la vitesse du processus d'électrooxydation est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode de Pt[12].

2.2 Etude de l'électropolymérisation

Dans ce paragraphe, nous avons décrit successivement l'électrosynthèse du poly (2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT) selon les trois modes d' électropolymérisation, à savoir le mode potentiodynamique (voltammétrie cyclique, VC), le mode potentiostatique (Pot) et le mode galvanostatique (Gal).

2.2.1 Voltammétrie cyclique (VC)

Dans le cas du 2-MeTBT, l'application de la voltammétrie cyclique à des solutions d'acétonitrile + LiClO_4 10^{-1}M diluées en monomère 10^{-3}M conduit à la formation au voisinage de l'électrode d'oligomères solubles, qui colorent la solution en bleu. Cette coloration s'accroît avec l'augmentation du nombre de cycles, mais il ne se dépose pas de film sur l'électrode, car les oligomères formés autour de l'électrode n'adhèrent pas sur cette dernière et se dissolvent quasi-instantanément. Un comportement similaire est observé pour le 3-MeTBT, pour lequel des concentrations de monomère avoisinant 10^{-3}M ne donnent pas non plus de films adhérant à l'électrode.

Par contre, lorsque la solution est plus concentrée en monomère (2-MeTBT 10^{-2}M + LiClO_4 10^{-1}M dans l'acétonitrile), il se forme un film bleu de poly(2-MeTBT) qui se dépose à l'électrode de platine au cours de balayages cycliques successifs dans une région de potentiel comprise entre $-0,3$ et $2,0 \text{ V/ECS}$ ($V=100\text{mV/s}$). La Fig.3 montre les voltammogrammes cycliques de formation du poly(2MeTBT). Ces voltammogrammes se caractérisent par un

comportement très inhabituel : ainsi, au cours du premier cycle, il apparaît un pic d'oxydation très intense vers 1,2 V/ECS. Pendant les balayages cycliques suivants, on observe l'apparition de pics d'oxydation larges de beaucoup plus faible intensité vers 1,3 et 1,6 V/ECS ainsi qu'un épaulement vers 1,8 V/ECS. En réduction, il apparaît vers -0,05 V/ECS un pic de très faible intensité. La présence de ces larges pics d'oxydation vers 1,3 et 1,6 V/ECS est probablement due à la formation d'oligomères de longueurs de chaîne variables, comme dans le cas du poly(TBT) et du poly(TBTBT) [1, 4]. Par contre, l'épaulement localisé vers 1,8 V/ECS peut être attribué à un phénomène de suroxydation des oligomères formées près de l'électrode de Pt comme dans le cas du TBT [1]. De plus on constate que l'intensité du courant des pics d'oxydation correspondant à la formation du poly (2-MeTBT) décroît avec le nombre de cycles de balayage, ce qui peut s'expliquer par la passivation du film déposé à l'électrode.

Dans les mêmes conditions d'électropolymérisation du 3-MeTBT (solution de monomère 10^{-2} M + LiClO_4 10^{-1} M dans l'acétonitrile), il se forme des films plus épais et de couleur marron. La Fig.4 montre les voltammogrammes cycliques de formation du poly(3-MeTBT), qui présentent un comportement différent de ceux relatifs à la formation du poly (2-MeTBT). Les courbes voltammétriques présentent une forme non classique et irrégulière. Ainsi, la courbe correspondant au 1^{er} balayage de potentiel comprend deux pics d'oxydation assez larges vers 1,4 et 1,7 V/ECS, ainsi qu'un épaulement vers 1,8 V/ECS et une vague de réduction de faible intensité vers - 0,1 V/ECS. La courbe de VC du deuxième cycle est atypique, avec un pic d'oxydation large vers 1,6 V/ECS et un épaulement vers 1,7 V/ECS, qui s'avèrent de plus faible intensité que les pics du premier voltammogramme (Fig.4). Les voltammogrammes suivants (Fig.4, courbes 3-8) possèdent un pic d'oxydation large centré autour de 1,7 V/ECS, dont l'intensité diminue de manière irrégulière au cours des balayages successifs, cette décroissance d'intensité ne suivant pas strictement l'augmentation du nombre de cycles de balayage. Ces diverses irrégularités de comportement pourraient s'expliquer par une grande diversité structurale et une différence d'électroactivité des oligomères formés au cours de l'électropolymérisation du 3-MeTBT. La diminution d'intensité des pics d'oxydation avec le nombre de balayages cycliques résulterait de la passivation progressive des couches de polymère déposé à l'électrode. De manière générale, les films de poly (3-MeTBT) se forment plus facilement que ceux du poly(2-MeTBT), ce qui est en accord avec le fait que l'on peut prévoir une réactivité de la position α (ou 2) du thiophène plus forte que celle de la position β (ou 3).

2.2.2. Etudes en modes potentiostatique (Pot) et galvanostatique (Galv)

Nous avons pu aussi déposer des films de poly(2-MeTBT) et de poly(3-MeTBT) sur l'électrode de Pt en modes potentiostatique et galvanostatique. En général, on constate que les films se forment progressivement de manière parallèle à la durée d'application du courant ou du potentiel. Notons que les films se déposent avec une plus grande facilité par voltammétrie cyclique que par les mode potentiostatique et galvanostatique. Les épaisseurs de films obtenus par ces deux modes s'avèrent nettement plus faibles. C'est la raison pour laquelle nos études de caractérisation ont été basées sur des films préparés par voltammétrie cyclique.

En mode Pot, les courbes chronoampérométriques montrent que les deux polymères se forment pour des valeurs de potentiel comprises entre environ 1,2 et 1,5 V/ECS (Fig.5 et 6). Conformément à notre étude potentiodynamique, la facilité d'électropolymérisation s'avère plus grande pour le 3-MeTBT que pour le 2-MeTBT, comme l'indiquent les intensités plus fortes obtenues dans le cas du premier composé. Par ailleurs, contrairement au cas du poly(2-MeTBT), les courbes chronoampérométriques de formation du film de poly(3-MeTBT) laissent bien apparaître les trois étapes du processus, à savoir : une étape très rapide de formation des radicaux-cations caractérisée par une décroissance de la densité de courant, suivie d'une deuxième étape d'augmentation de la densité de courant (j) correspondant au couplage des motifs d'oligomère et enfin d'une étape de stabilisation de la densité de courant, attribuée au dépôt et à la croissance du film.

En mode galvanostatique, les films de poly(2-MeTBT) et poly(3-MeTBT) commencent à se former pour des valeurs de densités de courant (j) allant de $0,010 \text{ mA/cm}^2$ à $0,021 \text{ mA/cm}^2$ et de $0,010 \text{ mA/cm}^2$ à $0,030 \text{ mA/cm}^2$, respectivement pour chacun des polymères (Fig. 7 et 8). Par contre le cas de valeurs de j inférieures à $0,01 \text{ mA}$, on n'observe pas de dépôt de film de poly(2-MeTBT). Pour les deux composés, le potentiel de dépôt augmente avec la densité de courant durant le processus d'électropolymérisation, puis il reste pratiquement stable, ce qui indique que le film reste assez conducteur.

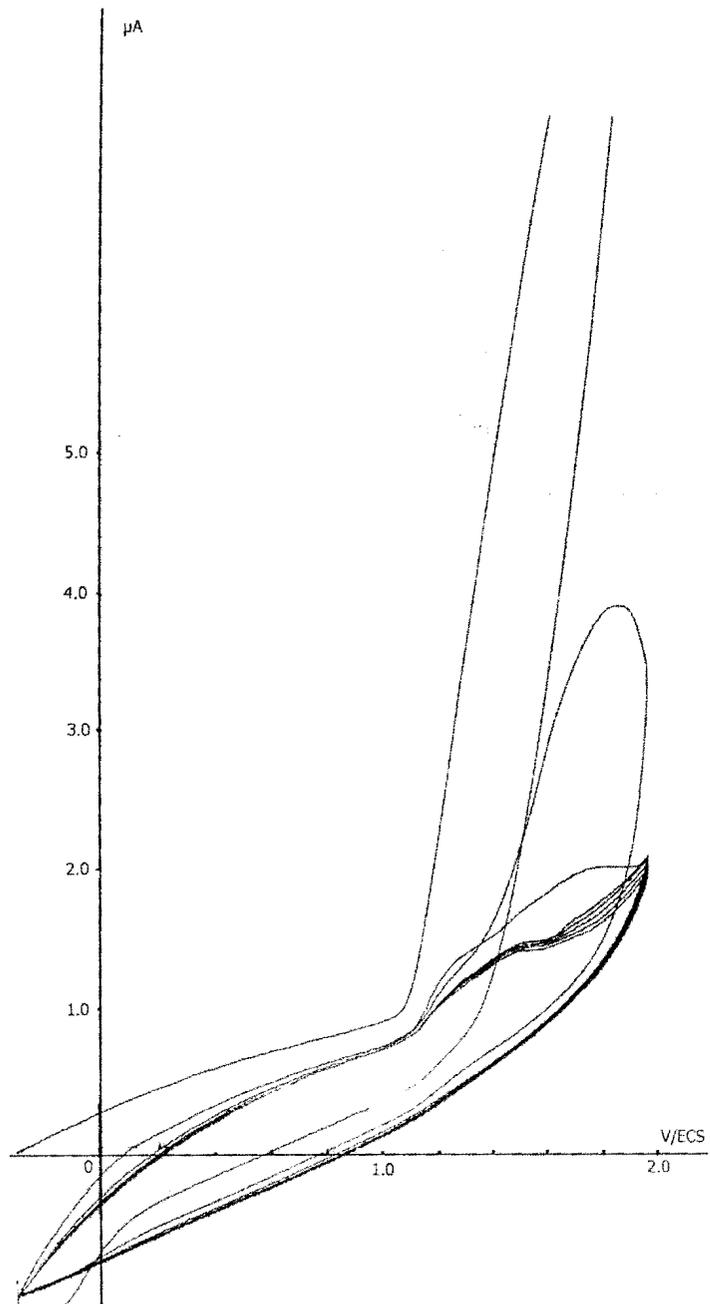


Fig.3. Voltammogrammes cycliques d'électrodéposition d'un film de poly(2-MeTBT) sur Pt.
 Conditions : 2-MeTBT 10^{-2} M ; LiClO₄ 10^{-1} M dans l'acétonitrile. Gamme de potentiels de balayage: - 0,3 à 2.0 V/ECS. Vitesse de balayage : 100 mV/s.

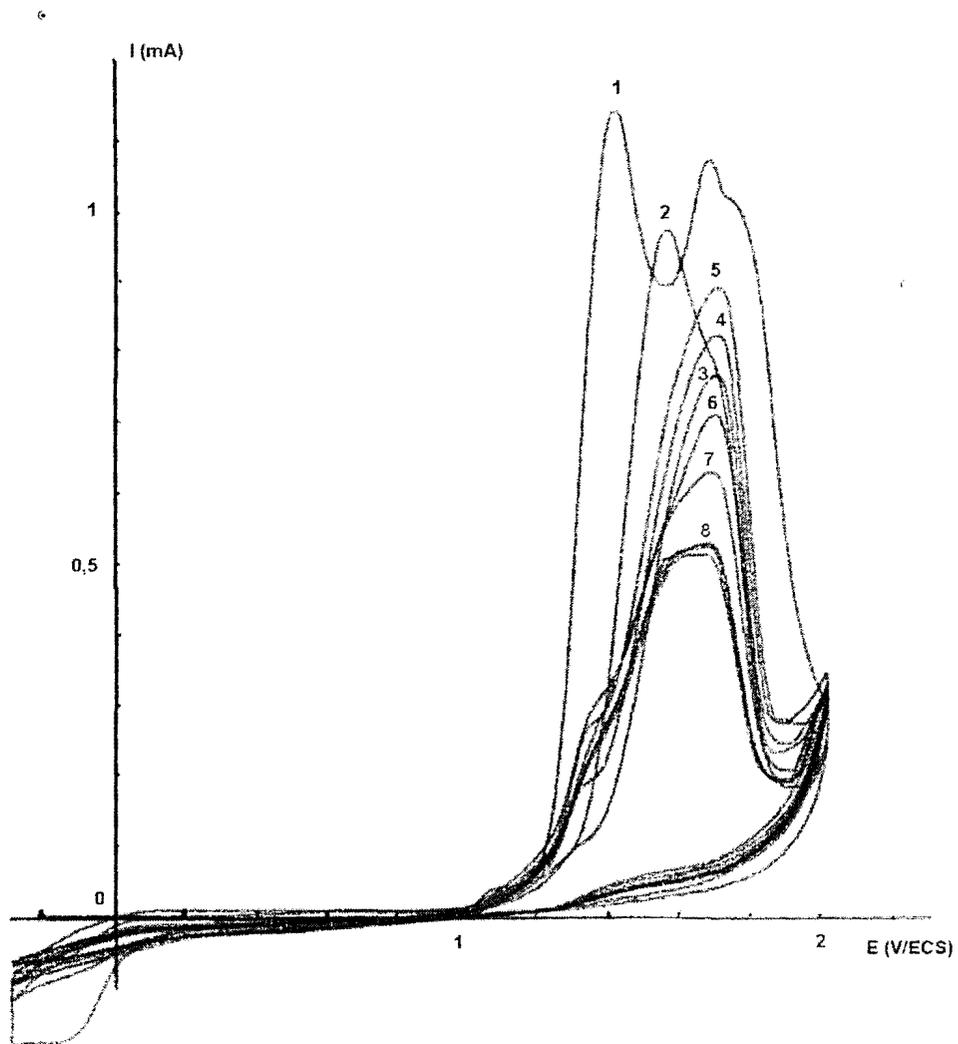


Fig.4. Voltammogrammes cycliques d'électrodéposition d'un film de poly (3-MeTBT) du Pt.
 Conditions : 3-MeTBT 10^{-2} M ; LiClO_4 10^{-1} M dans l'acétonitrile. Gamme de potentiels de balayage: - 0,3 à 2,0 V/ECS. Vitesse de balayage = 100 mV/s. La numérotation des courbes correspond à leur tracé successif.

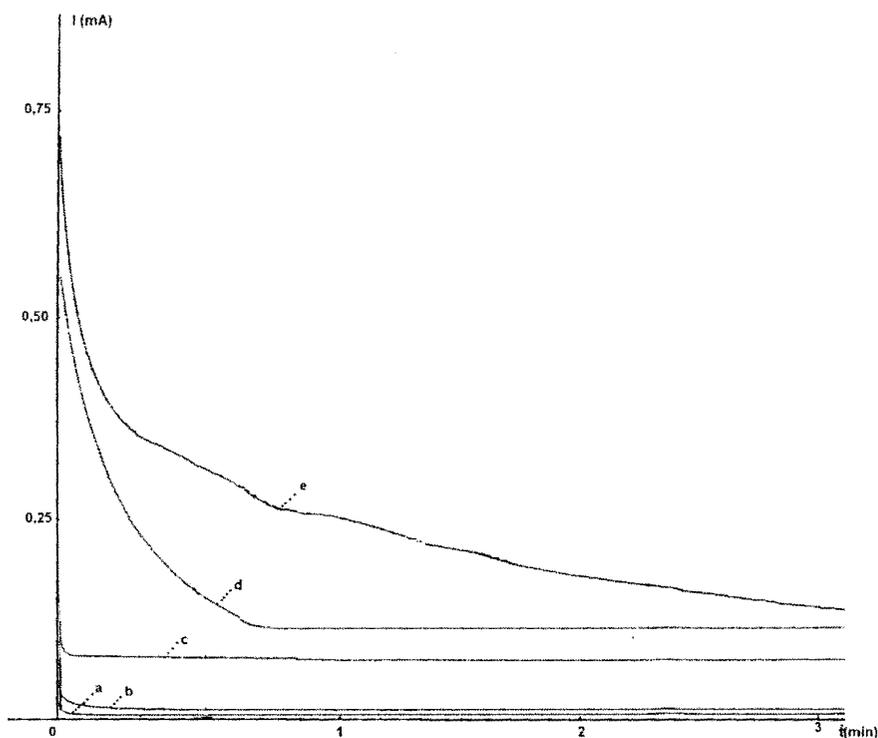


Fig.5. Courbes chronoampérométriques d'électropolymérisation du 2-MeTBT 10^{-2} M + LiClO₄ 10^{-1} M dans l'acétonitrile à différents potentiels : (a) 1,0 V/ECS; (b) 1,1 V/ECS; (c) 1,2 V/ECS; (d) 1,3 V/ECS; (e) 1,4 V/ECS (mode potentiostatique)

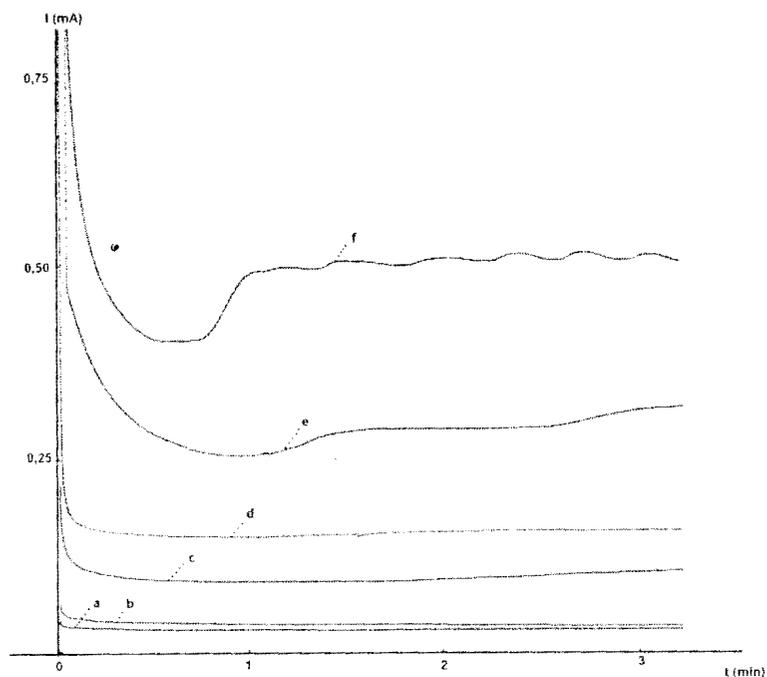


Fig.6. Courbes chronoampérométriques d'électropolymérisation du 3-MeTBT 10^{-2} M + LiClO₄ 10^{-1} M dans l'acétonitrile à différents potentiels : (a) 1,0 V/ECS; (b) 1,1 V/ECS; (c) 1,2 V/ECS; (d) 1,3 V/ECS; (e) 1,4 V/ECS et (f) 1,5 V/ECS (mode potentiostatique).

le poly (3-MeTBT). Ceci montre une assez grande stabilité des films ainsi préparés. Par contre, il convient de noter que les films préparés en mode potentiostatique avec des temps d'électropolymérisation faibles (5 à 10min) présentent une moindre stabilité. Ainsi, le mode d'électropolymérisation des films et le temps d'électrolyse semblent exercer un effet assez important sur leur stabilité.

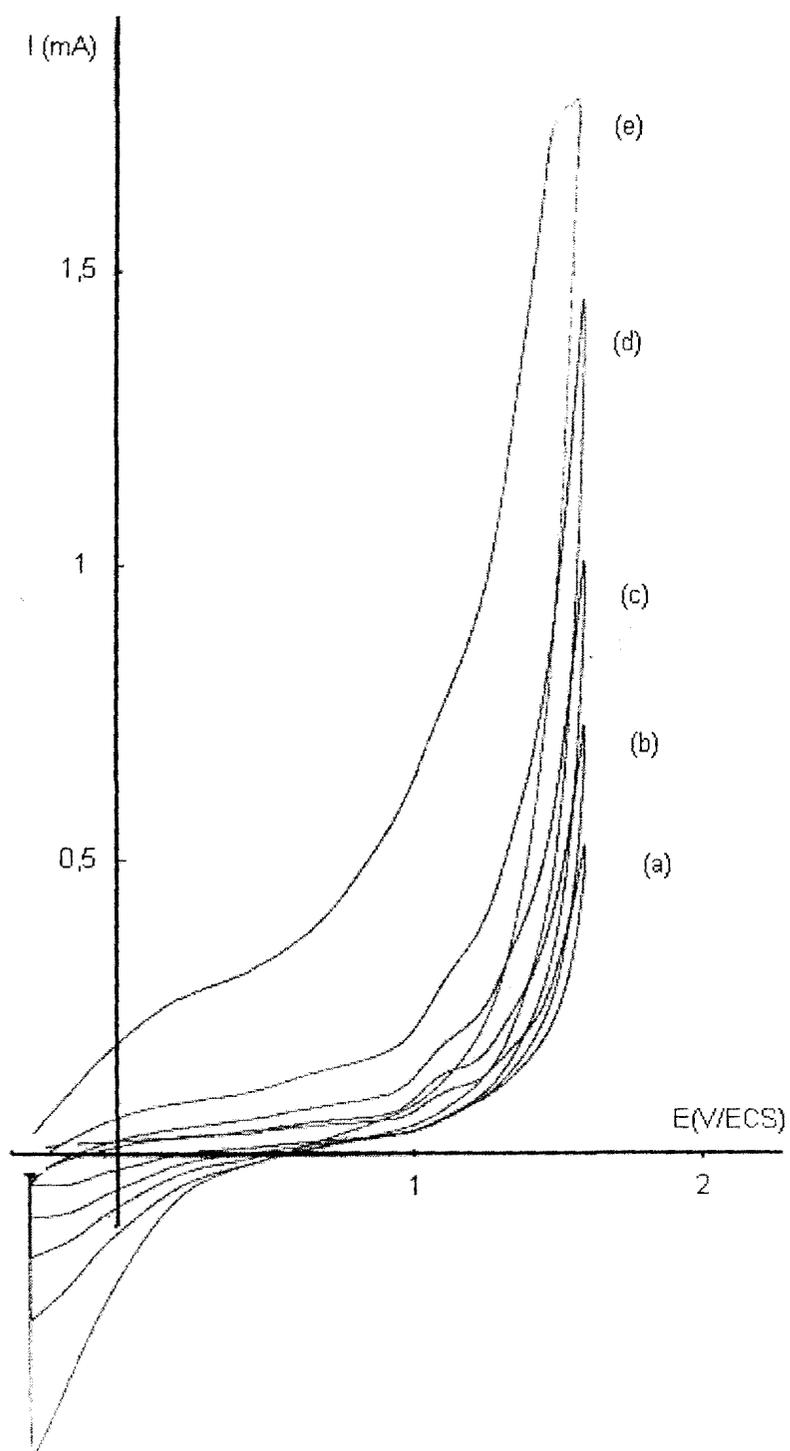


Fig.9. Electroactivité d'un film de poly (2-MeTBT.) mesurée dans une solution de LiClO_4 0,1 M dans l'acétonitrile à différentes vitesse de balayage (a)10 mV/s, (b)20 mV/s, (c)50 mV/s,(d)100 mV/s, (e)200mV/s.

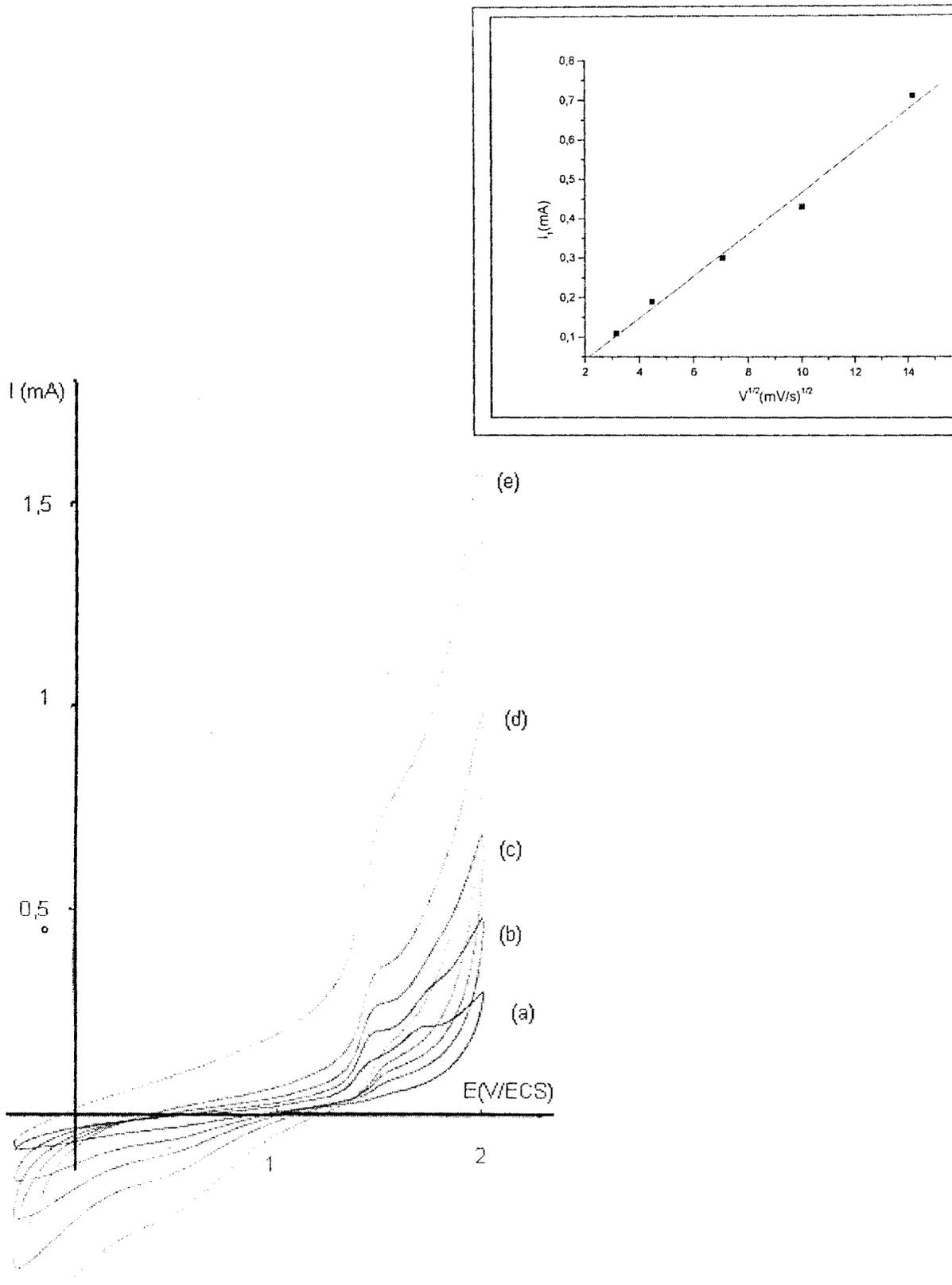


Fig.10. Electroactivité d'un film de poly(3-MeTBT) dans une solution d'acétonitrile LiClO₄ 0.1M dans

l'acétonitrile à différentes vitesse de balayage (a)10mV/s, (b)20mV/s, (c)50mV/s,(d)100mV/s, (e)200mV/s. Dans l'encart : variation de l'intensité du courant du pic d'oxydation (I) avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

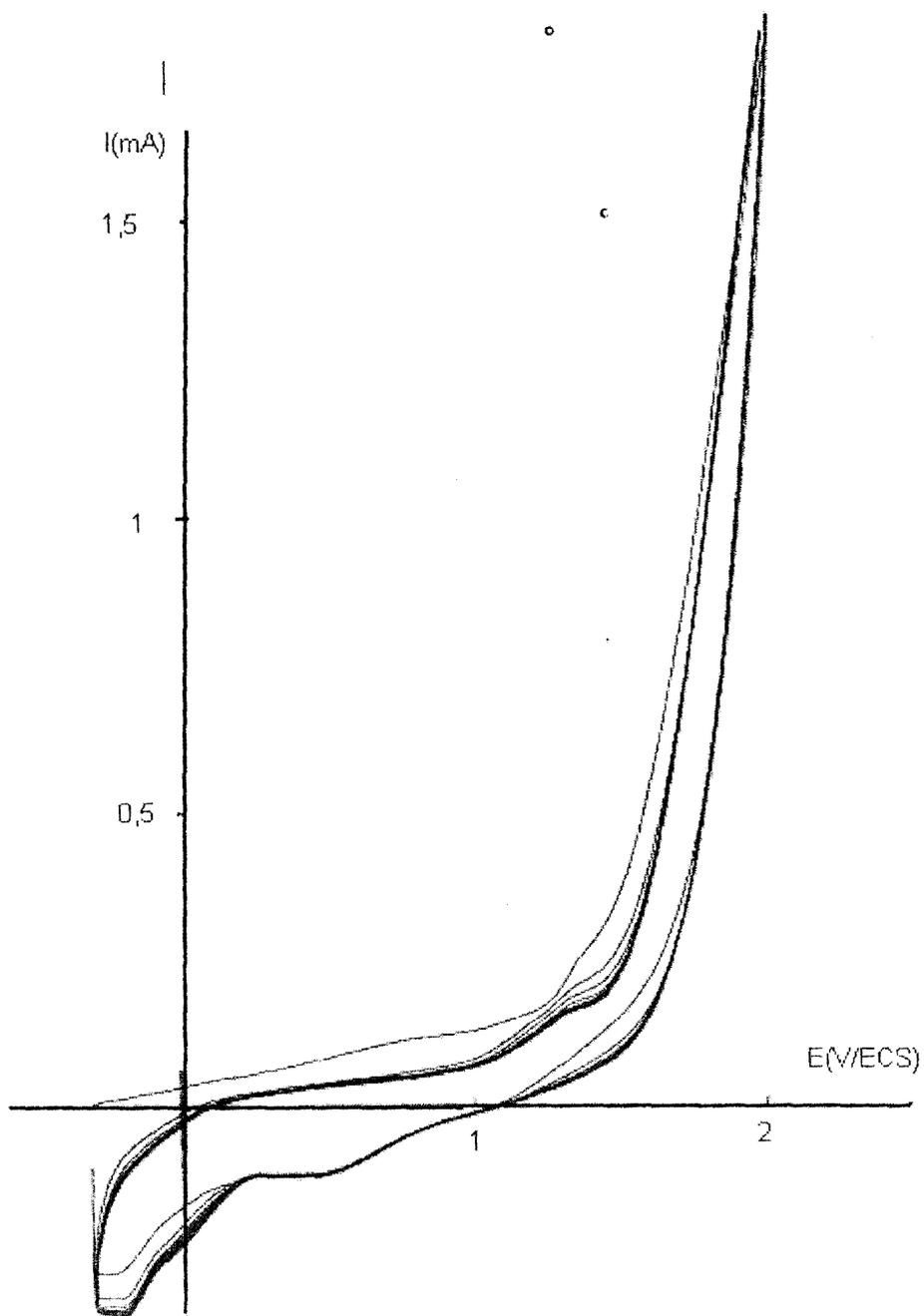


Fig.11. Stabilité d'un film de poly(2-MeBT) soumis à une cinquantaine de cycles de balayage successifs dans l'acétonitrile LiClO_4 0,1M.

3.2. Spectrométrie MALDI-TOF

Nous avons déterminé la composition des films par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Les films obtenus par VC ou en mode potentiostatique ont d'abord été réduits électrochimiquement par application continue du potentiel de réduction ($E_{red} = -0,05$ et $-0,1$ V/ECS pour le poly(2MeTBT) et le poly(3MeTBT) respectivement) pendant 15 à 20 min, avant d'être analysés en solution dans le THF.

Les spectres de masse MALDI-TOF des films neutres de poly(2-MeTBT) préparés par VC donnent des pics allant du trimère (masse molaire = 608,9 g/mol) à l'heptamère (masse molaire = 1416,7 g/mol). Pour les films de poly(3-MeTBT) obtenus par VC, on observe que les oligomères vont du dimère (masse molaire = 405,1 g/mol) à l'octamère (masse molaire = 1671,05 g/mol) (Fig.12 et 13). Les spectres de masse MALDI-TOF montrent que les films de poly(3-MeTBT) sont constitués d'oligomères de taille légèrement plus grande que ceux de poly(2-MeTBT).

Tableau 1. Composition oligomérique des films de poly(2-MeTBT) et de poly(3-MeTBT) préparés par voltammétrie cyclique.

| Composé | Oligomères | M(g/mol) ^a |
|---------------|------------|-----------------------|
| Poly(2-MeTBT) | 3-7 | 608,90 à 1416,68 |
| Poly(3-MeTBT) | 2-8 | 405,08 à 1617,05 |

^a M = masse molaire des oligomères. Masse molaire du monomère = 202g/mol

c

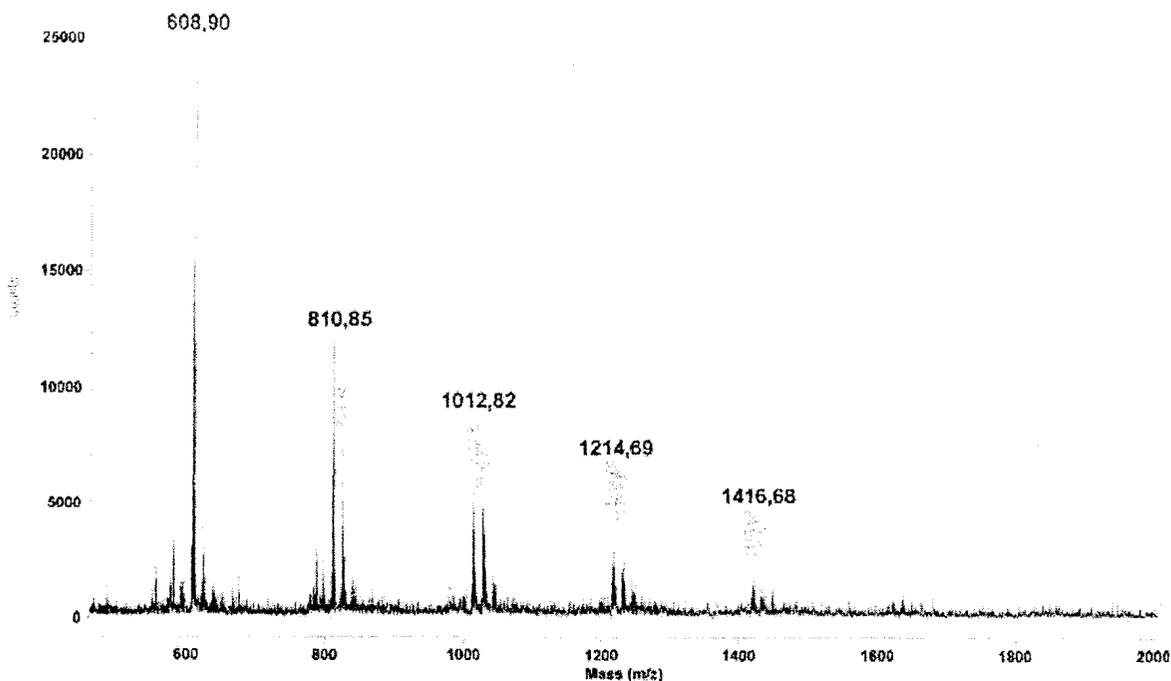


Fig.12. Spectre MALDI-TOF d'un film de poly (2-MeTBT) préparé par VC dans une solution de 2-MeTBT 10^{-2} M + LiClO₄ 10^{-1} M dans l'acétonitrile et réduit électrochimiquement.

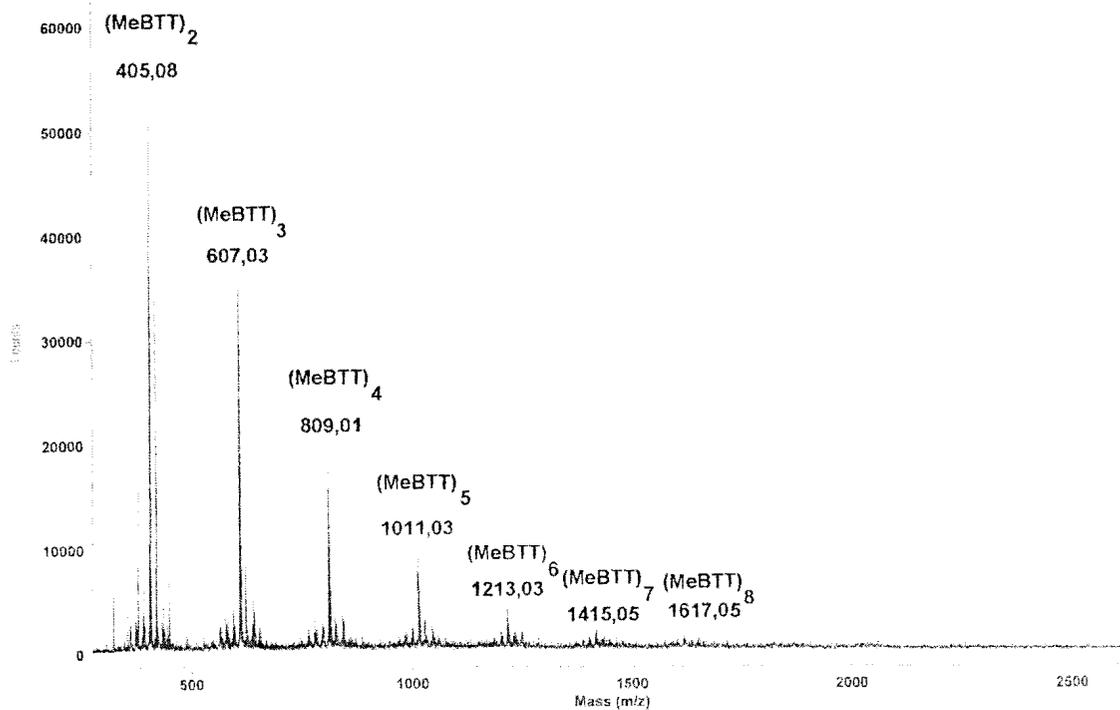


Fig 13 : Spectre MALDI-TOF d'un film de poly (3-MeTBT) préparé par VC dans une solution de 3-MeTBT 10^{-2} M + LiClO₄ 10^{-1} M dans l'acétonitrile et réduit électrochimiquement.

3.3 Spectrométrie IR-TF des monomères et des polymères

Afin de caractériser les modes de couplage des oligomères dans les films de poly(2-MeTBT) et de poly(3-MeTBT) obtenus par électropolymérisation, nous avons dans un premier temps enregistré les spectres IR-TF des monomères, puis ceux des polymères. La comparaison détaillée de ces spectres doit nous fournir des indications sur les sites de couplage [1,4]. Il s'est ainsi rapidement avéré que l'élargissement des bandes IR dans les spectres expérimentaux des polymères, ainsi que leur forte diminution d'intensité (au moins pour le 2 MeTBT), rendait très difficile, et en tout cas très incertaine, leur analyse spectrale par comparaison directe avec les spectres expérimentaux des monomères. Ceci nous a conduit à élaborer une nouvelle stratégie, basée sur la comparaison des spectres IR expérimentaux de chaque polymère avec les spectres de vibration théoriques de quelques petits dimères et trimères, considérés comme étant les plus probables au regard des résultats issus des calculs théoriques (calcul des densités de spin des radicaux cations des monomères et énergies d'activation des réactions de couplage entre ces radicaux cations). Cette approche reposant sur la mise en œuvre d'une méthode originale de calcul de spectres de vibration théoriques de petits oligomères, sans pouvoir être en mesure de les comparer à leurs spectres IR expérimentaux correspondants, nous avons tout d'abord validé notre méthode en calculant les spectres des monomères, puis en procédant à l'analyse comparative de leurs spectres expérimentaux. Les valeurs expérimentales et calculées des nombres d'onde des principales bandes IR, leurs intensités relatives et attributions sont regroupés dans les Tableaux 2 et 3. La numérotation des atomes utilisée pour décrire les fonctions de vibration et les modes de couplage correspond à celle adoptée dans le Schéma 1. Les attributions des bandes IR des monomères ont été réalisées en prenant également en compte les résultats obtenus sur le thiéno[3,2-b][1]benzothiophène (TBT), dérivé non substitué récemment étudié au laboratoire[1].

3.3.1. Spectrométrie IR-TF des monomères

Deux remarques peuvent être déduites de l'observation des spectres expérimentaux et calculés des monomères étudiés.

Tout d'abord, les bandes d'absorption IR expérimentales sont toujours beaucoup plus intenses dans la région des faibles nombres d'onde (entre 400 et 2000 cm^{-1}) que dans celle des nombres d'onde élevés (entre 2000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). L'intensité des bandes IR

expérimentales des polymères étant encore beaucoup plus faible dans ce dernier domaine, les changements spectraux observés dans cette région sont inexploitable.

De plus, par rapport aux valeurs expérimentales, les valeurs calculées des nombres d'ondes sont toujours : a) inférieures (environ 30 cm^{-1}) dans la région $400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$; b) supérieures (de l'ordre de 80 cm^{-1}), entre 2500 et 3200 cm^{-1} ; c) sensiblement égales entre 1000 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} . Il convient de préciser que ce dernier domaine reste peu affecté par la polymérisation et que les rares changements qui s'y produisent restent difficilement interprétables puisque cette région implique essentiellement des vibrations dans le plan des systèmes poly-aromatiques.

En conséquence, le domaine compris entre 600 et 1000 cm^{-1} restant le siège des changements spectraux les plus significatifs, nous nous sommes volontairement limités à l'étude de cette région spectrale pour élucider les spectres des polymères. Cependant, nous avons étendu le domaine d'étude des monomères à la région des élongations ($2500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) pour valider notre méthode d'élucidation spectrale.

Les Figures 14 et 15 présentent les spectres expérimentaux et calculés du 2-MeTBT et du 3-MeTBT, dans la région comprise entre 600 et 1000 cm^{-1} . La comparaison entre ces figures montre que, en terme de nombre de bandes, les spectres calculés sont en bon accord avec spectres expérimentaux. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les nombres d'onde des bandes de vibration calculées sont, de manière systématique, légèrement inférieures à ceux des bandes expérimentales. Afin de faciliter l'attribution, nous avons fait coïncider la bande la plus intense dans le spectre expérimental, celle qui correspond à la vibration hors du plan des C-H (γ C-H) du cycle phényle à la bande de même origine du spectre calculé, en appliquant à cette dernière, ainsi qu'à toutes les autres bandes théoriques, un facteur d'échelle approprié. Les spectres correspondants ainsi ajustés sont comparés dans les Figures 16 et 17.

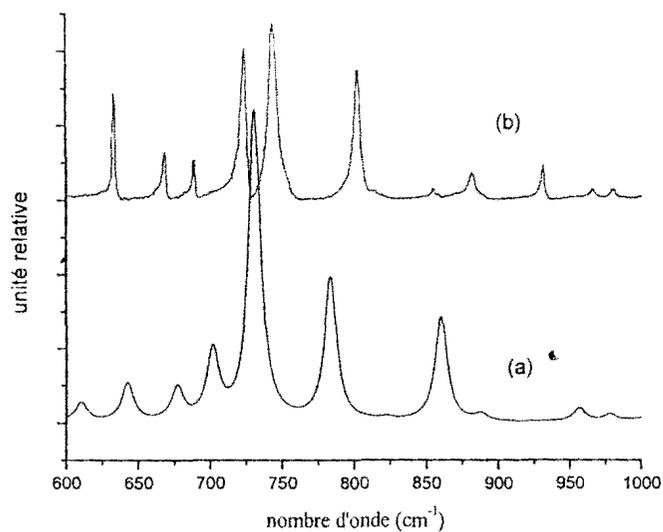


Fig 14. Comparaison entre le spectre infra rouge calculé (B3LYP/6-31G*) (a) et expérimental (b) du 2Me-BTT.

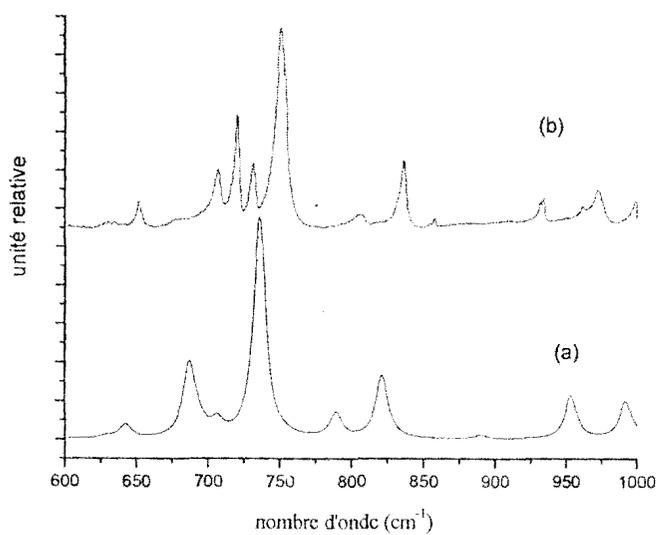


Fig 15 : Comparaison entre le spectre infra rouge calculé (B3LYP/6-31G*) (a) et expérimental (b) du 3Me-BTT.

3.3.1.1. (2MeTBT)

Comme le montre la Fig 14, neuf des onze bandes calculées du 2-MeTBT, présentent un léger décalage n'excédant pas 26 cm^{-1} . Comme expliqué précédemment, nous avons donc ajusté le spectre calculé au spectre expérimental, en appliquant au premier un facteur d'échelle de 1,017 à l'ensemble des bandes qui le constitue, afin de faire coïncider la bande calculée à 731 cm^{-1} (attribuée aux vibration hors du plan γ C-H du cycle phényle) avec celle à 744 cm^{-1} dans le spectre expérimental (Figure 16 et Tableau 2).

De la sorte, on perçoit maintenant que les bandes localisées à 724 , 744 et 802 cm^{-1} dans le spectre expérimental correspondent bien respectivement à celles situées à 701 , 731 et 784 cm^{-1} dans le spectre calculé. La bande intense à 744 cm^{-1} (située respectivement à 752 cm^{-1} pour le TBT, 751 cm^{-1} pour le TBTBT et 744 cm^{-1} pour thiéno[3,2-b]indole) est attribuée à la vibration γ $C_{5,6,7,8}$ -H hors du plan des quatre hydrogènes adjacents du phényle[1,3,4]. Celle à 802 cm^{-1} (853 cm^{-1} pour le TBT) correspond à la vibration γ C_3 -H hors du plan du cycle thiophénique alors que celle à 724 cm^{-1} (724 cm^{-1} pour le TBT) est attribuée à la vibration γ C-C hors du plan des cycles thiophénique et phénylique. La bande calculée à 860 cm^{-1} , correspondant à la bande expérimentale à 882 cm^{-1} , est assignée à la vibration d'élongation $\nu C_{3a}S_4$. Bien que la plupart des intensités prédites par le calcul soient grossièrement en accord avec les intensités observées, quelques inversions d'intensité subsistent manifestement entre les bandes expérimentales à 860 cm^{-1} , 610 cm^{-1} et 701 cm^{-1} et bandes théoriques à 882 cm^{-1} , 632 cm^{-1} et 724 cm^{-1} respectivement.

Dans la région des élongations, le spectre expérimental du 2-MeTBT présente plusieurs bandes centrées à 2849 , 2911 , 2945 , 2962 , 3007 , 3044 , 3056 et 3067 cm^{-1} . Les bandes à 2911 et à 2945 cm^{-1} peuvent être assignées aux vibrations d'élongation symétrique ν C-H du groupe C-H₃ lié à l'atome C2 et celle à 2962 cm^{-1} à l'élongation antisymétrique ν C-H de ce même groupe. Les trois autres bandes à 3007 , 3044 et 3056 cm^{-1} caractérisent les vibrations d'élongation des des C-H aromatiques. La bande à 3007 cm^{-1} représente l'élongation C-H aromatiques ν C-H des carbones C6 et C8 qui sont en opposition de phase avec celles du carbone C7 (Tableau 2). Celle à 3044 cm^{-1} caractérise l'élongation C-H aromatiques ν C-H des carbones C5 et C8 en opposition de phase avec l'élongation ν C-H du carbone C6, alors que la bande à 3056 cm^{-1} est attribuée aux élongations ν C-H des carbones C7 et C8 en opposition de phase avec l'élongation ν C-H du carbone C5. Par comparaison, les

bandes correspondantes sont retrouvées dans le spectre du TBT à 3006, 3033 et 3054 cm^{-1} , ce qui montre un effet pratiquement négligeable du CH_3 en position C2 sur ces vibrations. Tandis que ces trois bandes, caractéristiques du groupe phényle, ne posent pas de problème particulier pour leur assignation, force est de constater qu'il n'en est pas de même de celle située à 3067 cm^{-1} , cette dernière résultant manifestement du recouvrement de deux bandes très proches l'une de l'autre, l'une caractérisant la vibration d'élongation en phase des C-H sur les 4 carbones adjacents C5,C6,C7 et C8 du cycle phényle, l'autre la vibration d'élongation $\nu\text{C-H}$ du carbone en position 3 du thiophène. Il est important de préciser qu'à l'impossibilité de connaître précisément la position de ces deux bandes s'ajoute celle de ne pouvoir être en mesure d'en évaluer avec précision les intensités respectives. La présence d'une bande d'intensité équivalente, à 3076 cm^{-1} dans le spectre du TBT (où les composantes vibrationnelles du phényle et du thiophène sont présentes) et à 3071 cm^{-1} dans le spectre du 3-MeTB (dans lequel, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, ne subsiste que la composante vibrationnelle du phényle) illustre bien cette difficulté d'assignation, les contributions de ces deux vibrations étant sensiblement équivalentes. La comparaison des spectres du thiophène, du benzothiophène et de quelques composés monoaromatique orthodisubstitués par des groupes alkyl non conjugués, montre que l'intensité de la bande aux alentours de 3070 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation en phase des 4 hydrogènes adjacents du phényle, toujours faible en l'absence de thiophène, se renforce sensiblement lorsque ce dernier se trouve conjugué au cycle phényle [13]. Nous nous sommes donc appuyé sur ces différentes observations pour considérer la vibration d'élongation $\nu\text{C-H}$ du carbone en position 3 (site β) du thiophène comme plutôt responsable de la bande IR à 3067 cm^{-1} , sans oublier cependant que cette dernière recouvre et occulte la vibration d'élongation en phase des 4 H adjacents du cycle phényle (Tableau. 2).

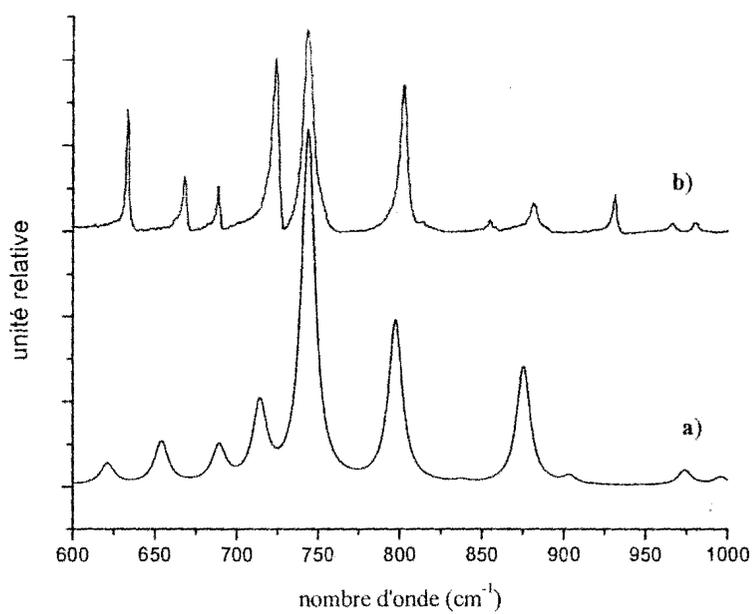


Figure 16. Comparaison entre (a) le spectre infra rouge théorique (B3LYP/6-31G*) et expérimental (b) du 2-Me-BTT. Les fréquences calculées ont été ajustées avec un facteur d'échelle de 1.015

Tableau 2 : Nombres d'onde (cm^{-1}) calculés, expérimentaux et attribution des bandes IR du 2-MeTBT

| Monomère | Bandes calculées v_{calc} (cm^{-1}) / int | Bandes expérimentales v_{exp} (cm^{-1}) | Attribution |
|----------|--|--|---|
| 2-MeTBT | 610 2.5 | 632 F | $\gamma\text{C-C}_{\text{benzo, thio}} + \epsilon \gamma\text{C}_3\text{-H}$ |
| | 642 5.0 | 668 m | $\nu\text{S}_1\text{-C} + \delta\text{C-C}_{\text{thio, ext}}$ |
| | 677 4.3 | 689 m | $\delta\text{C-C}_{\text{benz}} + \epsilon \delta\text{C-C}_{\text{thio, int}}$ |
| | 701 8.7 | 724 F | $\gamma\text{C-C}_{\text{benzo,}} + \gamma\text{C-C}_{\text{thio, int}}$ |
| | 731 41.4 | 744 F | $\gamma\text{C}_{5,6,7,8}\text{-H}$ |
| | 784 19.2 | 802 F | $\gamma\text{C}_3\text{-H}$ |
| | 823 0.3 | 855 tf | $\gamma\text{C}_{7,8}\text{-H} - \gamma\text{C}_{5,6}\text{-H}$ |
| | 860 14 | 882 f | $\nu\text{C}_{3a}\text{-S}_4 + \delta\text{C-C}_{\text{thio, ext}} + \epsilon \nu\text{C-CH}_3$ |
| | 888 0.9 | 931 m | $\gamma\text{C}_{5,8}\text{-H} - \gamma\text{C}_{6,7}\text{-H}$ |
| | 957 1.8 | 966 f | $\nu\text{C}_{3b}\text{-S}_1 + \delta\text{C-C}_{\text{benz}}$ |
| | 980 0.9 | 980 f | $\delta\text{C-H (CH}_2\text{)}$ |
| | 2966 | 2911 tF | $\nu_s\text{C-H(CH}_3\text{)}$ |
| | 3020 | 2945 f | $\nu_s\text{C-H(CH}_3\text{)}$ |
| | 3056 | 2962 f | $\nu_a\text{C-H(CH}_3\text{)}$ |
| | 3105 | 3007 f | $\nu\text{C}_{6,8}\text{-H} - \nu\text{C}_7\text{-H}$ |
| | 3112 | 3044 F | $\nu\text{C}_{5,8}\text{-H} - \nu\text{C}_6\text{-H}$ |
| | 3121 | 3056 F | $\nu\text{C}_{7,8}\text{-H} - \nu\text{C}_5\text{-H}$ |
| | 3131 | 3067*F | $\nu\text{C}_{5,6,7,8}\text{-H}$ |
| | 3148 | 3067F | $\nu\text{C}_3\text{-H}$ |

f: faible; m: moyen; F: fort; tF: très fort; tf: très faible

ν : vibration d'élongation (s :symétrique ; as :asymétrique)

δ : vibration dans le plan

γ : vibration hors du plan

ϵ : indique une faible contribution de la vibration considérée

thio : thiophène ; benz : cycle phénylique

int: indique le thiophène interne

ext: indique le thiophène externe

* recouverte par $\nu\text{C}_3\text{-H}$

3.3.1.2. (3MeTBT)

La même approche analytique a été appliquée au 3-MeTBT dont les spectres expérimental et calculé sont présentés Figure.15. Ainsi qu'il est possible de le voir sur cette dernière, l'aspect moins résolu du spectre calculé, particulièrement dans la région 700-750 cm^{-1} , a rendu plus délicate l'attribution des bandes IR de ce composé. Dans cette même région du spectre expérimental, quatre bandes apparaissent à 751, 720, 707 et 732 cm^{-1} . Tout comme pour le 2-MeTBT, un nouveau facteur d'échelle de 1,021 a été appliqué au spectre théorique, afin d'ajuster la bande intense calculée à 736 cm^{-1} à son homologue expérimentale à 751 cm^{-1} , ces deux bandes provenant de la vibration de déformation hors du plan γ C_{5,6,7,8}-H des 4 hydrogènes adjacents du cycle phényle (Fig. 17 et Tableau 3). Cette bande est similaire à celle observée dans le 2MeTBT (744 cm^{-1}). La bande à 707 cm^{-1} retrouvée à 687 cm^{-1} dans le spectre calculé correspond à la vibration hors du plan γ C₂-H du cycle thiophénique. Cette bande est localisée à 703 cm^{-1} dans le spectre du TBT non substitué. Cette faible différence montre que la substitution du groupe méthyle en position C3, n'exerce pas une très grande influence sur cette vibration.

Dans la région des élongations, le spectre du 3-MeTBT fait apparaître plusieurs bandes à 2846, 2880, 2911, 2940, 2968, 3007, 3035, 3050, 3071 et 3098 cm^{-1} . De façon identique au 2-MeTBT, les trois bandes apparaissant dans la région comprise entre 2911 et 2968 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation C-H du CH₃ substitué sur l'atome C3 du thiophène. Celles à 2911 et 2940 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations symétriques alors que celle à 2969 cm^{-1} correspond à la vibration anti-symétrique. Les valeurs des nombres d'onde et intensités de ces bandes sont comparables à celles du 2-MeTBT.

Les 4 bandes suivantes qui apparaissent à 3007, 3035 cm^{-1} , 3050 cm^{-1} et 3071 cm^{-1} correspondent aux différentes vibrations d'élongations des C-H du groupe phényle. Les bandes à 3007 cm^{-1} , 3035 cm^{-1} et 3050 cm^{-1} correspondent à celles observées à 3007 cm^{-1} , 3044 cm^{-1} , 3056 cm^{-1} dans le spectre du 2Me-TBT et leurs assignations sont en tout point identiques à celles déjà décrites pour ce composé (Tableau 3). Ainsi que nous y avons fait référence dans la précédente discussion sur le 2Me-TBT, la bande IR à 3071 cm^{-1} caractérise de façon univoque la vibration d'élongation en phase des C-H sur les 4 carbones adjacents C5,C6,C7 et C8 du cycle phényle (Tableau 3).

Enfin, la bande IR de plus forte énergie à 3098 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $\nu\text{C-H}$ du carbone en position 2 (site α) du thiophène. Il doit être mentionné que cette bande est parfois susceptible de présenter un intérêt spectral non négligeable en raison de sa situation isolée dans une région de faible recouvrement. Il convient toutefois de rappeler que les fortes diminutions d'intensité et distorsion des bandes IR dans les spectres expérimentaux des polymères nous ont malheureusement empêchés de tirer tout bénéfice de cette propriété. Notons aussi que la bande caractéristique de cette vibration est observée à 3093 cm^{-1} dans le TBT.

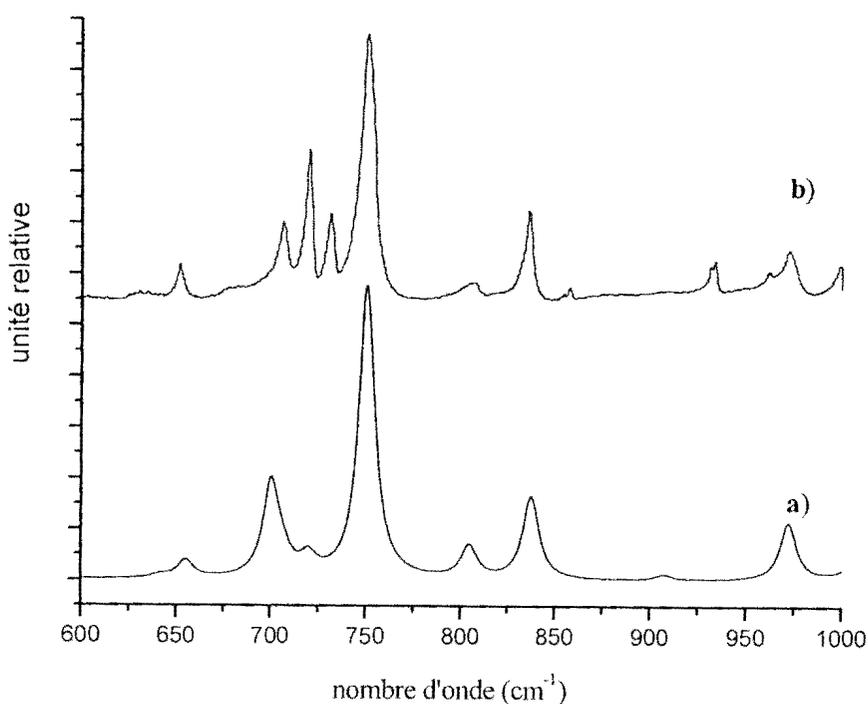


Figure 17. Comparaison entre le spectre infra rouge calculé (B3LYP/6-31G*) (a) et expérimental (b) du 3-Me-TBT. Les fréquences calculées ont été ajustées avec un facteur d'échelle de 1.020

Tableau 3: Nombres d'onde (cm⁻¹) expérimentaux, calculés et assignation des bandes IR du 3-MeTBT

| Monomère | Bandes calculées v _{calc} (cm-1) / int | Bandes expérimentales v _{exp} (cm-1) | Attributions |
|----------|--|--|--|
| 3-MeTBT | 629 0.6 | 630 tf | $\gamma C-C_{\text{benz, thio}} + \epsilon \delta C-H_3 \text{ twist}$ |
| | 642 3.5 | 651 f | $\delta C-C_{\text{benz-thio}}$ |
| | 687 18 | 707 m | $\gamma C_2-H + \epsilon \gamma C-C_{\text{benz}}$ |
| | 693 3.3 | 720 F | $\nu S_4-C_{4a} + \delta C-C_{\text{benz}}$ |
| | 706 3.5 | 732 m | $\gamma C_2-H + \gamma C-C_{\text{benz}} + \gamma C_{5,6,7,8}-H$ |
| | 736 57.2 | 751 F | $\gamma C_{5,6,7,8}-H + \epsilon \gamma C_2-H$ |
| | 789 6.3 | 807 tf | $\nu S_1-C_{8b} + \nu S_4-C_{3a} + \delta C-C_{\text{benz-thio}}$ |
| | 821 16 | 836 m | νS_1-C_2 |
| | 825 0.5 | 858 tf | $\gamma C_{5,6}-H - \gamma C_{7,8}-H$ |
| | 890 1 | 934 f | $\gamma C_{5,8}-H - \gamma C_{6,7}-H$ |
| | 932 0.02 | 961 tf | $\gamma C_{5,7}-H - \gamma C_{6,8}-H$ |
| | 953 11 | 973 f | $\nu S_1-C_{8b} + \delta C-C_{\text{benz}}$ |
| | 2965 | 2911 F | $\nu_5 C-H(CH_3)$ |
| | 3018 | 2940 F | $\nu_5 C-H(CH_3)$ |
| | 3061 | 2968 F | $\nu_4 C-H(CH_3)$ |
| | 3104 | 3007 f | $\nu C_{5,7}-H - \nu C_{6,8}-H$ |
| | 3113 | 3035 f | $\nu C_{6,8}-H + \nu C_6-H$ |
| | 3122 | 3050 f | $\nu C_{5,6}-H - \nu C_{7,8}-H$ |
| | 3132 | 3071 F | $\nu C_{5,6,7,8}-H$ |
| | 3178 | 3098 F | νC_2-H |

f: faible; m: moyen; F: fort; tF: très fort; tf: très faible

v : vibration d'élongation

δ : vibration de déformation dans le plan

γ : vibration de déformation hors du plan

ϵ : indique une faible contribution de la vibration considérée

thio : thiophène ; benz : cycle phénylique

int: indique le thiophène interne

ext: indique le thiophène externe

Cette première partie de notre étude nous a permis de mettre en évidence une grande cohérence, en terme de nombre de bandes, de nombre d'onde et également d'intensités (en dépit de quelques désaccords observés sur le dérivé 3MeTBT) entre les spectres calculés des monomères et leurs homologues expérimentaux. Dans les deux domaines étudiés, nous avons ainsi pu faire correspondre à chaque bande expérimentale une bande de vibration théorique, simuler correctement sa forme à l'aide d'une fonction mathématique appropriée, en déterminer l'origine vibrationnelle et en donner une description qualitative à l'aide de l'analyse vibrationnelle et par voie de conséquence attribuer les bandes IR dans les spectres expérimentaux des monomères. La forte similitude entre l'allure des spectres IR expérimentaux et celle des spectres de vibration calculés constitue à l'évidence un critère

tangible de validation de notre nouvelle méthodologie pour simuler avec fiabilité les spectres des petits dimères et trimères que nous utiliserons au paragraphe suivant.

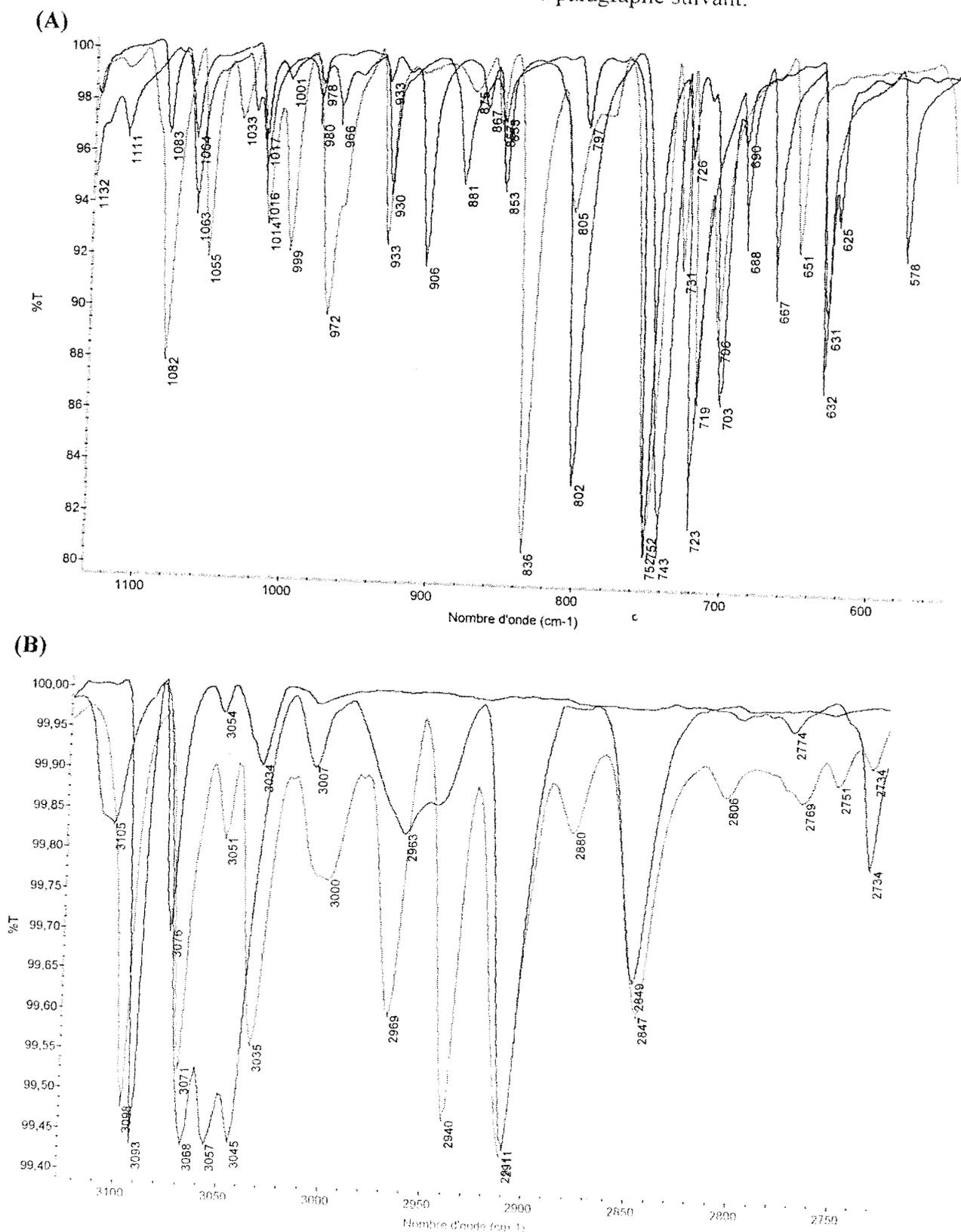


Fig 18 : Spectre IR-TE du 2-MeTBT, du 3-MeTBT et du TBT obtenus dans une pastille de KBr entre 600-1000 cm⁻¹ (A) et 2700-3200 cm⁻¹ (B)

3.3.2. Spectrométrie IR-TF des polymères

Dans cette seconde partie consacrée à l'élucidation de la structure des polymères, notre nouvelle approche nous conduit à calculer les spectres vibrationnels de quelques dimères et trimères, considérés comme les plus probables, afin de les comparer ensuite aux spectres IR expérimentaux des poly(2MeTBT) et poly(3MeTBT). Les dimères et trimères ont été sélectionnés à partir du calcul des énergies d'activation des réactions de couplage entre les radicaux cations, en prenant comme hypothèse que les réactions de couplage ayant les plus basses énergies d'activation conduisent aux dimères préférentiellement formés au cours de l'électropolymérisation. L'oligomère dont le spectre calculé aura le plus proche profil du spectre IR expérimental pourra être considéré comme le candidat majoritairement présent dans le polymère analysé. Les oligomères sélectionnés pour le calcul des spectres théoriques sont ceux dont la présence dans les polymères a été analytiquement démontrée (voir résultats maldi tof) et/ou ceux résultant des couplages les plus probables. Afin d'évaluer ces derniers, la distribution des densités de spin de chaque radical cation a été calculée (Schéma 3). Les valeurs les plus élevées de densité de spin indiquent les sites les plus réactifs susceptibles de conduire entre eux à la formation de liaisons par appariement radicalaire.

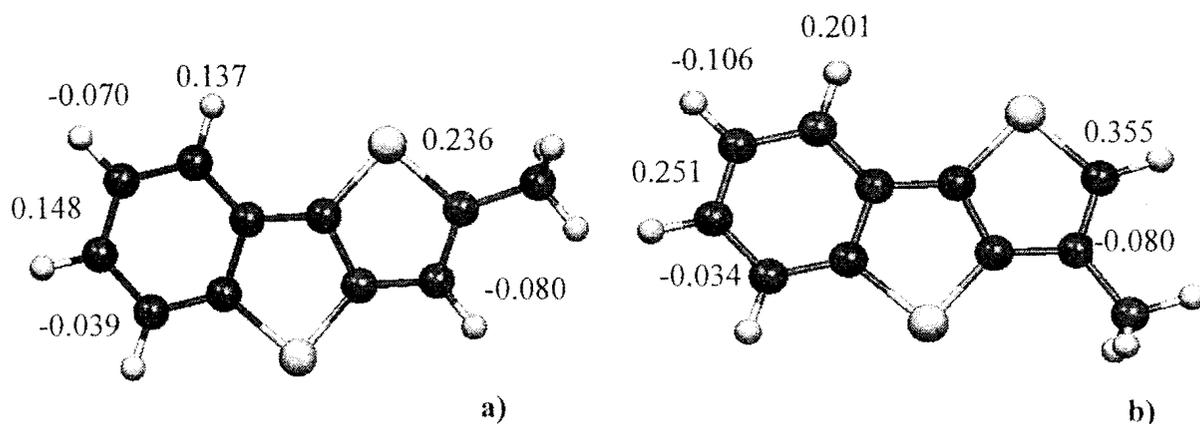


Schéma 3. Distribution des densités de spin atomiques pour les radicaux cations du (a) 2Me-TBT et (b) 3Me-TBT.

Les spectres IR-TF expérimentaux du poly(2MeTBT) et du poly(3MeTBT), accompagnés des spectres calculés des oligomères retenus sur les critères précédemment énoncés sont respectivement présentés dans les Fig.19 et 20. L'examen des spectres

expérimentaux (spectres a, fig 19 et 20) des polymères, comparés à ceux des monomères, fait apparaître un élargissement des bandes I.R, accompagné d'une diminution relativement importante d'intensité. L'élargissement de bande est susceptible de provenir de la contribution, dans le film analysé, de plusieurs types d'oligomères, tandis que la diminution d'intensité s'explique par une perte de sensibilité inhérente au dispositif instrumental utilisé

3.3.2.1. Poly(2MeTBT)

Le spectre expérimental du poly(2MeTBT) (spectre a, fig 19) présente trois bandes larges centrées à 725, 760 et 820 cm^{-1} , ainsi qu'une bande de plus faible intensité à 930 cm^{-1} (Fig.19). Les spectres calculés (b-g) correspondent aux oligomères résultant des couplages entre sites de plus forte densité de spin. Le schéma 2 montre que les réactions de couplage par radical-cation peuvent s'effectuer de façon préférentielle entre les sites C6 (0,148), entre les sites C8 (0,137) et par voie de conséquence également entre C6 et C8. Précisons qu'en raison de la très faible réactivité du site β du thiophène (-0,08), nous n'avons considéré pour les calculs que les dimères et trimères obtenus par couplage sur le cycle phénylique. Nous avons donc calculé les spectres des dimères 6-6' ; 8-8' et 6-8' (courbes b, c et d, respectivement), ainsi que ceux des trimères 6,6',8',6'' ; 6,6',8',8'' et 6,8',8,6'' (courbes e, f et g, respectivement). La Fig.19 montre que le meilleur accord avec le spectre du poly(2MeTBT) (spectre a) en terme de nombre de bandes et de profil spectral est obtenu, par ordre décroissant, avec les spectres calculés du dimère 6-6' (spectre b) et du trimère 6,6',8',6'' (spectre e).

Le spectre calculé du dimère 6-6' étant celui qui coïncide le plus au spectre expérimental (avec cinq bandes larges à 719, 791, 843, 860 et 953 cm^{-1}), nous avons donc procédé à l'assignation des différents bandes du polymère sur la base des assignations du dimère 6-6' (Tableau 4). Il convient à ce sujet de rappeler que les bandes figurant dans les spectres calculés résultent par construction (voir partie expérimentale) de plusieurs vibrations théoriques. Comme on peut le constater sur la figure 19, la présence du dimère 6-6' n'exclue pas pour autant celle d'autres oligomères, en particulier le trimère 6,6',8',6'', dont le spectre théorique (spectre e) reste relativement proche du spectre expérimental. Ceci confirme les résultats obtenus par analyses MALDI-TOF, montrant que le polymère est constitué de plusieurs espèces.

Le schéma 4 présente la structure « en étoile » du trimère 6,6',8',6''.

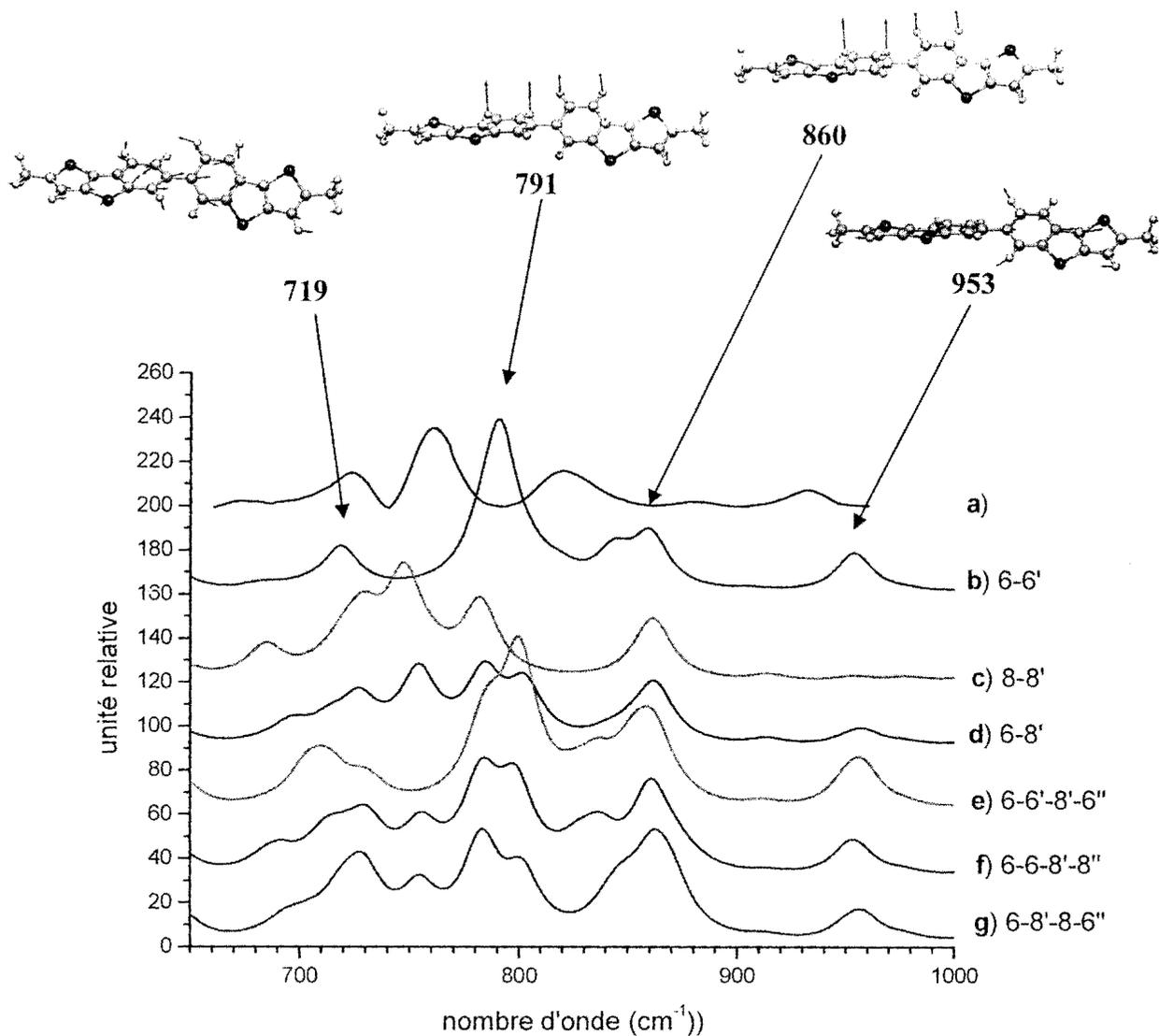


Figure 19. Comparaison entre (a) le spectre IR expérimental du poly(2-Me-BTT) et le spectre calculé (B3LYP/6-31G*) du (b) dimère 6-6' (c) dimère 8-8' (d) dimère 6-8' (e) trimère 6-6'-8'-6'' (f) trimère 6-6'-8'-8'' (g) trimère 6-8'-8'-6''

Tableau 4 : Bandes IR (cm⁻¹) expérimental du poly(2MeTBT), bandes calculées du dimère 6-6' et attributions correspondantes.

| Bandes expérimentales ν_{exp} (cm ⁻¹) | Bandes calculées ν_{calc} (cm ⁻¹) / int | Attributions |
|--|--|---|
| 725 | 719 | $\delta\text{C-C}_{\text{benz}} + \nu \text{C-S int}$ |
| 760 | 783 | $\gamma\text{C}_3\text{-H}$ (C_β très faible) |
| - | 791 | $\gamma\text{C}_{7,8}\text{-H}$ |
| 820 | 843 | $\gamma\text{C}_5\text{-H} + \gamma\text{C}_5\text{-H}$ |
| - | 860 | $\gamma\text{C}_5\text{-H} + \gamma\text{C}_5\text{-H}$ |
| 930 | 953 | $\delta\text{C-C}_{\text{benz}} + \nu \text{C-S ext}$ |

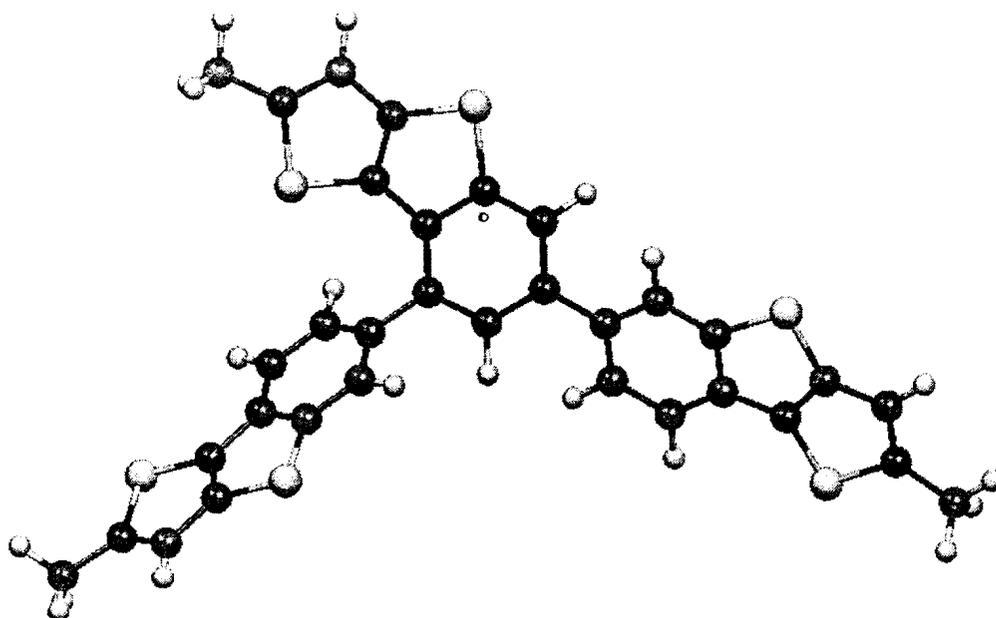


Schéma 4 : Structure optimisée du trimère 6-6'-8'-6''

3.3.2.2. Poly(3MeTBT)

Le spectre expérimental du poly(3MeTBT) présente quatre bandes à 724, 759, 833 (avec un épaulement à 820 cm^{-1}) et 956 cm^{-1} (Fig 20, courbe a). La distribution de densité de spin (schéma 2) montre que les réactions de couplage sont susceptibles de s'effectuer préférentiellement entre les atomes C2 (0,355), les atomes C6 (0, 251), les atomes C8 (0,201) et bien entendu aussi entre chacun d'eux. Nous avons ainsi calculé les spectres des dimères 6-6', 2-8', 2-6', 2-2', 2-5', 2-7' (courbes b, d, e, g, h, et I, respectivement) et ceux des trimères 2-6'-6-2'' et 2-2'-6-2'' (courbes c et f respectivement). La figure 20 montre que le spectre calculé du dimère 6-6' (spectre b) est celui qui donne le meilleur accord avec le spectre expérimental du poly(3MeTBT), avec cinq bandes à 727, 764, 830 (avec un épaulement vers 820 cm^{-1}), 890 et 980 cm^{-1} . Comme on peut également l'observer, le relatif accord du spectre calculé du trimère 2-6'-6-2'' (spectre c) avec le spectre expérimental montre que la présence de cet oligomère dans le poly(3MeTBT) est également possible. Ce résultat est confirmé par les analyses MALDI-TOF qui montrent que le polymère est constitué en partie de ces deux oligomères. Le spectre calculé du dimère 6-6' étant celui qui coïncide le plus au spectre expérimental, nous avons procédé à l'attribution des différentes bandes du polymère sur la base des assignations du dimère 6-6' (Tableau.5). Tout comme le polymère précédent, nous produisons la structure optimisée « tête à queue » du trimère 2-6'-6-2'' (Schéma.5).

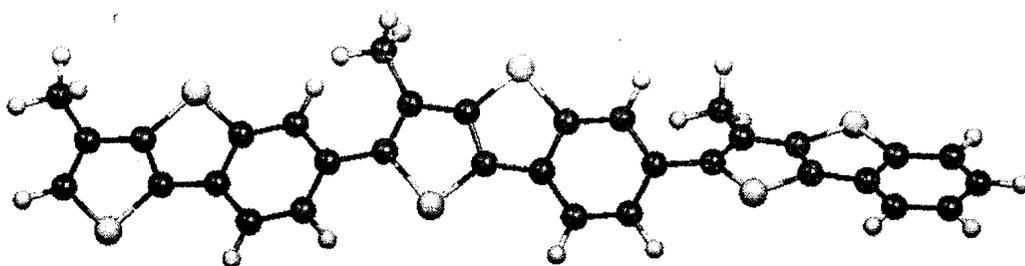


Schéma 5 : Structure optimisée du trimère 2-6'-6-2'' du 3MeTBT

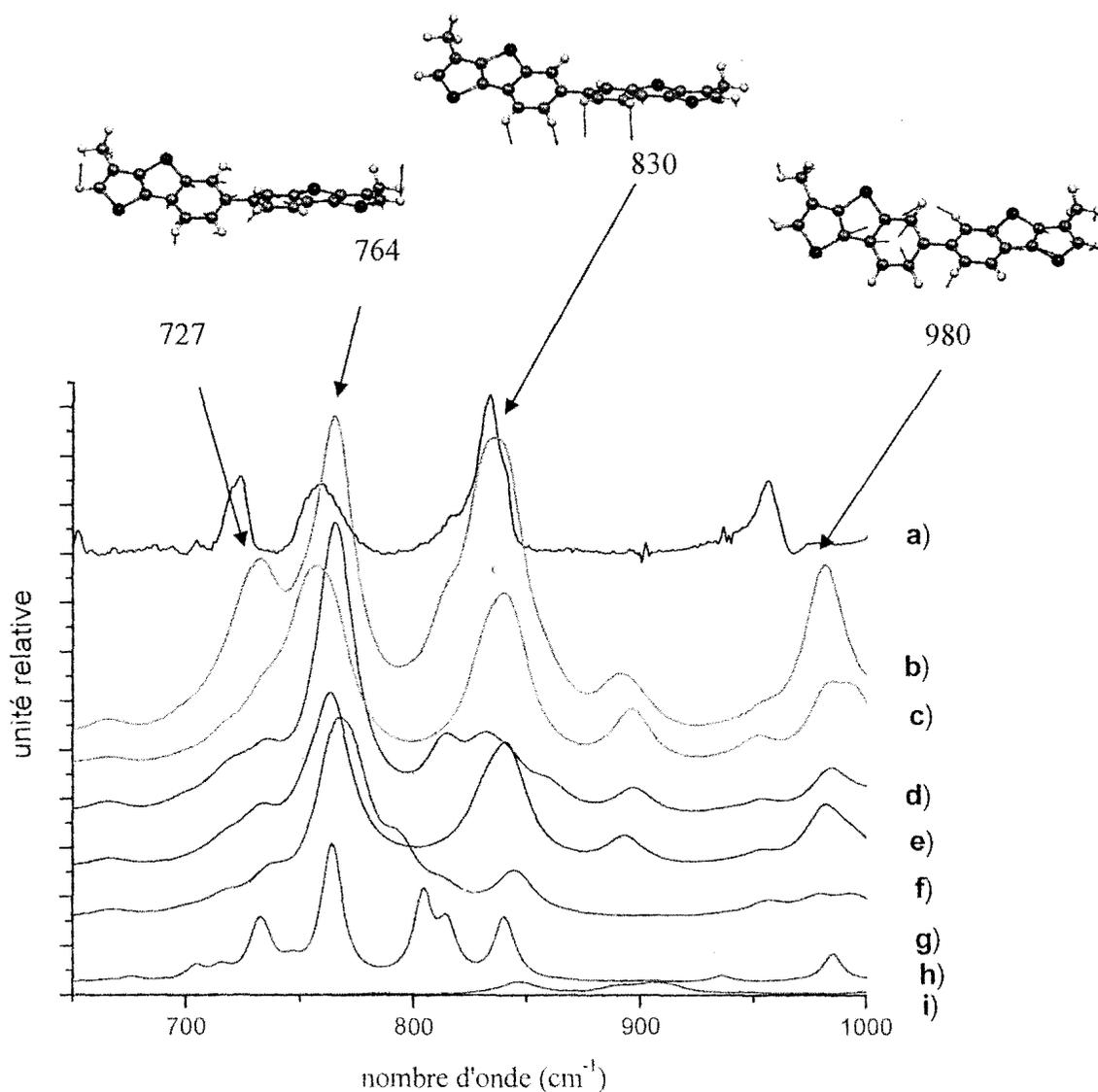


Figure 20. Comparaison entre les spectres IR (a) expérimental du poly(3-Me-BTT) et calculés (B3LYP/6-31G*) du b) dimère 6-6' c) trimère 2-6'-6-2'' d) dimère 2-8' e) dimère 2-6' f) trimère 2-2'-6-2'' g) dimère 2-2' h) dimère 2-5 i) dimère 2-7' oligomers.

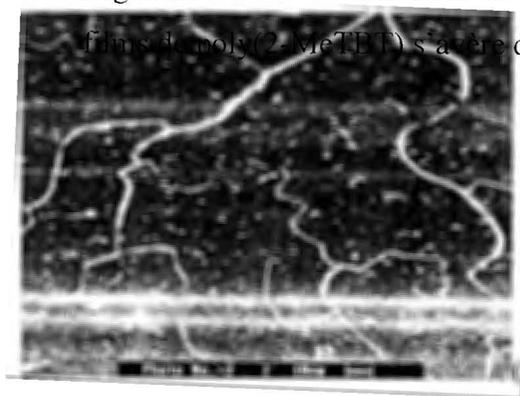
Tableau 5 : Bandes IR (cm^{-1}) expérimental du poly(3MeTBT), bandes calculées du dimère 6-6' et attributions correspondantes.

| Bandes expérimentales ν_{exp} (cm^{-1}) | Bandes calculées ν_{calc} (cm^{-1}) / int | Attributions |
|--|--|--|
| 724 | 727 | $\gamma\text{C}_2\text{-H}$ (C_α) |
| 759 | 764 | $\gamma\text{C}_2\text{-H} + \delta\text{C-C}_{\text{benz}}$ |
| 820 | 830 | $\gamma\text{C}_{7,8}\text{-H}$ |
| 833 | 841 | $\nu\text{C}_2\text{-S} - \nu\text{C}_2\text{-S}$ $\nu\text{C}_2\text{-S} + \nu\text{C}_2\text{-S}$ |
| - | 890 | $\gamma\text{C}_5\text{-H} + \gamma\text{C}_5\text{-H}$ |
| 956 | 980 | $\delta\text{C-C}_{\text{benz}} + \nu\text{C-S ext}$ |

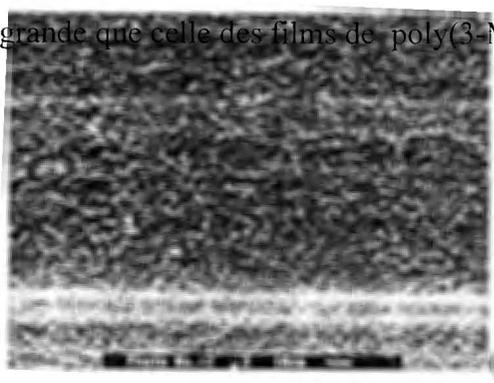
3.4 Etudes de la morphologie et de l'épaisseur des films

La morphologie et l'épaisseur des films de polymère ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Tous les films de poly (2-MeTBT) et de poly (3-MeTBT) analysés par MEB ont été électrosynthétisés par voltammétrie cyclique en solution d'acétonitrile LiClO_4 0,1 M. Les clichés obtenus montrent que les films de poly (2-MeTBT) sont compacts et présentent une surface relativement homogène, avec un relief assez fin et régulier. Par contre, les films de poly (3-MeTBT) présentent une morphologie plus rugueuse et plutôt hétérogène, avec des agrégats de forme et de taille variées.

Une croissance progressive de l'épaisseur du film a été observée avec lorsque l'on augmente le nombre de cycles lors de l'électropolymérisation en voltammétrie cyclique. Ainsi, les épaisseurs des films croissent d'environ $1\ \mu\text{m}$ à $4\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$ à $6\ \mu\text{m}$, respectivement, pour le poly(2-MeTBT) et le poly(3-MeTBT) lorsque le nombre de cycle augmente de 5 à 30. Pour un même nombre de cycles voltamétriques, l'épaisseur des films de poly(2-MeTBT) s'avère donc plus grande que celle des films de poly(3-MeTBT)



A)



B)

Fig.21. Clichés MEB de films de (A) : poly(2-MeTBT) et (B) : poly(3-MeTBT).

4. Propriétés optiques

Les propriétés spectrales d'absorption UV-visible et de fluorescence du 2-MeTBT et du 3-MeTBT ont été étudiées à température ambiante dans plusieurs solvants de polarités différentes (acétonitrile, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, éthanol). Les spectres des polymères correspondants, préparés par VC, ont été étudiés à température ambiante dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Tableau 6). Les spectres d'absorption UV - visible et de fluorescence de films minces de poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT) ont été aussi enregistrés à l'état solide, sur des plaques d'ITO.

4.1 Spectres d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV - visible du 2-MeTBT ($1,5 \times 10^{-5}$ M) se caractérisent par la présence de deux bandes principales bien résolues avec des longueurs d'onde maximums dans les régions 268-274 nm et 291-294 nm, ainsi qu'un épaulement (ou pic secondaire) apparaissant vers 302-306 nm dans les divers solvants étudiés (Tableau 6 et Fig.22-24). Pour les spectres du 3-MeTBT, on observe des maximums vers 269-270nm et 289-292nm, ainsi qu'un épaulement vers 303-304nm et un pic secondaire vers 314-315nm. Pour les deux monomères, les deux bandes de plus courte longueur d'onde, possèdent les plus fortes valeurs de coefficient d'absorption molaire ($\log \epsilon = 4,72-4,66$ pour le 2-MeTBT et $\log \epsilon = 4,83-4,77$ pour le 3-MeTBT). Les deux bandes de plus courte longueur d'onde sont attribuées respectivement aux transitions aromatiques $\pi \rightarrow \pi^* {}^1B$ ($\lambda = 268-274$ nm pour le 2-MeTBT et 269-270nm pour le 3MeTBT) et ${}^1L_a/{}^1L_b$ ($\lambda = 291-294$ nm pour le 2-MeTBT et 289-292nm pour le 3-MeTBT). Les épaulements, localisés aux plus grandes longueurs d'onde et de plus faibles valeurs de ϵ ($\log \epsilon = 4,42-4,68$ pour le 2-MeTBT et $\log \epsilon = 4,28-4,22$ pour le 3-MeTBT) correspondent à l'existence de bandes n, π^* , appartenant aux cycles thiophéniques et partiellement recouvertes par les bandes π, π^* . Une interprétation similaire a été donnée dans le cas d'autres dérivés benzothiénothiophéniques [1,2,4]. De plus, il convient de constater que l'effet solvatochromique sur les spectres d'absorption est pratiquement négligeable, la variation des longueurs d'onde des maximums correspondants étant inférieur à 5 nm pour les quatre solvants étudiés (DMSO, DMF, acétonitrile et éthanol.) (Fig.24).

Etant donné l'absence d'effet notable de solvant sur les spectres d'absorption, nous avons choisi de n'enregistrer les spectres des polymères correspondants ($5 \cdot 10^{-6}$ u.r.l⁻¹) que dans le DMSO. Il apparaît dans ces spectres des pics larges situés vers 274 et 294 nm pour le poly(2-MeTBT) et vers 271 et 293 nm pour le poly(3-MeTBT), lesquels possèdent de fortes valeurs des coefficients d'absorption molaire, ainsi que des épaulements vers 302-306nm et 345-348nm respectivement (Fig. 22 et 23). Les deux bandes de plus courte longueur d'onde sont situées pratiquement à des valeurs de λ identiques à celles des monomères correspondants et sont donc attribuées aux mêmes transitions aromatiques π, π^* que dans les monomères. Les épaulements localisés vers 302-306nm correspondent probablement, comme dans les monomères, à des transition n, π^* appartenant aux cycles thiophéniques partiellement recouvertes par des bandes π, π^* . Les larges épaulements supplémentaires apparaissant à plus grande longueur d'onde vers 345 nm dans le cas du poly(2-MeTBT) et vers 348nm dans le cas du poly(3-MeTBT) résultent probablement de l'existence d'oligomères de différentes tailles, dans lesquels il se produit une délocalisation importante du système électronique π en raison d'un nombre accru de segments conjugués.

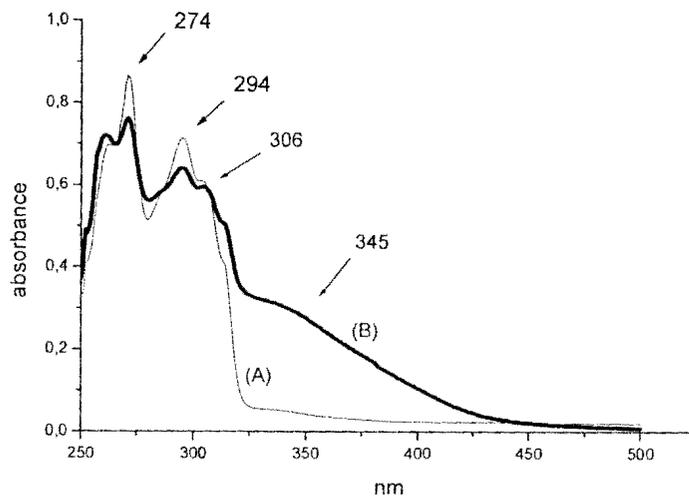


Fig.22 : Spectres d'absorption UV - visible du 2-MeTBT (A) et du poly (2-MeTBT) (B) $1,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le DMSO.

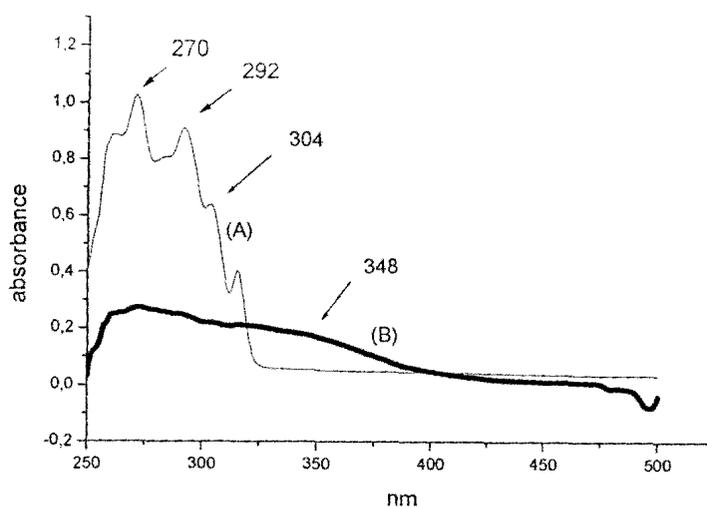


Fig.23 : Spectres d'absorption UV - visible (A) du 3-MeTBT et (B) du poly (3-MeTBT) $1,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le DMSO.

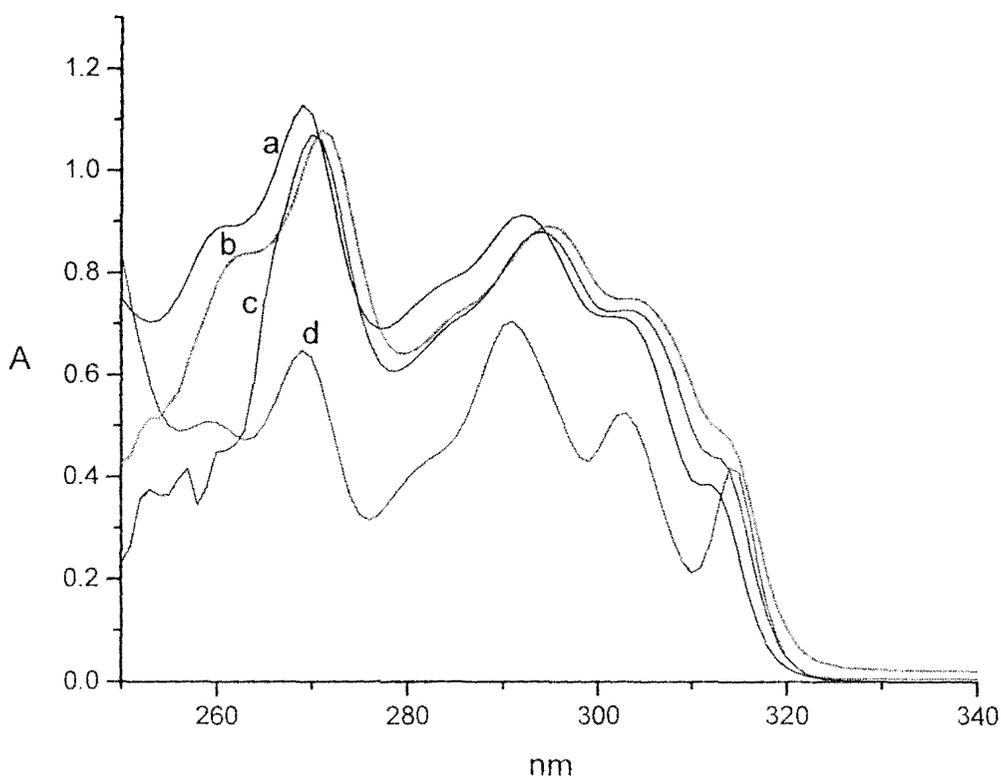


Fig.24 : Spectres d'absorption UV - visible 2-MeTBT dans divers solvants
(a) acétonitrile; (b) DMSO; (c) DMF; (d) éthanol.

4.2 Propriétés spectrales de fluorescence

Nous avons enregistré les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du 2-MeTBT, du 3-MeTBT, du poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT) à température ambiante, dans plusieurs solvants de polarités variées pour les monomères et dans le DMSO pour les polymères (Tableau 4 et Fig. 25 - 27).

Les spectres d'excitation des monomères sont pratiquement homothétiques par rapport aux spectres d'absorption correspondants dans tous les solvants étudiés, ce qui indique que les espèces fluorescentes sont les mêmes que celles qui absorbent. Dans le cas du 2-MeTBT, le spectre d'excitation est caractérisé par un pic principal dans la région 294-316 nm et un pic moins intense vers 274-286 nm, tandis que, pour le 3-MeTBT, le spectre d'excitation comprend des pics vers 272, 280 et 300 nm. Une faible variation de la position des spectres d'excitation se produit avec la polarité du solvant. Les spectres d'émission des deux monomères possèdent un seul maximum situé entre 330 et 334 pour le 2-MeTBT et vers 333-335 nm dans le cas du 3-MeTBT, avec un pic secondaire à 323 nm dans le DMSO pour ce dernier composé. Il convient de souligner que, pour les deux monomères, un spectre d'émission identique est obtenu quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée. Cette absence de variation du spectre d'émission avec la longueur d'onde d'excitation suggère qu'il n'existe qu'une seule espèce fluorescente pour les deux composés (Fig. 26). En ce qui concerne les spectres d'émission, on ne note pas d'effet solvatochromique significatif.

Compte tenu de l'absence d'effet de solvant notable, nous n'avons enregistré les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT) que dans le DMSO (Tableau 6 et Fig. 25 - 27). Les spectres d'excitation présentent des maximums de longueurs d'ondes voisines des spectres d'absorption correspondants. Les spectres d'émission possèdent un seul maximum situé vers 378 nm pour le poly(2-MeTBT) et vers 380 nm pour le poly(3-MeTBT). Il s'avère donc que ces spectres sont considérablement déplacés vers le rouge par rapport à ceux des monomères correspondants ($\Delta\lambda_{ex} = 12-20$ nm en excitation et $\Delta\lambda_{em} = 44-45$ nm en émission). Ces forts déplacements bathochromes impliquent une délocalisation électronique importante dans l'état excité singulet des polymères et un abaissement de leur niveau énergétique par rapport à ceux des monomères, comme cela a déjà été observé dans le cas d'autres dérivés condensés du polythiophène [2,4]. Il convient de souligner que, pour les deux polymères, un spectre d'émission identique est

obtenu quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée. Cette absence de variation du spectre d'émission avec la longueur d'onde d'excitation nous conduit à conclure qu'il n'existe qu'une seule espèce fluorescente en solution aussi bien dans le cas du poly (2-MeTBT) que dans celui du poly (3-MeTBT) (Fig.27).

En vue d'envisager la faisabilité de l'utilisation de ces polymères comme matériaux luminescents à l'état solide, nous avons étudié les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de films minces de poly (2-MeTBT) et de poly (3-MeTBT) déposés par voie électrochimique sur plaques d'ITO par voltammétrie cyclique (3 cycles). Les spectres d'émission des deux polymères sur ITO sont légèrement déplacés vers le rouge par rapport aux spectres correspondants enregistrés dans le DMSO ($\Delta\lambda_{em} = 6-8nm$) et comprennent deux pics supplémentaires à des longueurs d'onde beaucoup plus élevées. Ainsi, le spectre d'émission du poly (2-MeTBT) possède dans l'état solide un très faible épaulement vers 390 nm et deux pics principaux à 458 et 482 nm, tandis que celui du poly (3-MeTBT) présente un pic principal à 386 nm et deux pics secondaires vers 460 et 485 nm.

Ces différences notables des spectres d'émission de fluorescence à l'état solide et en solution suggèrent que les deux polymères possèderaient une structure plus plane et plus conjuguée et pourraient former éventuellement des excimères à l'état solide. Dans le cas du poly (2-MeTBT), il convient de souligner la disparition quasi-totale à l'état solide du pic d'émission situé à 378 nm en solution, et l'apparition de deux nouvelles bandes de fortes intensités, fortement déplacées ($\Delta\lambda_{em} = 80$ à 104 nm) par rapport au pic d'émission en solution. Ces nouvelles bandes sont attribuées à la formation d'excimères entre des oligomères du poly (2-MeTBT) qui pourraient établir entre eux plus facilement sur couches minces des liaisons de faible énergie, ce qui conduirait à des structures « sandwich » de type excimère.

Dans le cas du poly (3-MeTBT), le faible déplacement vers le rouge ($\Delta\lambda_{em} = 6$ nm) du pic principal d'émission à l'état solide par rapport à la solution résulte probablement d'une configuration mieux ordonnée, plus plane et plus conjuguée des oligomères à l'état solide. De même, la présence de deux nouvelles bandes d'émission fortement déplacées vers le rouge ($\Delta\lambda_{em} = 80-105$ nm) dans l'état solide par rapport au principal pic d'émission en solution suggère aussi la formation d'excimères.

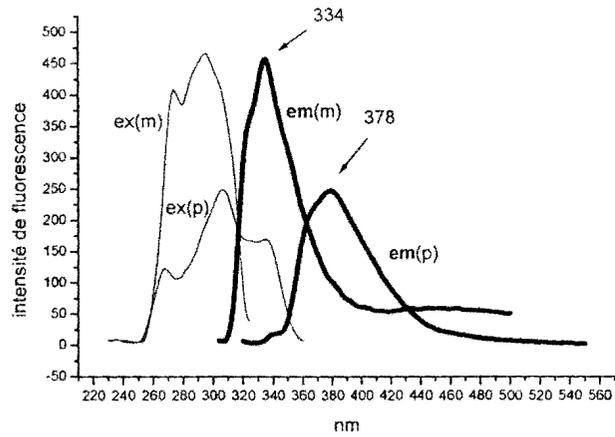


Fig.25 : Spectre d'excitation et d'émission du 2-MeTBT [courbes marquées ex(m) et em(m)] et du poly (2-MeBTT) [courbes marquées ex(p) et em(p)] dans le DMSO.

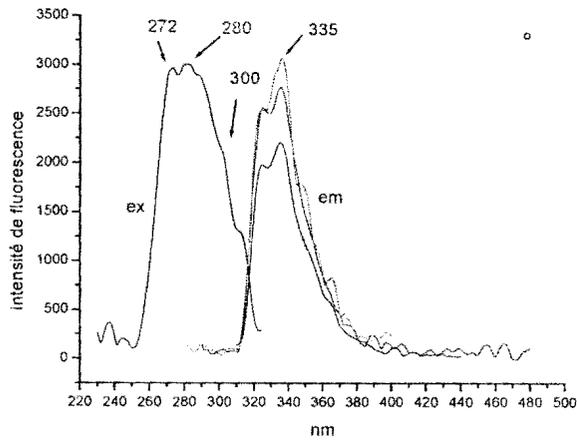


Fig.26 : Spectres d'excitation et d'émission du 3-MeTBT dans le DMSO [courbes marquées ex et em] . Les spectres d'émission ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation.

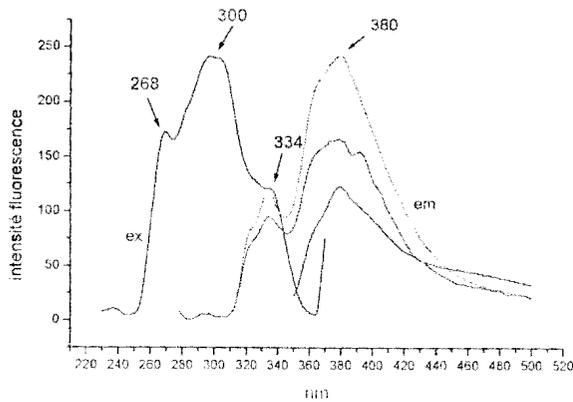


Fig.27 : Spectres d'excitation et d'émission du poly (3-MeTBT) [courbes marquées ex et em] dans le DMSO. . Les spectres d'émission ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation.

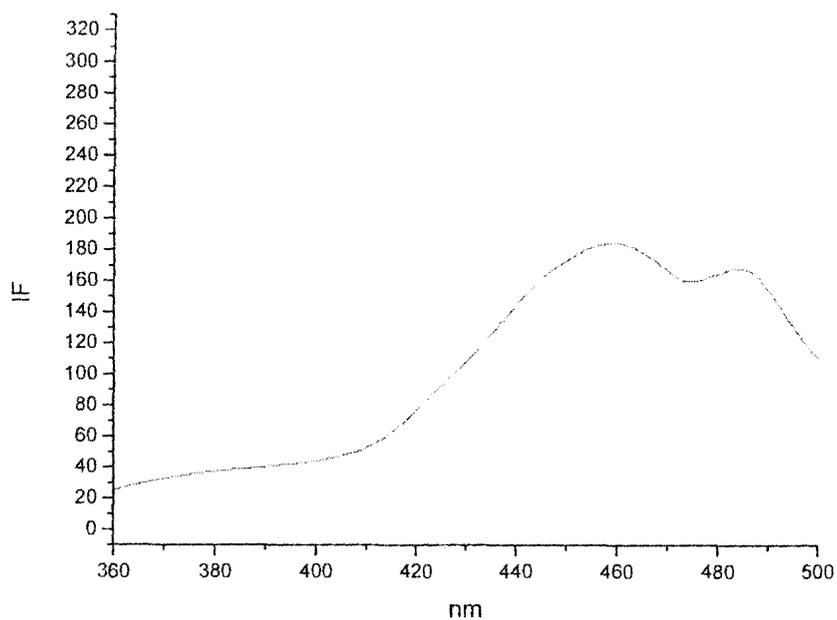


Fig.28: Spectre d'émission du poly(2MeTBT) à l'état solide sur plaque d'ITO

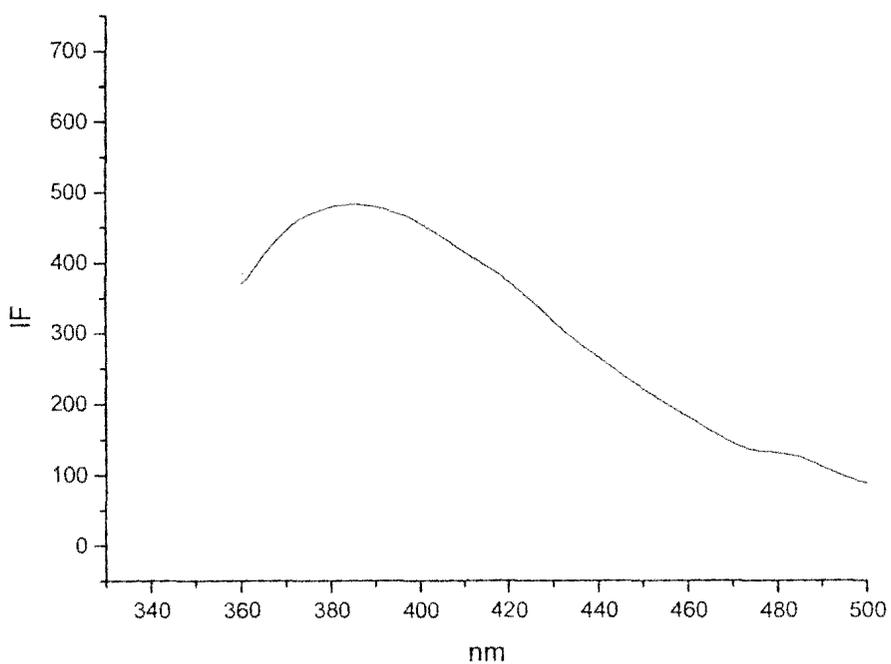


Fig.29: Spectre d'émission du poly(3MeTBT) à l'état solide sur plaque d'ITO

Tableau 6. Propriétés spectrales d'absorption électronique et d'excitation et d'émission de fluorescence du 2-MeTBT^a, du 3-MeTBT^a, du poly(2-MeTBT)^a et du poly(3-MeTBT)^a

| | Solvant ^b | λ_A , nm, (log ϵ) ^c | λ_{ex} (nm) ^d | λ_{em} (nm) ^d |
|---------------|----------------------|---|--------------------------------------|----------------------------------|
| 2-MeTBT | EiOH | <u>245</u> , (4,84) 270(4,63), 291(4,66), 302(4,53), 314(4,42) | 282, <u>300</u> , 313 | 322, <u>332</u> |
| | DMF | 270, 293(4,76), 304 (4,68) | 286, 306 | <u>332</u> |
| | CH ₃ CN | 242 (4,74), <u>268</u> , 292 (4,77) | 256, 279, <u>316</u> | <u>330</u> |
| | DMSO | 262 (4,65), <u>274</u> (4,72), 294 (4,66), 306 (4,60), 312 (4,42) _{ep} | 274, <u>294</u> | <u>334</u> |
| Poly(2-MeTBT) | DMSO | 260 (4,68), <u>274</u> (4,70), 294 (4,63), 307 (4,59), 314 (4,52), 345 (4,28) | 268, <u>306</u> , 336 | <u>378</u> |
| | ITO | - | - | 386, 458, <u>482</u> |
| 3-MeTBT | EiOH | <u>245</u> , (4,85) 270 (4,80), 291 (4,81), 303 (4,66), 315 (4,56) | <u>239</u> , 258 285, 304 313, | <u>334</u> |
| | DMF | <u>270</u> (4,51), 290 (4,45), 303 (4,28), 315 (4,07) | 282 <u>308</u> | <u>334</u> |
| | CH ₃ CN | <u>245</u> (4,63), 269 (4,61), 289 (4,55), 303 (4,34), 314 (4,12) | <u>259</u> , 277, 311 | <u>333</u> |
| | DMSO | 261 (4,76), <u>270</u> (4,83), 292 (4,77), 304 (4,62), 314 (4,43) | 272, <u>280</u> , 300 | 323, <u>335</u> |
| Poly(3-MeTBT) | DMSO | 258 (4,22), 271 (4,28), 293 (4,22), 314 (4,16), 348 (4,07) | 268, <u>300</u> , 334, 382 | 334 _{ep} , <u>380</u> |
| | ITO | - | - | <u>386</u> , 460, 485 |

^a Les concentrations des monomères et des polymères sont respectivement de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M et de $5 \cdot 10^{-6}$ ur l⁻¹ pour l'absorption électronique, et de $7,5 \cdot 10^{-6}$ M et $1,5 \cdot 10^{-6}$ ur l⁻¹ pour les spectres de fluorescence.

^b Les solvants sont donnés dans l'ordre croissant des constantes diélectriques.

^c Longueurs d'onde d'absorption (λ_A). Les valeurs soulignées correspondent aux maximums des spectres respectifs. Les logarithmes des coefficients d'absorption molaire ϵ sont exprimés en M⁻¹ cm⁻¹ ou en (ur)⁻¹ l cm⁻¹. Précision des longueurs d'onde : ± 1 nm.

^d Longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) de fluorescence. Les valeurs soulignées correspondent aux maximums des spectres respectifs. Précision des longueurs d'onde : ± 1 nm.

Nous avons aussi mesuré les rendements quantiques relatifs de fluorescence (Φ_F) du (2-MeTBT), du (3-MeTBT) et des polymères correspondants. Nous avons utilisé comme composé de référence le tryptophane. Les valeurs de (Φ_F) sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 7: Rendement quantique relatif de fluorescence (Φ_F) du 2MeTBT, du 3MeTBT et des polymères correspondants

| Composé | Absorbance | Surface relatives du spectre d'émission | (Φ_F) |
|---------------|------------|---|--------------|
| Tryptophane | 0.083 | 21280 | 0.13 |
| 2-MeTBT | 0.052 | 12002 | 0.11 |
| 3-MeTBT | 0.042 | 14874 | 0.17 |
| Poly(2-MeTBT) | 0.028 | 14221 | 0.25 |
| Poly(3-MeTBT) | 0.032 | 18283 | 0.28 |

Notons que le 2-MeTBT et le 3-MeTBT présentent une fluorescence relativement élevée avec des rendements quantiques de 0,11 et 0,17 respectivement. Toutefois, les polymères correspondants sont encore plus fortement fluorescents avec des valeurs de Φ_F de 0,25 et 0,28 respectivement. Les valeurs des rendements quantiques sont donc exaltées en passant du monomère au polymère. Cette exaltation est probablement due à l'augmentation de la délocalisation du système électronique résultant de la formation d'oligomères conjuguées à courte chaîne

5. Etude de l'électropolymérisation du 2MeTBT et du 3MeTBT en milieu micellaire

5.1. Optimisation et choix du milieu micellaire

Nous avons procédé à l'optimisation du milieu micellaire nécessaire pour électropolymériser le 2-MeTBT et le 3-MeTBT. Nous avons tout d'abord essayé d'effectuer l'électropolymérisation dans un milieu micellaire classique constitué d'un mélange eau / butanol (90 : 10 v/v) contenant SDS 0,1M + LiClO₄ 0,1M + une concentration en monomère de 10⁻² M, mais nous n'avons pas observé de formation de film sur l'électrode dans ces conditions. De plus les pics d'oxydation observés lors des tentatives d'électropolymérisation ne subissent pas de déplacements notables de potentiel par rapport aux pics obtenus en milieu acétonitrile.

Compte tenu du caractère hydrophobe des deux monomères et afin d'augmenter leur solubilité nous avons sélectionné un milieu micellaire de plus faible teneur en eau et nous avons remplacé le butanol par le méthanol. Nous avons donc étudié la solubilité des deux monomères, en faisant varier les proportions en eau/méthanol de la solution micellaire entre 0% et 100% de méthanol. Finalement, le milieu micellaire retenu est constitué d'un mélange eau/méthanol 9/91 v/v , contenant HClO₄ 0,39 M + SDS 0,1 M. Notons qu'un milieu micellaire analogue a été récemment utilisé par Sadki et Chevrot pour l'électropolymérisation du 3,4- éthylènedioxythiophène (EDOT) et du N-éthylcarbazole [14].

Ainsi, le mélange contenant 9/91 v/v eau/méthanol a été choisie du fait de la plus grande solubilité des monomères ainsi que de leur plus grande facilité d'électropolymérisation dans ce milieu. En effet, dans ce milieu à base de SDS, les micelles abaissent le potentiel d'oxydation du monomère et accélèrent l'électropolymérisation [15].

5.2. Oxydation des monomères

L'oxydation électrochimique des monomères effectuée dans le milieu micellaire sélectionné précédemment contenant 10⁻³M de monomère. Les voltammogrammes ont été enregistrés à des potentiels compris entre - 0,3 et 1,25 V/ECS, avec des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s.

Dans le cas du 2-MeTBT les voltammogrammes présentent deux pics d'oxydation vers 0.82 et 1.20V/ECS ce qui correspond à un abaissement significatif des potentiels d'oxydation d'environ 400mV/ECS par rapport au milieu organique. Le très faible pic de réduction obtenu montre qu'il s'agit d'une oxydation quasi-irréversible. Comme en milieu organique l'intensité des pics d'oxydation augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui montre que le processus électrochimique du 2-MeTBT est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives à la surface de l'électrode de Pt (Fig. 30).

De même, pour le 3-MeTBT, les pics d'oxydation sont situés vers 0,85 et 1,05 V/ECS. L'abaissement de E_{ox} par rapport au milieu acétonitrile est d'environ 500mV. Ces deux pics sont attribués à l'adsorption des espèces oxydées du 3-MeTBT sur l'électrode de platine. De manière similaire au cas du 2-MeTBT, on observe une augmentation linéaire de l'intensité des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig. 31).

5.3 Electropolymérisation

Dans le cas du 2-MeTBT, l'électropolymérisation est effectuée dans le milieu micellaire optimisé contenant 10^{-2} M de monomère. Les voltammogrammes cycliques ont été obtenus pour des potentiels compris entre -0,3 et 1,25V/ECS. Le premier cycle fait apparaître deux pics distincts à 0,82 et 1,05 V/ECS. Au cours des cycles suivants on observe la quasi-disparition du pic à 0,82 V/ECS, réduit à un épaulement et une diminution progressive d'intensité du pic situé vers 1,05 V/ECS. Parallèlement à cette diminution d'intensité des pics des voltammogrammes, on remarque la formation d'un film bleu, plus mince qu'en milieu organique, adhérant à la surface de l'électrode de Pt. Cette forte diminution d'intensité des pics anodiques avec le nombre de cycles suggère un phénomène de passivation du film de poly(2-MeTBT) formé sur l'électrode au cours de l'électropolymérisation (Fig.32).

L'électropolymérisation du 3-MeTBT $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu micellaire donne un film verdâtre épais sur l'électrode de platine. Le comportement électrochimique observé au cours de l'électropolymérisation du 3-MeTBT est très différent. En effet, les voltammogrammes obtenus présentent deux pics à 0.55 V/ECS et vers 1 V/ECS. Le pic à 0.55 V/ECS, qui est probablement dû à l'oxydation du monomère, croît progressivement avec le nombre de cycles. L'augmentation de l'intensité du pic anodique à 0,55 V/ECS avec le nombre de cycles au cours de l'électropolymérisation du 3-MeTBT en milieu micellaire

indique la formation d'un film polymère électroactif. Ce résultat diffère nettement du comportement observé dans l'acétonitrile dans lequel un film passivant est obtenu, ce qui montre le grand intérêt de l'utilisation d'un milieu micellaire pour obtenir des films de poly(3-MeTBT) électroactifs.

Par ailleurs, la valeur du potentiel d'oxydation est inférieure de 800mV dans ce milieu micellaire par rapport à l'acétonitrile. Cette importante diminution de potentiel en milieu micellaire est en accord avec l'effet de micelle à base de SDS déjà observé dans l'électropolymérisation pour d'autres dérivés thiophéniques [15].

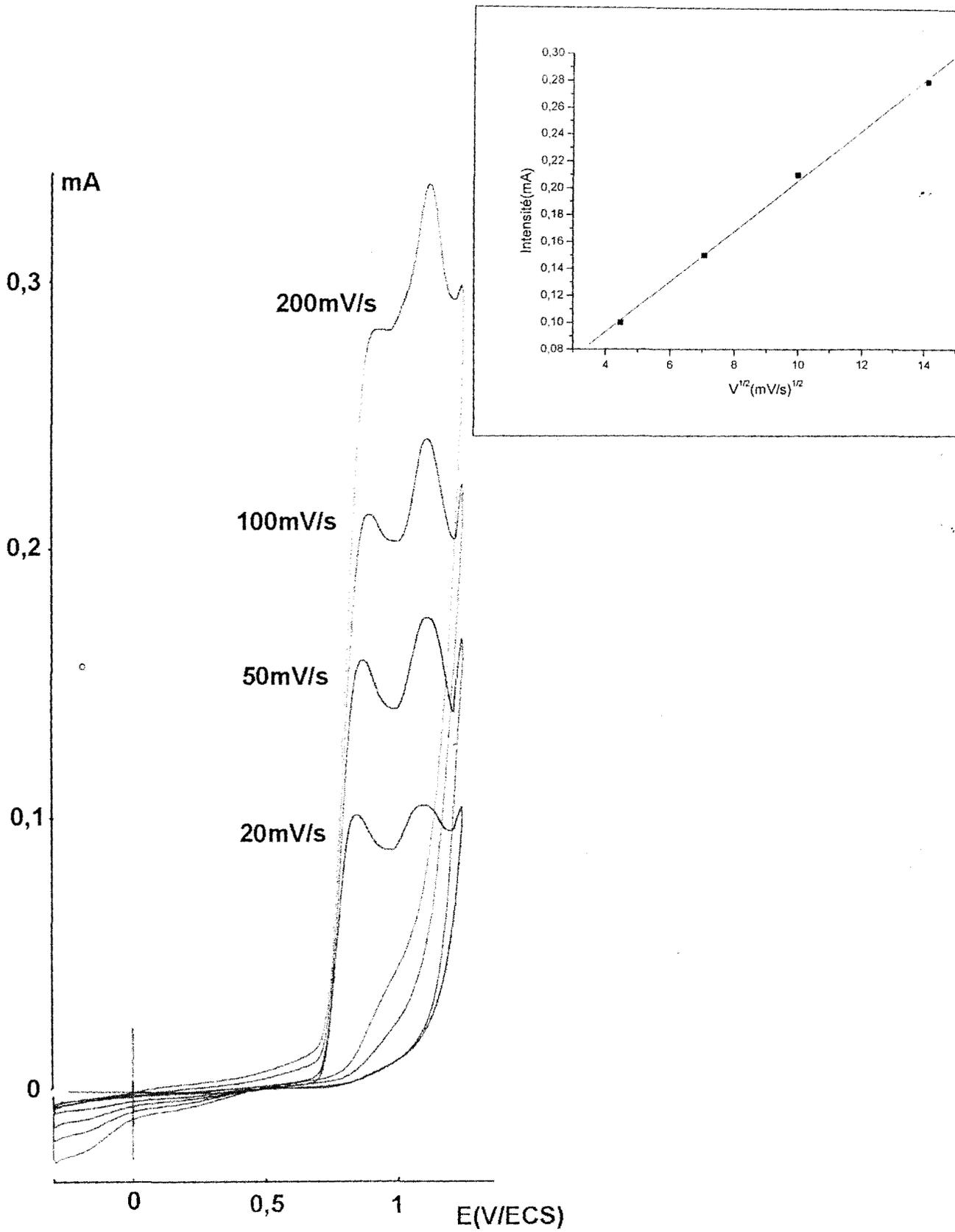


Fig.30 : Voltammogramme d'oxydation du 2-MeTBT 10^{-3} M en milieu micellaire (SDS 0.1M dans le mélange méthanol/eau 91/9 v/v).

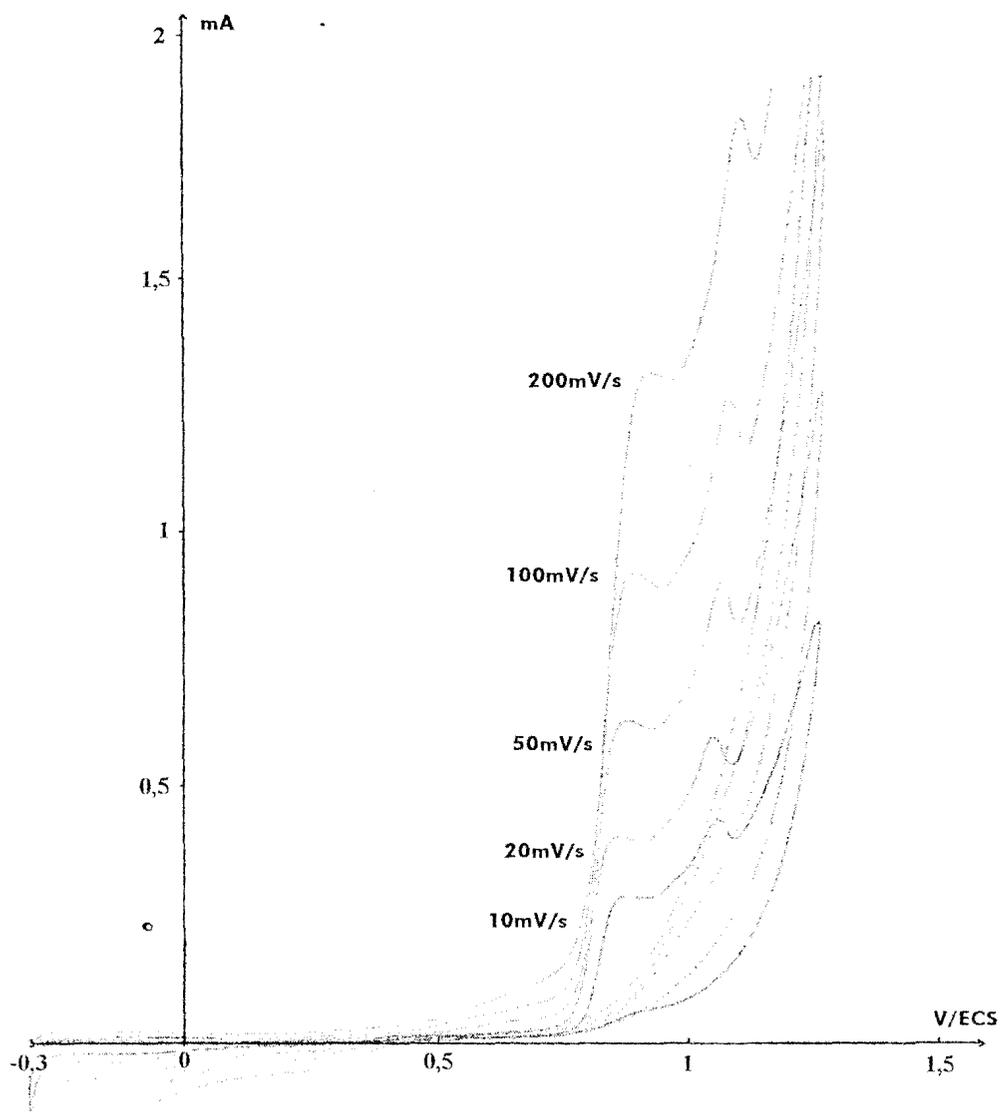


Fig.31 : Voltammogramme d'oxydation du 3-MeTBT $10^{-3}M$ en milieu micellaire (SDS $0.1M$ dans le mélange méthanol/eau 91/9 v/v).

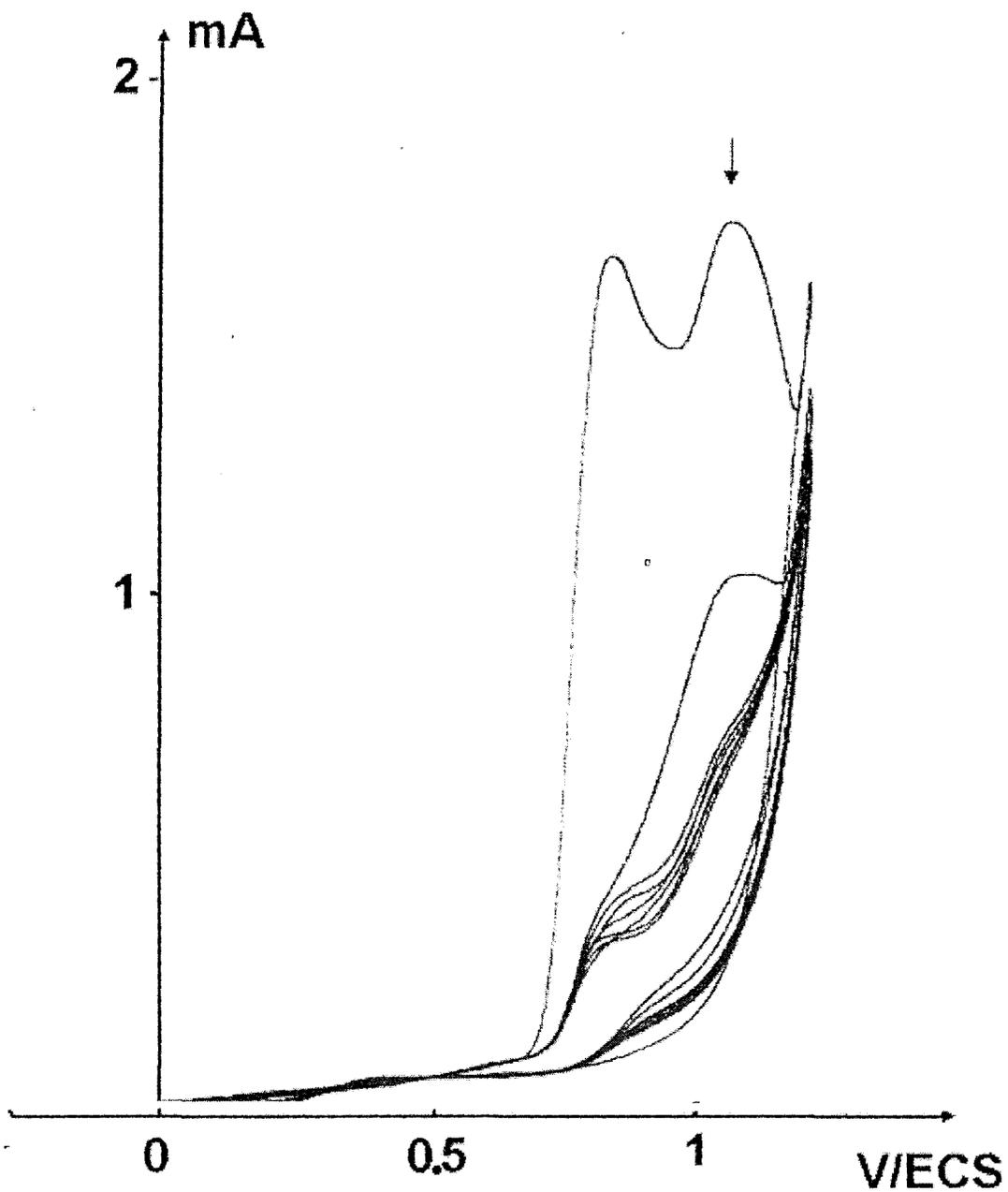


Fig.32 : Voltammogrammes d'électropolymerisation du 2-MeTBT 10^{-2} M en milieu micellaire (SDS 0.1M dans le mélange méthanol/eau 91/9 v/v). Vitesse de balayage = 50 mV/s.

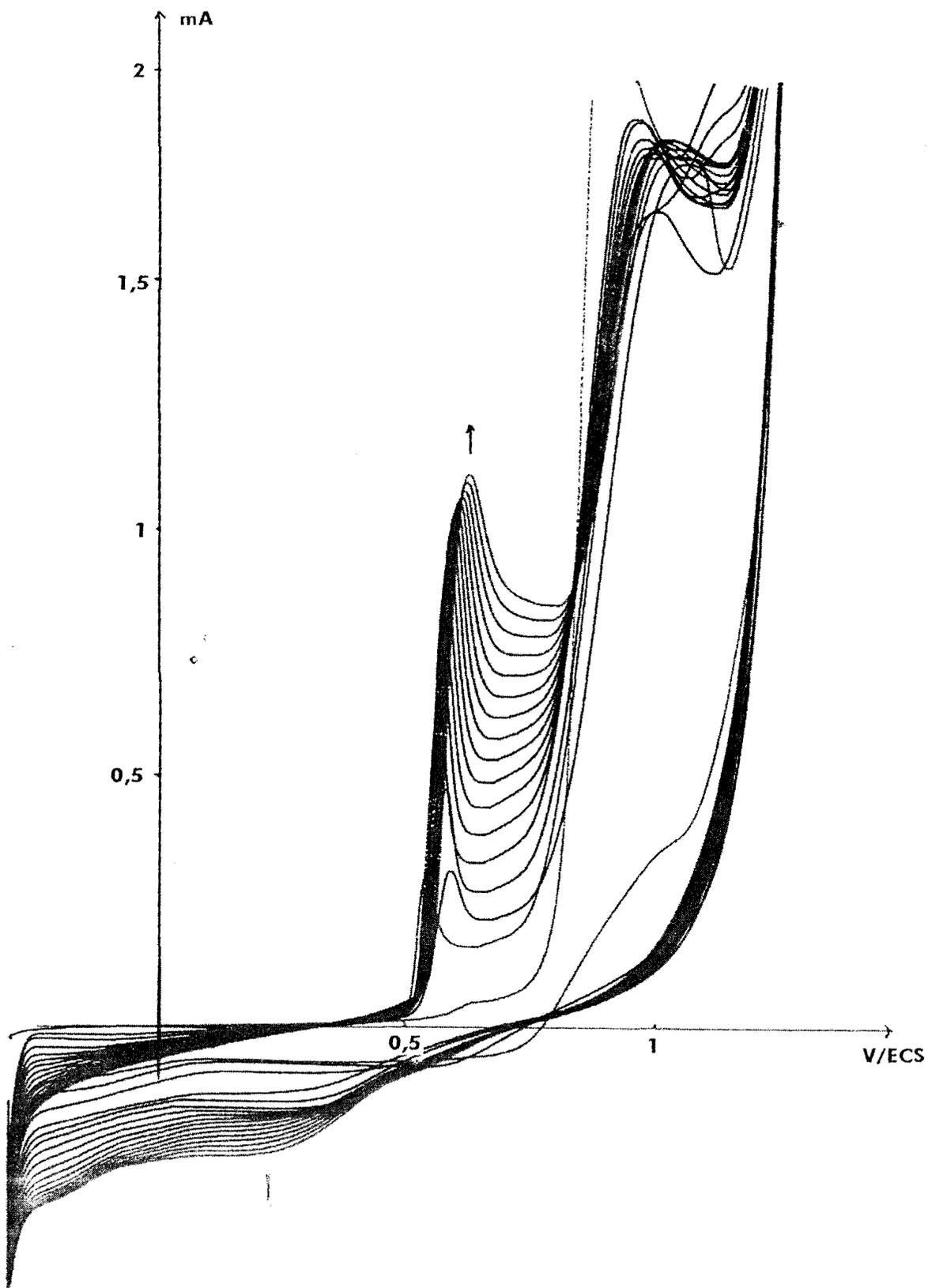


Fig.33 : Voltammogrammes d'électropolymerisation du 3-MeTBT 10^{-4} M en milieu micellaire (SDS 0.1M dans le mélange méthanol/eau 91/9 v/v). Vitesse de balayage = 50 mV/s.

5.4. Caractérisation du poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT):

5.4.1 Caractérisation électrochimique des films

Nous avons étudié l'électroactivité des films de poly(2-MeTBT) et poly(3-MeTBT) préparés en milieu micellaire. Pour cela, nous avons enregistré les voltammogrammes cycliques de ces films en solution micellaire sans monomère à différentes vitesses de balayage comprises entre 10 et 100mV/s. Dans le cas du poly(2-MeTBT), le pic d'oxydation à 0,65 V/ECS croît linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Il en est de même dans le cas du poly(3-MeTBT), pour lequel l'intensité des pics anodiques à 0,55 et 1,0 V/ECS augmente aussi linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig.34 et 35). Ceci indique que les films préparés sont électroactifs et que les processus sont contrôlés par l'adsorption d'espèces électroactive sur l'électrode.

L'étude de la stabilité des deux films est aussi effectuée dans ce même milieu micellaire. En appliquant de manière répétitive (20 cycles) des balayages de potentiel entre -0,3 et 1,25 V/ECS, on constate des pertes d'électroactivité de 15 et 77 % respectivement pour le poly(2-MeTBT) et le poly(3-MeTBT). Ainsi, on observe une stabilité des films de poly(2-MeTBT) plus grande que celle des films de poly(3-MeTBT).

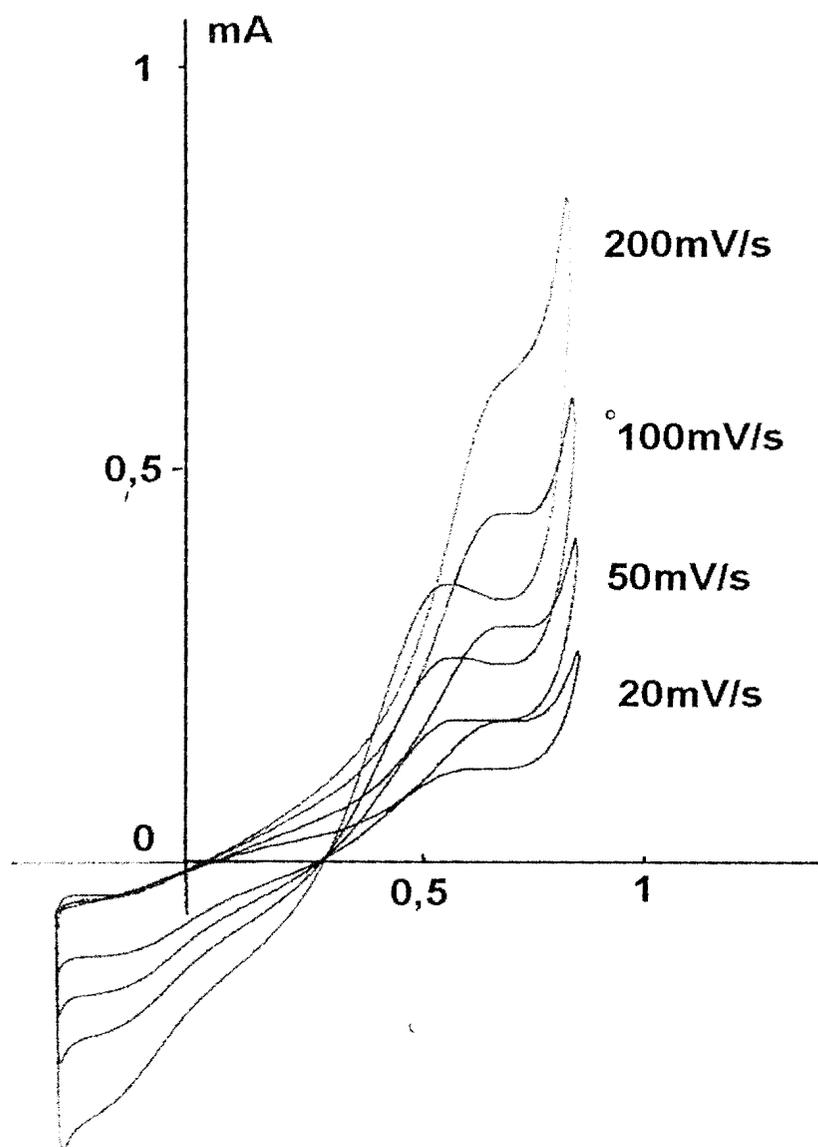


Fig.34: Voltammogrammes d'électroactivité d'un film de poly(2-MeTBT) en solution micellaire, enregistrés à différentes vitesses de balayage.

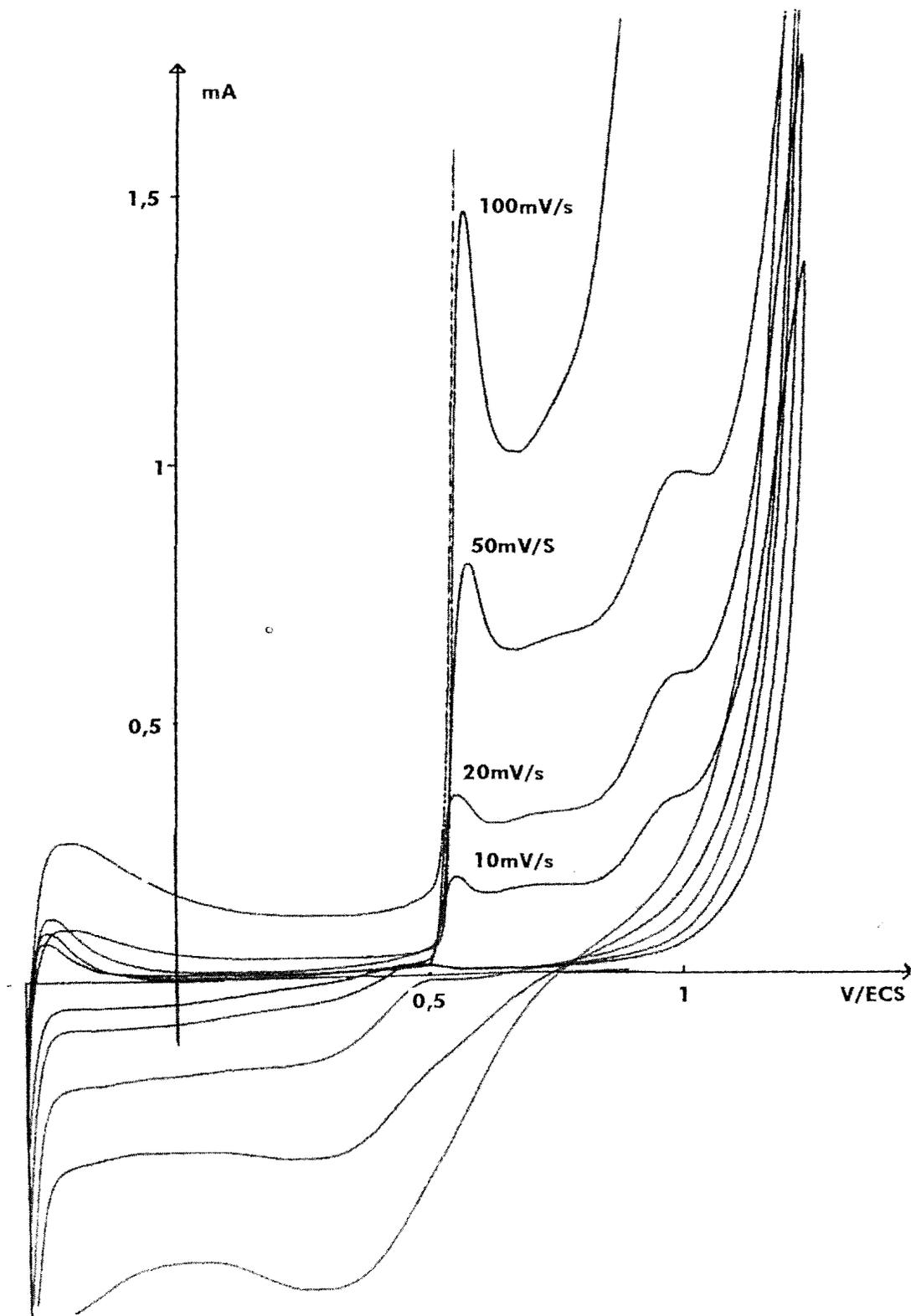


Fig.35: Voltammogrammes d'électroactivité d'un film de poly (3-MeTBT) en solution micellaire, enregistrés à différentes vitesses de balayage.

5.4.2 Spectrométrie MALDI-TOF

L'analyse par spectrométrie MALDI-TOF du poly(2-MeTBT), préparé par la méthode potentiodynamique (-0,3 – 1,2 V/ECS) en milieu micellaire, montre que ce polymère est essentiellement constitué de dimères, de trimères et de tétramères. Les oligomères obtenus dans le milieu micellaire possèdent donc de plus courtes chaînes (2,3 ou 4 motifs) que ceux préparés dans l'acétonitrile (Tableau 8 et Fig 36).

De même le spectre MALDI-TOF du poly(3-MeTBT) préparé aussi par la méthode potentiodynamique en milieu micellaire, présente des pics allant du dimère (404,80g/mol) à l'hexamère (1212,29g.mol) (Tableau 8 et Fig. 37).

Contrairement au film de poly(2-MeTBT) obtenu en milieu acétonitrile, le polymère préparé en milieu micellaire partiellement aqueux donne un pic correspondant au dimère. Ceci montrerait que, lors de l'électropolymérisation en milieu acétonitrile, les sites d'électropolymérisation du 2-MeTBT possèderaient une réactivité plus grande, conduisant directement à la formation du trimère.

Tableau.8 : Répartition des oligomères dans des films de poly(2-Me-TBT) et de poly(3-Me-TBT) , analysés par spectrométrie MALDI-TOF

| Composé | Oligomères | M(g/mol) |
|---------------|------------|------------------|
| Poly(2-MeTBT) | 2-4 | 404,80 à 808,79 |
| Poly(3-MeTBT) | 2-6 | 404,80 à 1212,29 |

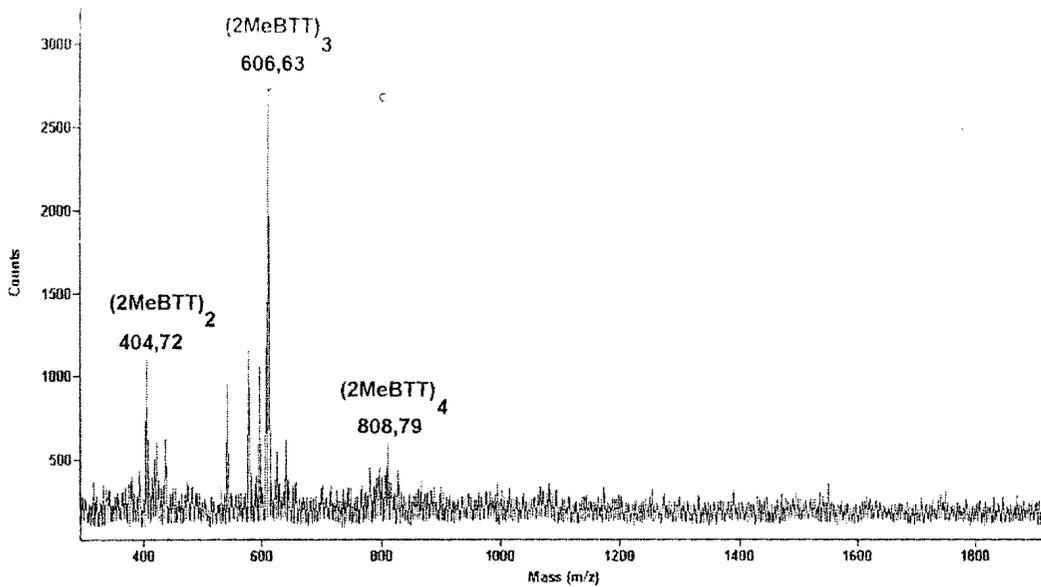


Fig.36: Spectre MALDI-TOF du poly(2-MeTBT) dans le THF, préparé en milieu micellaire en mode potentiodynamique entre $-0,3$ et $1,2\text{V/ECS}$ ($v = 50\text{mV/ECS}$)

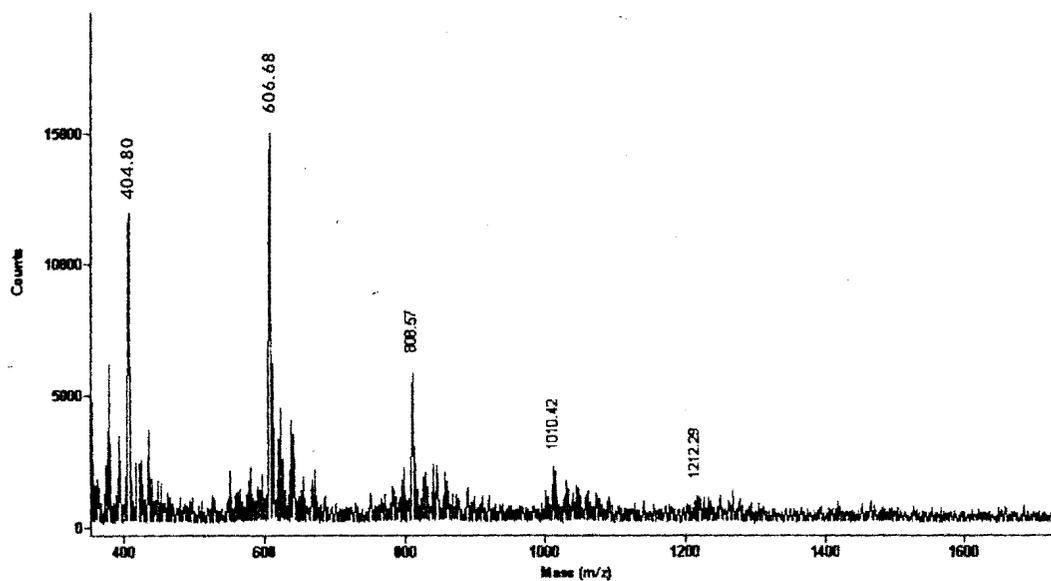


Fig.37 : Spectre MALDI-TOF du poly-3MeTBT préparé en milieu micellaire en mode potentiodynamique entre $-0,3$ et $1,2\text{V/ECS}$ ($v = 50\text{mV/ECS}$).

Conclusion

Nous avons effectué dans ce chapitre l'étude des propriétés électrochimiques et optiques du 2-MeTBT et du 3-MeTBT ainsi que des polymères correspondants, préparés dans l'acétonitrile et en milieu micellaire partiellement aqueux.

Nous avons observé que le potentiel d'oxydation du 3-MeTBT était inférieur d'environ 30mV/ECS par rapport à celui du 3MeTBT. Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité électronique au niveau du thiophène est plus faible dans le 3-MeTBT que dans le 2-MeTBT, ce qui faciliterait l'oxydation du premier monomère. L'effet d'abaissement des potentiels d'oxydation en présence de micelles à base de SDS a aussi été observé lors de l'électropolymérisation du poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT). Ces polymères obtenus en milieu micellaire présentent des potentiels d'oxydation inférieure à ceux obtenus en milieu acétonitrile d'environ 500 et 800 mV/ECS, respectivement pour le poly(2-MeTBT) et poly(3-MeTBT).

L'étude des propriétés optique du poly(2MeTBT) et du poly(3MeTBT) a permis de montrer l'apparition par rapport à leur monomère correspondant, d'un épaulement aux grandes longueur d'onde qui résultent de l'existence d'oligomères de différentes tailles dans lesquels une importante délocalisation du système π se produit suite à l'augmentation de la conjugaison. De plus ces polymères, qui possèdent de même que leur monomère une fluorescence relativement élevée, sont aussi caractérisés, par rapport à leur monomère, par de forts déplacements vers le rouge de leur maximum d'émission en solution comme dans l'état solide.

Les résultats des analyses IR-TF combinées avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, ainsi que ceux de spectrométrie MALDI-TOF ont permis de déterminer le types de couplages et de déterminer les structures des oligomères de courtes chaînes (dimères et trimères) pour les deux composés électrosynthétisés en milieu acétonitrile.

Dans le chapitre suivant nous procéderons à la synthèse électrochimique et à la caractérisation d'autres dérivés du TBT. Nous ferons aussi une étude comparative des comportements électrochimiques des différents dérivés du TBT. Enfin nous effectuerons la comparaison des propriétés optiques de ces dérivés du TBT, afin de déterminer l'effet des différents substituants sur ces propriétés.

Références :

1. I. Fouad, Z. Mechbal, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, F. Maurel, J. J. Aaron, P. Vodicka, K. Cernovska, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 1711.
2. J.J. Aaron, Z. Mechbal, A. Adenier, C. Parkanyi, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Fluorescence* **12** (2002) 231.
3. M. Mezlova, J.J.Aaron, J.Svoboda, A.Adenier, F.Maurel, K.Chane ching, *J. Electroanal. Chem.*, **581**, (2005), 93
4. Ch. Lo, A. Adenier, K. I. Chane Ching, F. Maurel, J. J. Aaron, B. Kosata, J. Svoboda, *Synth. Met.*, **156**, (2006), 256
5. M. Fall, J.J. Aaron, N. Sakmeche, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **93** (1998) 175
6. N. Sakmeche, S. Aeiyaich, J.J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *Langmuir* **15** (1999) 2566.
7. T. Eicher., S. Hauptman, *The Chemistry of Heterocycles*, G. Thieme Verlag, New York (1995), 80
8. H. E Zimmermann., W. D. Ramsden, *Can. J. Chem.* **62**, (1984), 2592.
9. T. Frejd, J. O.Karlsson, S. Gronowitz, *J. Org. Chem.*, **46** (1981), , 3132.
10. N. B. Chapman, C. G. Hughes, R. M. Scrowston, *J. Chem. Soc. C*, (1970), 2431.
11. T. Sone, Y. Abe, N. Sato, M. Ebina, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, (1985), 1063.
12. G.Tourillon, *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1, T.A. Skotheim (Ed), M. Decker, New York, 1986, 293.*
13. The Aldrich Library of FT-IR Spectra, volume 3.
14. S. Sadki, C. Chevrot, *Electrochim. Acta* **48** (2003), 733.
15. M. Fall, L. Assogba, J. J. Aaron, M. M. Aaron, *Synth. Met.*, **123**, (2001), 365

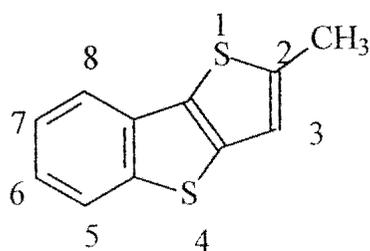
CHAPITRE IV :

**Etude comparative des propriétés électrochimiques et optiques
des nouveaux dérivés substitués du
benzothiéno[3,2-b]thiophène**

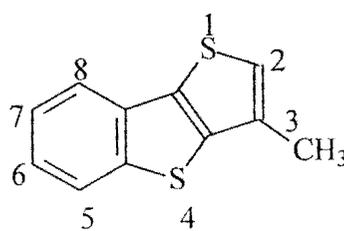
Introduction

En vue de compléter notre étude des propriétés électrochimiques et optiques de la famille des benzothiénothiophènes et de leurs polymères électrosynthétisés, entreprise dans les chapitres précédents, et d'élucider l'effet de la nature et de la position des substituants sur ces propriétés, nous avons décidé de réaliser une étude électrochimique et optique, ainsi que d'effectuer l'électropolymérisation de trois autres nouveaux benzothiénothiophènes diversement substitués, à savoir le 3-méthoxythiéno[3,2-b]benzothiophène (3-MeOTBT), le 2,3-diméthylthiéno[3,2-b]benzothiophène (2,3-MeTBT) et le 2-carboxylate de méthyle thiéno[3,2-b]6-méthoxybenzothiophène- (6-MeOTBT-2-COOCH₃). En effet, comme le montrent les précédentes études effectuées au laboratoire sur les thiophènes substitués simples [1-6], les substituants exercent un rôle important sur les propriétés physico-chimiques et l'électropolymérisation de ces dérivés thiophéniques.

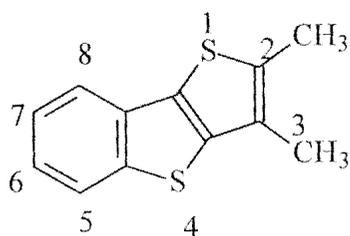
Les structures moléculaires de l'ensemble des TBT substitués sont rappelées dans le Schéma ci-dessous.



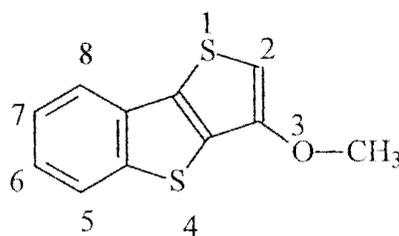
2-MeTBT



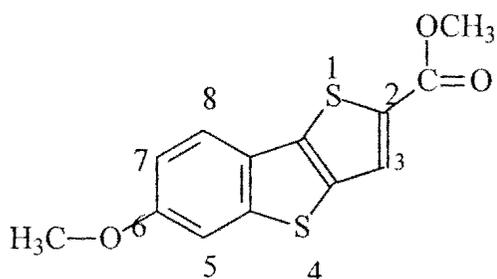
3-MeTBT



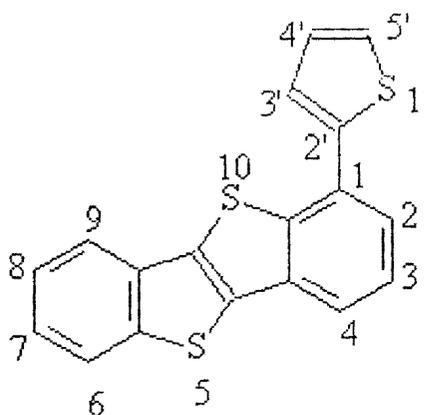
2,3-MeTBT



3-MeOTBT



6-MeOTBT-2-COOMe



TBTBT

Schéma 1 : Structures moléculaires de l'ensemble des TBT diversement substitués étudiés

Dans la première partie de ce chapitre, nous effectuerons une étude électrochimique des trois nouveaux TBT substitués, nous présenterons leur électropolymérisation en milieu acétonitrile et nous comparerons l'effet de substituant sur les propriétés électrochimiques de l'ensemble des TBT substitués de la présente étude. La deuxième partie sera consacrée à une étude comparative des propriétés optiques de l'ensemble des dérivés substitués du TBT.

1. Etude électrochimique des TBT substitués

1.1 Propriétés électrochimiques et électropolymérisation du 3-MeOTBT

L'oxydation du monomère a été réalisée dans une solution dans l'acétonitrile contenant 3-MeOTBT 10⁻³M + LiClO₄ 0,1M. En mode de voltammétrie cyclique, nous avons appliqué des balayages successifs de potentiel dans une région comprise entre -0,3 et 1,5 V/ECS à différentes vitesses (de 10 à 200 mV/s). Les voltammogrammes obtenus présentent un pic d'oxydation à 1,2 V/ECS et un pic de réduction à -0,1 V/ECS (Fig.1). Le potentiel d'oxydation du 3-MeOTBT subit ainsi un abaissement d'environ 200mv par rapport à celui du TBT non substitué (E_{ox} = 1,4 V/ECS) [7]. Vraisemblablement, l'effet électro-donneur important du radical méthoxy (-OCH₃) stabilise le radical - cation formé, ce qui rend ainsi plus facile l'oxydation du monomère.

Comme le montre l'encart de la Fig.1 l'intensité du pic d'oxydation augmente linéairement en

fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce phénomène est caractéristique d'un système contrôlé par la diffusion d'espèces électroactives à la surface de l'électrode de platine.

Lorsque l'on utilise une concentration 10^{-2} M en monomère dans une solution d'acétonitrile contenant LiClO_4 0,1 M, il se forme un film de poly(3-MeOTBT) sur l'électrode, mais ce film se dissout quasi-instantanément dans le solvant. Ce phénomène, analogue à celui observé pour les deux dérivés méthylés du TBT (Chapitre III), est probablement dû à la solubilité relativement grande des oligomères formés dans l'acétonitrile. Par contre, dans le cas d'une solution d'acétonitrile plus concentrée, contenant $5 \cdot 10^{-2}$ M de 3-MeOTBT, un mince film polymère adhérent de couleur violette se dépose progressivement sur l'électrode de Pt. Les voltammogrammes cycliques de formation de ce film se caractérisent par la présence de pics anodique et cathodique situés respectivement vers 1,2 - 1,3 et -0,1 V/ECS (Fig.2). La vague anodique peut être attribuée à l'oxydation des oligomères déjà formés, laquelle s'accompagne de l'intercalation dans le film d'anions dopant ClO_4^- . Par contre, le pic cathodique pourrait correspondre à la réduction du film (expulsion d'anions ClO_4^-) [8] ou à la réduction d'ions H^+ formés au cours du processus redox. De plus, on observe aussi une décroissance de l'intensité de la vague anodique avec l'augmentation du nombre de cycles, ce que l'on peut attribuer à un phénomène de passivation de la surface de l'électrode recouverte par le film de poly(3MeOTBT).

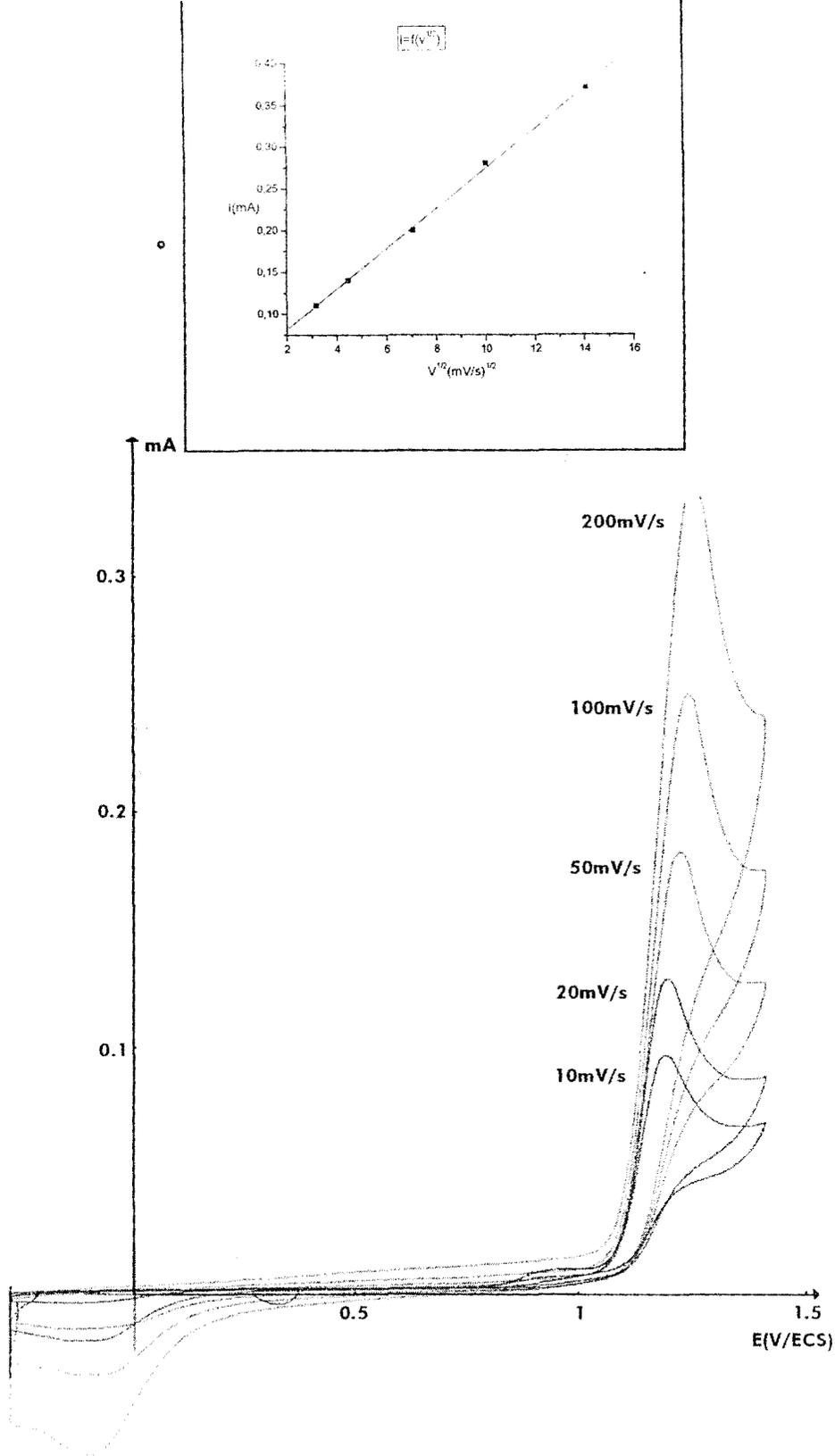


Fig.1 : Voltammogrammes cycliques d'une solution dans l'acétonitrile de 3-MeOTBT 10^{-3} M + LiClO_4 0.1M. Les voltammogrammes ont été effectués à des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s. Encart : Variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

L'électroactivité des films de poly(3-MeOTBT) déposés sur la plaque de platine a été étudiée dans une solution électrolytique d'acétonitrile ne contenant pas de monomère.

Nous avons mesuré la variation de la densité de courant des pics anodiques avec la vitesse de balayage (v) pour des valeurs de v comprises entre 10 et 200 mV/s (Fig.3). Les voltammogrammes présentent des vagues d'oxydation bien résolues à 1,15 V/ECS. Par contre la vague de réduction située vers -0,1 V/ECS s'avère moins nette. L'intensité des pics d'oxydation varie linéairement en fonction de la vitesse de balayage, ce qui est caractéristique d'une réaction électrochimique d'une espèce localisée à la surface de l'électrode. Un comportement similaire a déjà été signalé dans le cas de l'électroactivité de films de poly(TBT) et de poly(6-MeOTBT) [7].

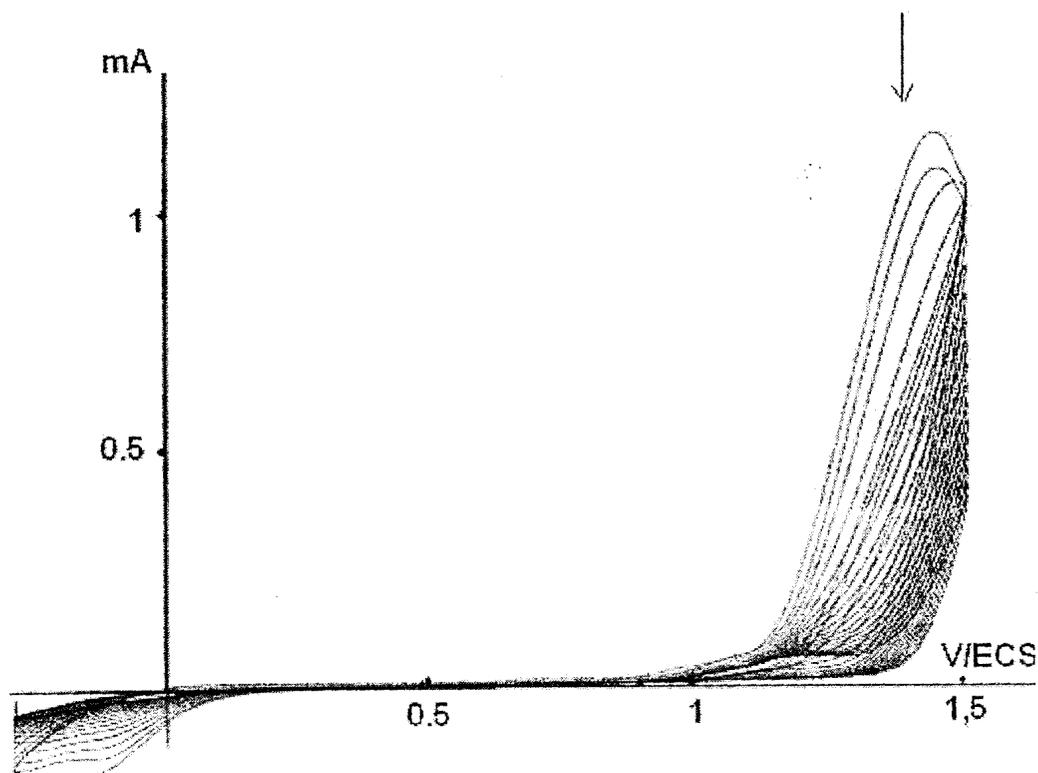


Fig.2 : Voltammogrammes d'électropolymérisation du 3-MeOTBT $5 \cdot 10^{-2}$ M + LiClO₄ 0.1 M dans l'acétonitrile. Vitesse de balayage: 100 mV/s.

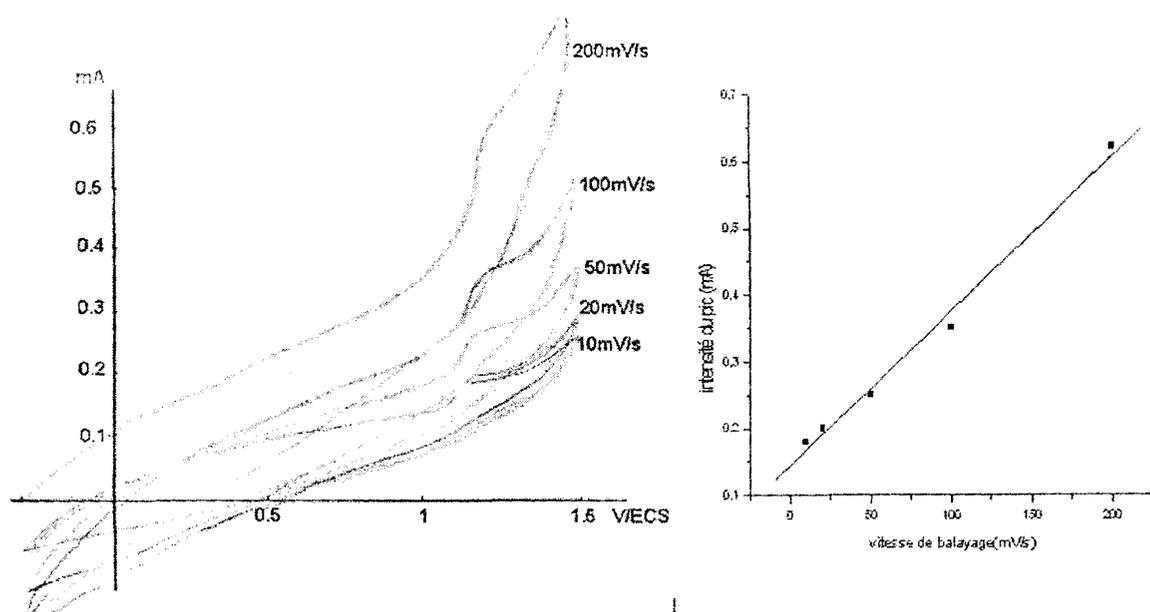


Fig. 3 : Electroactivité d'un film de poly(3-MeOTBT) dans l'acétonitrile + LiClO₄ 0.1 M .
 Les voltammogrammes ont été effectués à des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s.
 Encart : Variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage

1.2. Propriétés électrochimiques et électropolymérisation du 6MeOTBT-2-COOME

Pour l'étude de l'électrooxydation du monomère, les voltammogrammes ont été enregistrés dans une solution d'acétonitrile de 6-MeOTBT-2COOME 10⁻³ M + LiClO₄ 0,1 M en faisant varier le potentiel entre - 0,3 et 1,5 V/ECS à des vitesses de balayage allant de 10 à 200mV/s (Fig.4). Les voltammogrammes sont caractérisés par la présence d'un pic anodique vers 1,35 V/ECS et d'un pic cathodique vers -0,15 V/ECS. Le potentiel d'oxydation (E_{ox}) de ce monomère a une valeur inférieure de seulement 50 mV par rapport à celui du TBT non substitué [7]. Cette faible différence de E_{ox} est essentiellement due à l'effet électro-accepteur du groupement COOME qui compense en grande partie l'effet électro-donneur du groupe MeO du monomère.

Par ailleurs, l'intensité du courant anodique du 6-MeOTBT-2-COOME augmente linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage, ce qui démontre que la vitesse du processus d'oxydation est contrôlé par la diffusion des espèces électroactives[9].

Pour tenter d'effectuer l'électropolymérisation du 6-MeOTBT-2-COOME, nous avons effectué des cycles de balayage de potentiel successifs à 100 mV/s entre - 0,3 et 1,5 V/ECS dans

une solution d'acétonitrile $5 \cdot 10^{-2}$ M en monomère + LiClO_4 0,1 M. Les voltammogrammes présentent un pic anodique à 1,3 V/ECS et un pic cathodique vers $-0,1$ V/ECS. L'intensité de ces pics ne varie que faiblement avec le nombre de cycles. (Fig.5). Il apparaît une coloration verdâtre à proximité immédiate de l'électrode de Pt, correspondant très probablement à la formation d'oligomères solubles. Par contre, aucun film ne se dépose sur l'électrode. Cette formation difficile du poly(6-MeO-TBT-2-COOMe) peut s'expliquer par la présence du groupe COOMe fortement électro-accepteur en position 2 du cycle thiophénique, qui déstabilise le radical-cation apparaissant au cours du processus d'électropolymérisation. Dans ces conditions, l'étape de couplage conduisant aux oligomères se fait moins facilement.

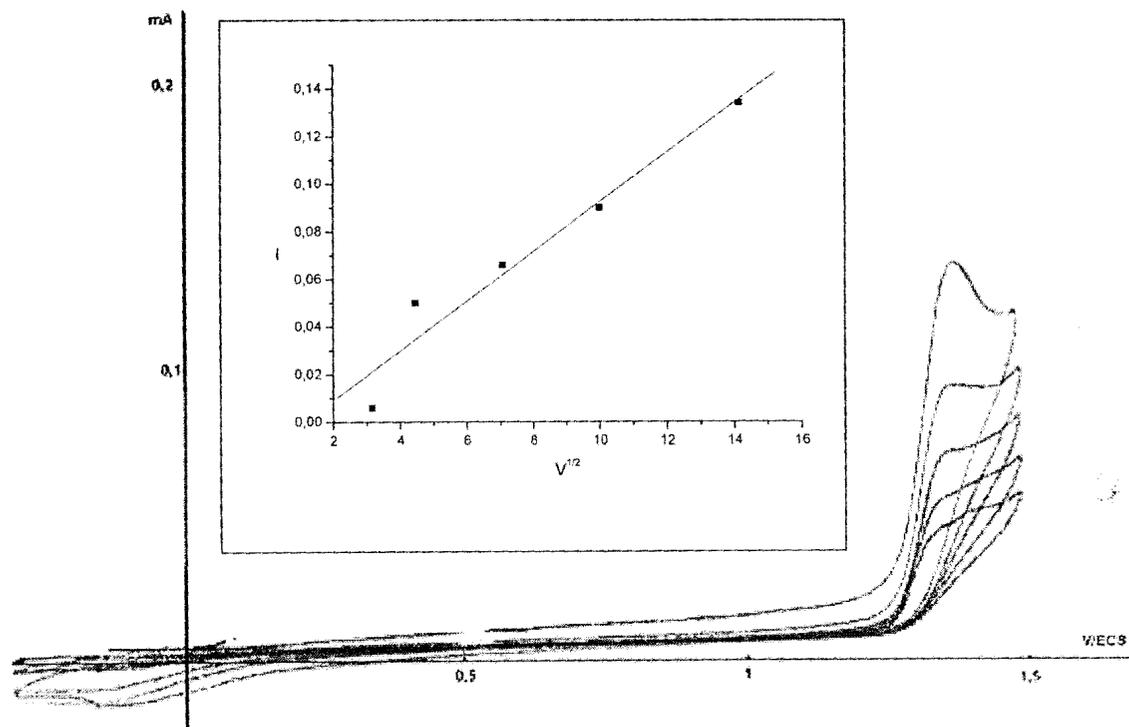


Fig.4 : Voltammogrammes cycliques d'une solution dans l'acétonitrile de 6-MeOTBT-2-COOMe 10^{-3} M + LiClO_4 0,1M. Les voltammogrammes ont été effectués à des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s. Encart : Variation de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

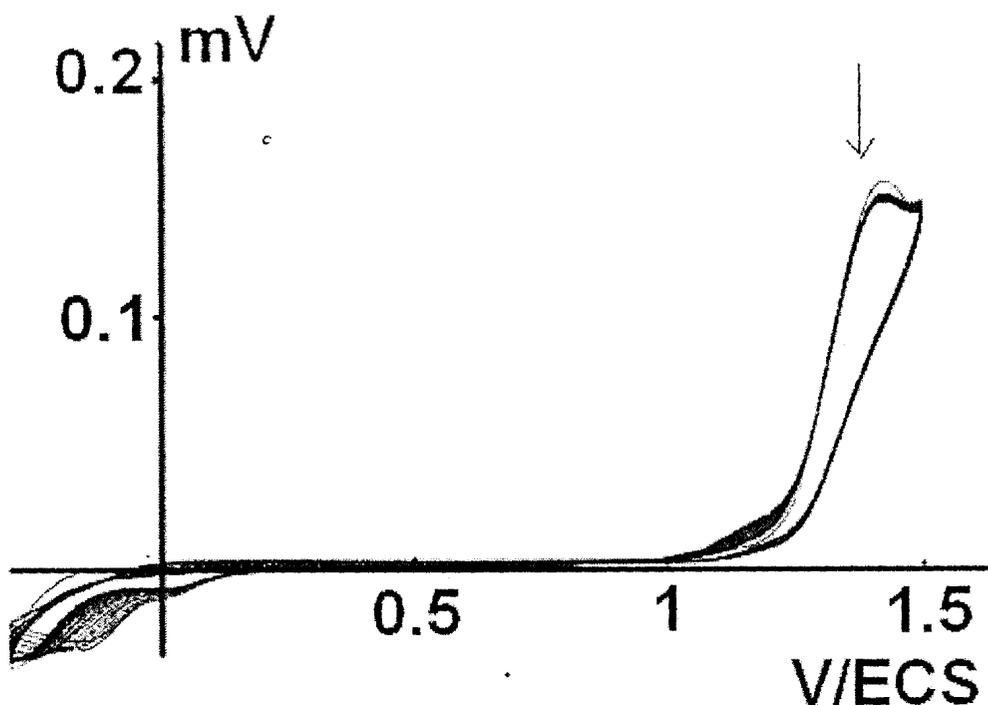


Fig.5 : Voltammogrammes d'électropolymérisation du 6-MeOTBT-2-COOMe 5.10^{-2} M + LiClO₄ 0.1 M dans l'acétonitrile. Vitesse de balayage: 100 mV/s.

1.3. Propriétés électrochimiques et électropolymérisation du 2,3-diMeTBT

Dans le cas du 2,3-diMe-TBT, nous avons étudié l'oxydation du monomère en enregistrant les voltammogrammes entre -0,3 et 1,5V/ECS, à différentes vitesses de balayage allant de 10 à 200mV/s dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-3} M de 2,3-diMe-TBT + LiClO₄ 0.1 M. Ces voltammogrammes présentent un pic anodique vers 1,3 V/ECS. La valeur de E_{ox} du monomère est inférieure d'environ 100 mV à celle du TBT non substitué, mais légèrement supérieure au potentiel d'oxydation du 2-MeTBT et du 3-MeTBT (Fig.6). Cette légère augmentation de potentiel pourrait être due à l'occupation des deux sites réactifs du noyau thiophénique, ce qui rendrait plus difficile l'oxydation du 2,3-diMe-TBT, malgré l'effet électro-donneur accru des deux groupes méthyle.

En vue d'électropolymériser le 2,3-diMe-TBT, nous avons effectué des balayages cycliques successifs de potentiel entre -0,3 et 1,5 V/ECS à une vitesse de 100 mV/s dans une solution d'acétonitrile contenant 2×10^{-2} M de 2,3-diMe-TBT + LiClO₄ 0,1M . On constate l'apparition d'un pic anodique irréversible situé à 1,25V/ECS, dont l'intensité diminue progressivement avec le nombre de cycles, ce qui implique un phénomène de passivation à la surface de l'électrode de Pt (Fig.7). De plus, on observe la formation d'un film verdâtre très mince à la surface de l'électrode.

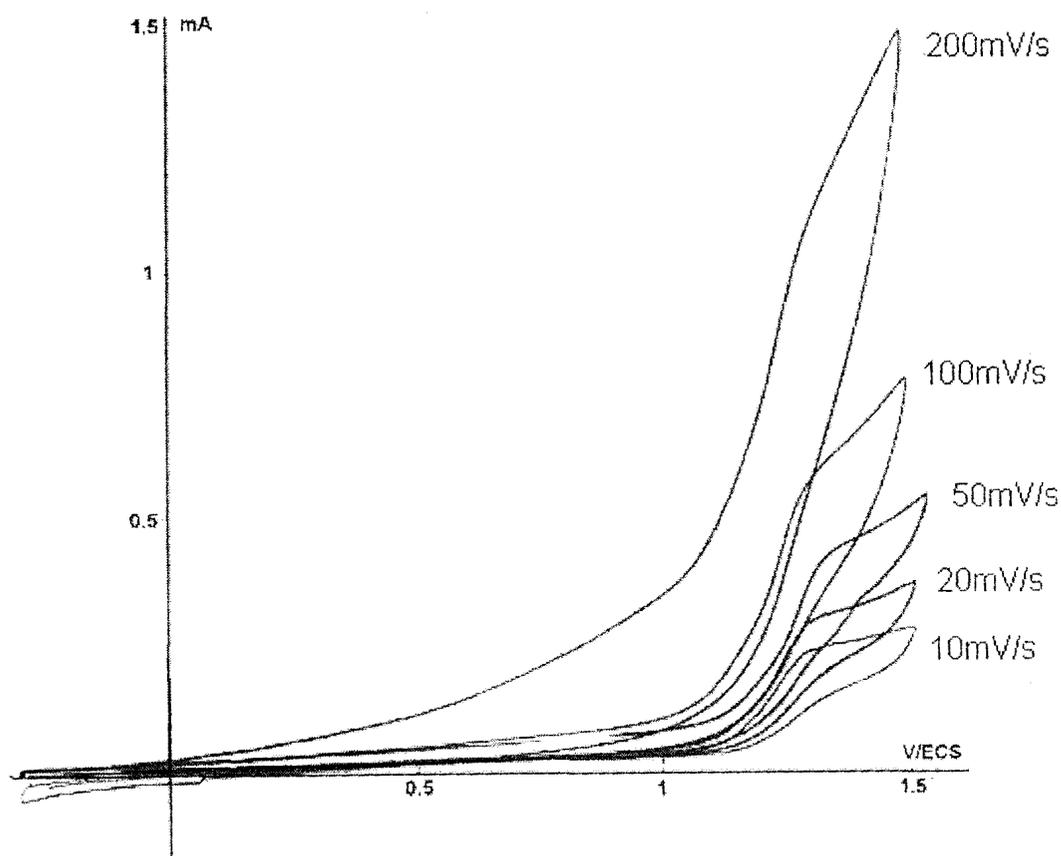


Fig.6 : Voltammogrammes d'électrooxydation du 2,3-diMe-TBT 2×10^{-2} M + LiClO₄ 0,1 M dans l'acétonitrile. Vitesses de balayage : de 10 à 200 mV/s.

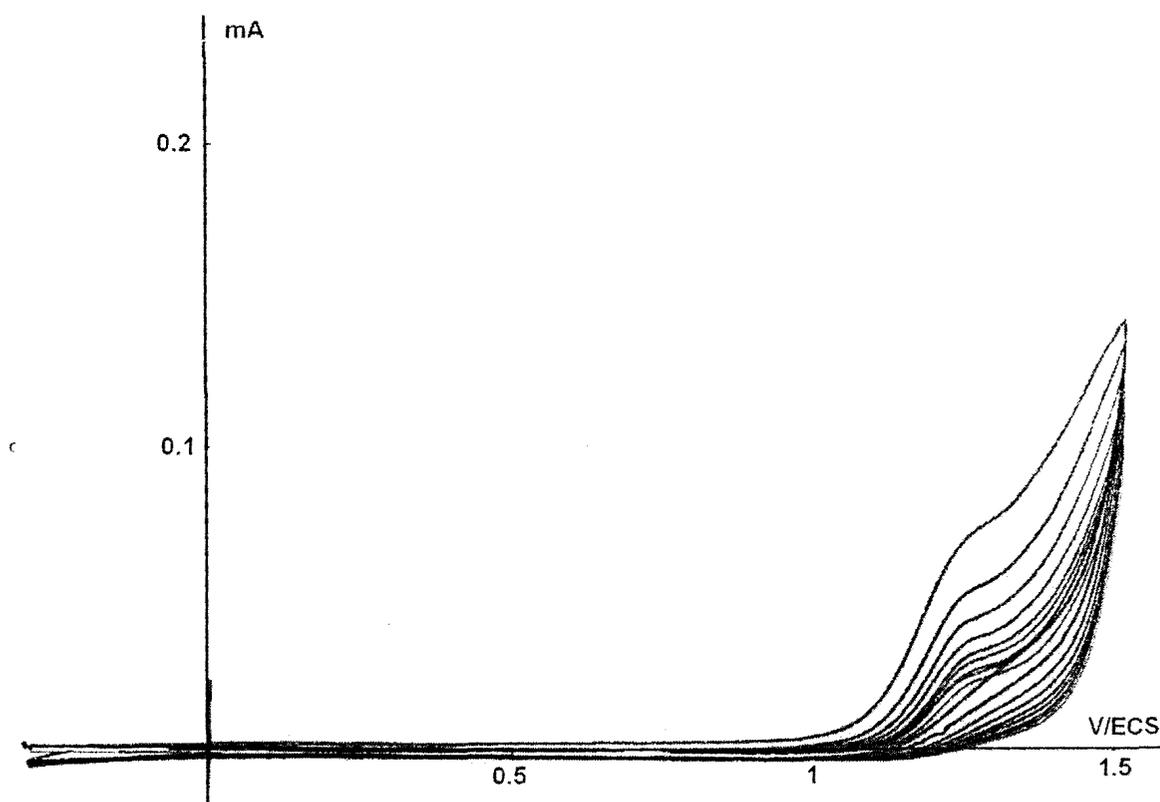


Fig.7 : Electropolymérisation du 2,3MeTBT $2 \cdot 10^{-2}M$ dans $0,1M LiClO_4$ dans CH_3CN entre -0,3 et 1,5V/ECS.

1.4. Etude comparative des propriétés électrochimiques et de l'électropolymérisation des dérivés substitués du TBT

Afin de préciser l'effet des substituants sur les propriétés électrochimiques, nous avons réalisé une étude comparative des potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) de l'ensemble des dérivés substitués du TBT. Nous avons regroupé l'ensemble de ces résultats dans le Tableau1, qui comprend aussi les renseignements disponibles sur la formation de films au cours de l'électropolymérisation.

L'examen de ce Tableau nous permet de présenter les principales remarques suivantes:

- Le potentiel d'oxydation de tous les dérivés substitués s'avère nettement inférieur à celui du TBT non substitué (1,4 V/ECS)[7].
- Les valeurs de E_{ox} les plus faibles sont obtenues pour les 3-MeO- et 6-MeO-TBT, ce

qui est dû à l'effet électro-donneur important du groupe méthoxy.

- Les potentiels d'oxydation du 2-MeTBT, du 3-MeTBT et du 2,3MeTBT sont du même ordre de grandeur et possèdent des valeurs intermédiaires entre les dérivés méthoxylés et le TBT non substitué, ce qui peut être attribué à l'effet électro-donneur plus faible du groupe méthyle par rapport au groupe méthoxy

- La valeur de E_{ox} du 6-MeOTBT-2-COOMe a une valeur plus basse de seulement 50 mV que celle du TBT non substitué, ce qui peut s'expliquer par l'effet électro-accepteur du groupement COOMe qui compense en grande partie l'effet électro-donneur du groupe MeO

- L'électrodéposition de films polymères sur l'électrode de Pt se fait dans la quasi-totalité des dérivés substitués du TBT, mais la nature et la position du substituant influencent diverses propriétés physico-chimiques des films (épaisseur, couleur, caractère passivant, électroactivité...).

Tableau.1 : Propriétés électrochimiques des dérivés substitués du TBT et caractéristiques des films de polymère dans l'acétonitrile

| Composé | E_{ox} (V/ECS) | E_{red} (V/ECS) | Dépôt du film | Caractère passivant du film |
|-----------------------|------------------|-------------------|---------------|-----------------------------|
| TBT ^a | 1,4; 1,8 | - | oui | non |
| 2-MeTBT | 1,35 ; 1,6 | -0,2 | oui | oui |
| 3-MeTBT | 1,32 ; 1,6 | -0,15 | oui | oui |
| 2,3-diMeTBT | 1,3 | - | oui | oui |
| 3-MeOTBT | 1,2 | -0,1 | oui | oui |
| 6-MeOTBT ^a | 1,2; 1,8 | - | oui | non |
| 6-MeOTBT-2-COOMe | 1,35 | -0,15 | non | |
| TBTBT | 1,20 | -0,5 | oui | non |

^aRéférence [7]

2. Etude des propriétés optiques des dérivés substitués du TBT

Afin d'élucider l'effet de substituant sur les propriétés optiques des dérivés du TBT, nous avons examiné dans le DMSO à température ambiante les spectres électroniques d'absorption et de fluorescence des trois dérivés substitués du TBT étudiés dans ce chapitre, à savoir le 3-MeOTBT, le 2,3-diMeTBT et le 6-MeOTBT-2-COOMe, que nous avons comparés avec les propriétés optiques des autres dérivés du TBT, déjà traités. Etant donné les difficultés rencontrées d'électrosynthèse rencontrées pour l'obtention de films de poly(3-MeOTBT), poly(2,3-diMeTBT) et poly(6-MeOTBT-2-COOMe) en quantité suffisante, cette étude des propriétés optiques ne concernera que les monomères.

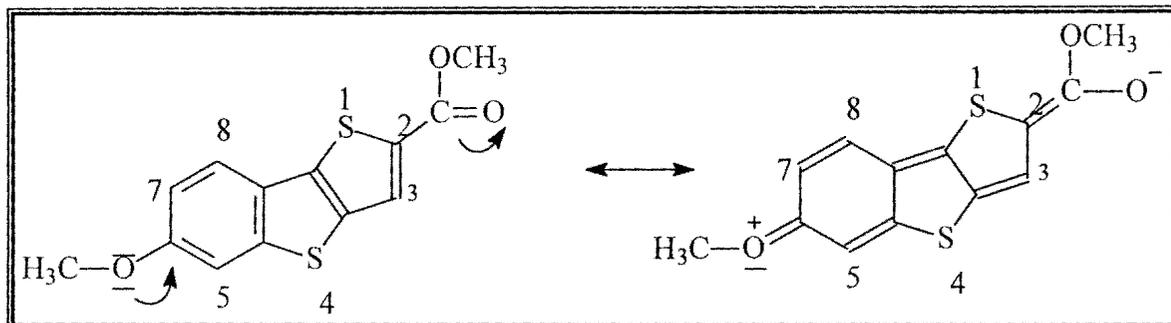
2.1. Spectroscopie d'absorption UV

Les spectres d'absorption UV - visible de l'ensemble des dérivés substitués du TBT ont été réalisés dans des solutions diluées (10^{-6} M) des monomères dans le DMSO. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

On constate que les spectres de ces monomères sont caractérisés par la présence de bandes (ou d'épaulements), intenses et assez bien résolues, localisées vers 257-279 nm et 286-294 nm et 315-337 nm (Fig. 8). Comme dans le cas du TBT non substitué, du 6-MeOTBT et des TBT monométhylés, les deux bandes de courte longueur d'onde et de forte intensité des trois dérivés dont l'étude est détaillée ici, le 3-MeOTBT, le 2,3-diMeTBT et le 6-MeOTBT-2-COOMe, peuvent être attribuées, respectivement, aux transitions $\pi-\pi^*$ 1B et $^1L_a / ^1L_b$, tandis que les bandes (ou épaulements) de plus grande longueur d'onde et moins intense sont probablement dues à des transitions $n-\pi^*$ appartenant aux cycles thiophéniques condensés, partiellement recouvertes par les bandes correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ [10].

Il convient de souligner le comportement très particulier du spectre d'absorption du 6-MeOTBT-2-COOMe, qui possède vers 337 nm, non pas un faible épaulement, mais une bande non structurée, très large et de forte intensité. Cette bande est caractéristique d'une transition de transfert de charge, qui serait due à l'effet de « push-pull », par interaction de résonance directe, entre les groupes méthoxy fortement électro-donneur et carboxylate de méthyle, électro-accepteur, disposés respectivement sur les cycles phényle et thiophène externe, aux extrémités du système hétéroaromatique condensé. Une forme mésomère polarisée, avec des charges positives

sur le groupe méthoxy et négative sur le carboxylate de méthyle pourrait expliquer partiellement l'apparition de cette bande.



De manière générale, la position des bandes d'absorption des TBT substitués dépend de la nature et de la position du ou des substituants introduits dans le système hétéroaromatique condensé. Ainsi, l'introduction de groupements électrodonneurs entraîne un léger déplacement des bandes vers le rouge par rapport au TBT non substitué. Ce déplacement bathochrome est évidemment beaucoup plus marqué dans cas particulier du spectre du 6-MeOTBT-2-COOMe, analysé ci-dessus.

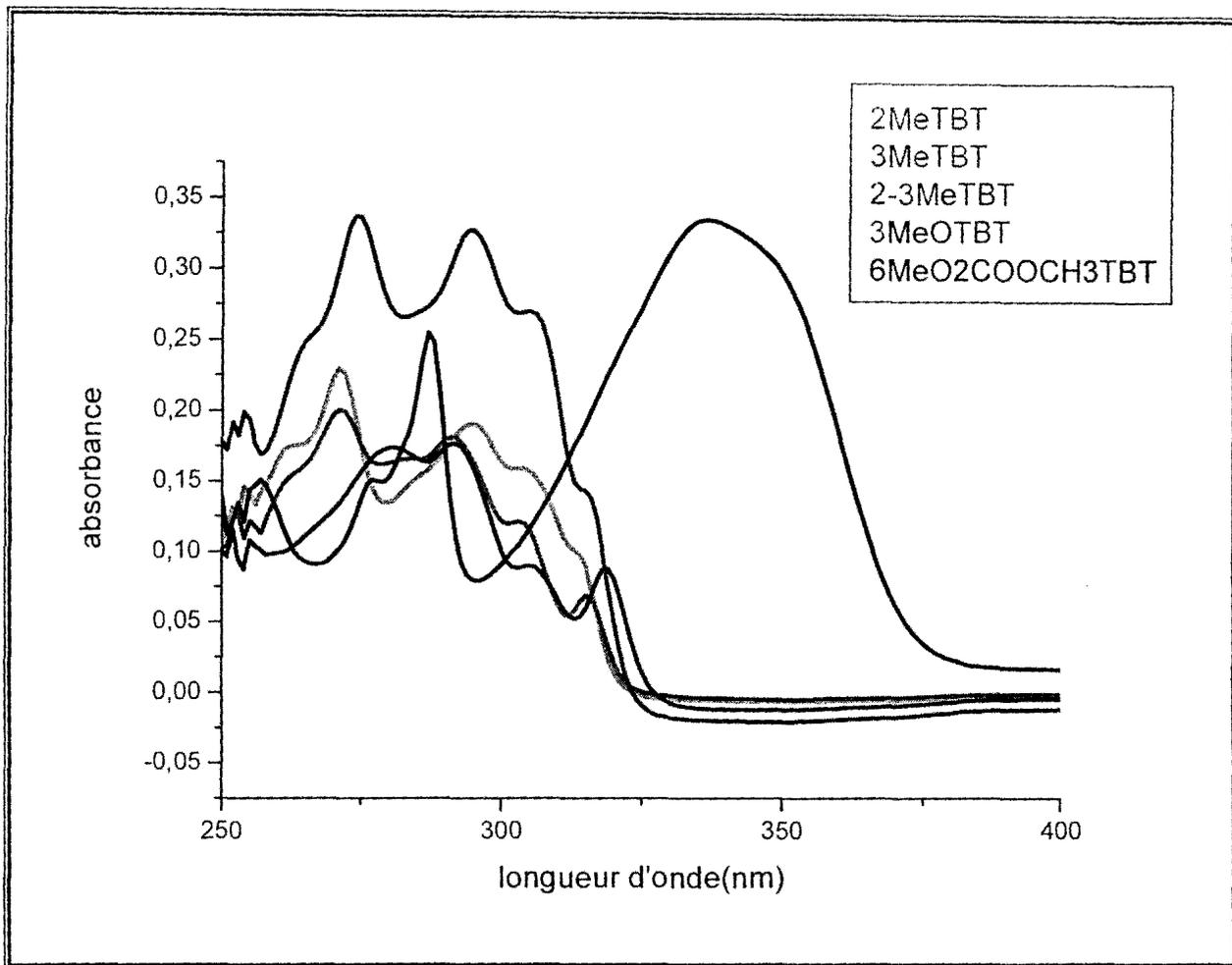


Fig.8 : Spectres d'absorption UV – visible du 3-MeOTBT, du 2,3-diMeTBT et du 6-MeOTBT-2-COOMe dans le DMSO (10^{-6} M).

Tableau.2 : Propriétés spectrales d'absorption et de fluorescence des dérivés substitués du TBT dans le DMSO^a

| Monomère | λ_A /nm (log ϵ) ^c | λ_{ex} (nm) ^d | λ_{em} (nm) ^d |
|----------------------------------|--|--|----------------------------------|
| TBT ^b | <u>291</u> , <u>304</u> , 314 | 298 | 323, 333 |
| 2MeTBT | <u>262(4,23)</u> , <u>270(4,34)</u> , 294(4,27), 305(4,17)ep, 313(5,00) | 275, 290 _{ep} <u>304</u> | 334 ^c |
| 3MeTBT | <u>260(4,17)</u> <u>271(4,27)</u> , 292(4,23), 303(4,07)ep, 315(3,77) | 273, <u>292</u> , 302 _{ep} , 316 _{ep} | 335 |
| 2,3MeTBT | <u>274(4,51)</u> , 294(4,50), 305(4,41)ep 315(4,14)ep | 273 _{ep} <u>302</u> | 336 |
| 3MeOTBT | 279(4,23), 291(4,23), 306(3,95)ep, 319(3,90) | <u>291</u> ^c 304 319 | 331 _{ep} , <u>345</u> |
| 6MeOTBT-2- COOCH ₃ | 257(4,14), 286(4,39), <u>337(4,51)</u> | 285 <u>336</u> | 406 |
| TBTBT | <u>255(3.91)</u> , 300(3.76) 341(3.11) | <u>272</u> 304 335 | <u>380</u> |

^a Les concentrations des monomères sont de 10⁻⁶ M pour l'absorption électronique, et pour les spectres de fluorescence.

^b Réf. [10]

^c Longueurs d'onde d'absorption (λ_A). Les valeurs soulignées correspondent aux maximums des spectres respectifs. Les logarithmes des coefficients d'absorption molaire ϵ sont exprimés en M⁻¹ cm⁻¹ ou en (ur)⁻¹ l cm⁻¹. Précision des longueurs d'onde : ± 1 nm.

^d Longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) de fluorescence. Les valeurs soulignées correspondent aux maximums des spectres respectifs. Précision des longueurs d'onde : ± 1 nm.

2.2 Spectroscopie de fluorescence des monomères :

Les spectres de fluorescence des différents monomères ont été obtenus en solution dans le DMSO. Les caractéristiques des spectres d'émission et d'excitation des différents dérivés du TBT sont données dans le Tableau.2.

Les spectres d'excitation des monomères contiennent des bandes généralement localisées à des longueurs d'onde comparables à celles des spectres d'absorption (Fig.9). Comme indiqué dans le Tableau 2, les dérivés méthylés et méthoxylés présentent des bandes localisées dans la région 275-320nm. Par contre, comme dans le spectre d'absorption, le 6-MeOTBT-2-COOMe présente une bande intense vers 336 nm, due essentiellement à l'interaction électronique de type « push-pull » entre les groupes méthoxy (substitué sur le cycle phénylique) et COOCH₃ (situé sur le cycle thiophénique).

Dans le cas des spectres d'émission des monomères, la Fig.10 montre que les dérivés méthylés et méthoxylé du TBT présentent un maxima d'émission dans la gamme 333-336nm alors le 6MeOTBT-2-COOCH₃ présente un pic intense à 410nm. Ce dernier pic est fortement déplacé vers les grandes longueurs d'onde. En effet, l'introduction de deux substituants ayant des effets mésomères importants, l'un très électro-accepteur (COOCH₃) et l'autre fortement électrodonneur (MeO) dans le système hétéroaromatique du TBT et leur interaction électronique provoque au déplacement important du maximum d'émission de fluorescence vers le rouge.

Enfin il convient de noter que quatre des cinq monomères, dont les spectres de fluorescence sont présentés dans la Figure 10, possèdent des spectres d'émission de même allure du fait de la similarité de leur structure moléculaire, avec des substituants tous situés sur le cycle thiophénique, ce qui leur confère des propriétés physicochimiques très comparables. En fait, seul le 6-MeO-TBT-2-COOCH₃, qui possède aussi une substitution sur le cycle phénylique, présente un spectre d'émission de forme différente, avec un pic fortement déplacé vers le rouge.

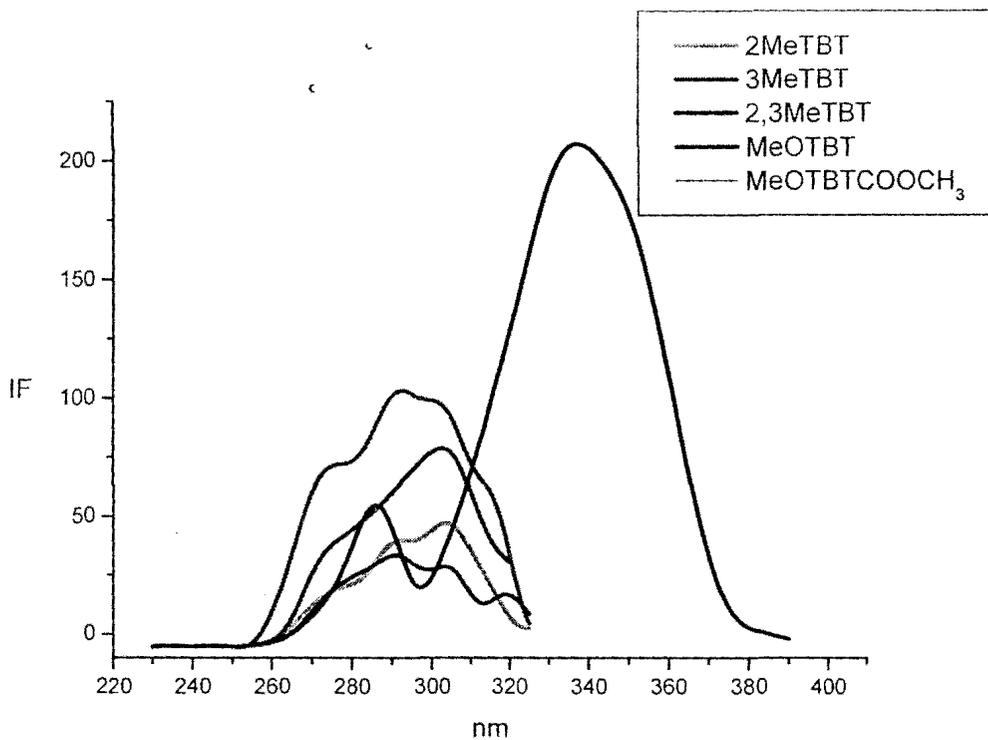


Fig.9 : Spectre d'excitation des différents dérivés substitués du TBT dans le DMSO

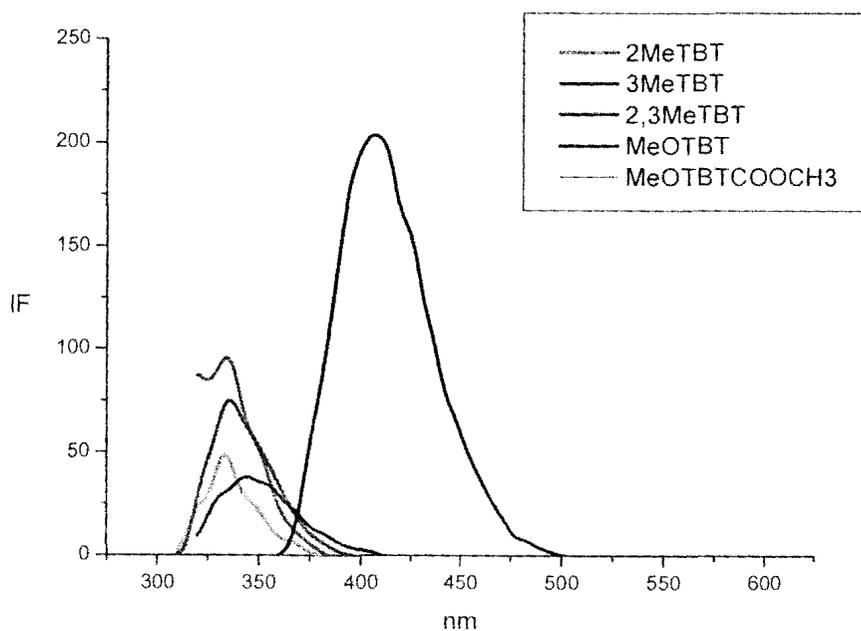


Fig.10 : Spectre d'émission des différents dérivés substitués du TBT dans le DMSO

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés électrochimiques et nous avons effectué l'électropolymérisation de trois dérivés substitués du TBT (3-MeOTBT, 2,3-diMeTBT et 6-MeOTBT-2-COOMe) dans l'acétonitrile. Nous avons également examiné les propriétés optiques de ces monomères.

Les poly(3-MeOTBT) et poly(2,3-diMeTBT) donnent des films minces sur l'électrode de platine alors que les oligomères formés lors de l'électropolymérisation du 6-MeOTBT-2-COOMe sont solubles dans le solvant d'électrosynthèse. Ces dérivés sont tous caractérisés par des potentiels d'oxydation inférieurs à celui du dérivé non substitué, le TBT.

De manière générale, les dérivés méthoxylés du TBT présentent les plus faibles valeurs de potentiel d'oxydation en raison de l'important effet électro-donneur du groupe méthoxy alors que ceux substitués par un ou deux groupes méthyle sur le cycle thiophénique ont des potentiels d'oxydation du même ordre de grandeur. La valeur du potentiel d'oxydation du 6-MeOTBT-2-COOMe est par contre proche de celle du TBT. Ceci s'explique par la compensation de l'effet électro-accepteur du groupement COOMe par l'effet électrodonneur du groupe MeO (effet « push-pull »).

Sur le plan des propriétés optiques, la position des bandes d'absorption des TBT substitués dépend de la nature des substituants. Dans le cas du 6-MeOTBT-2-COOMe, on observe l'apparition vers les grandes longueurs d'onde d'une bande très intense de transfert de charge, due à l'effet « push-pull » déjà signalé des groupes MeO et COOMe. Le même effet produit l'apparition d'une bande intense d'émission de fluorescence, fortement déplacée vers le rouge.

Références bibliographiques

- 1 D. Gningue-Sall, M. M. Dieng, J. J. Aaron and P. C. Lacaze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 1731.
- 2 M. Fall, L.Assogba, J.J.Aaron, M.M.Dieng, *Synth. Met.* **123** (2001) 365
- 3 M. Fall, J.J. Aaron, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *J. Chim. Phys.* **95** (1998) 1559
- 4 M. Fall, J.J. Aaron, N. Sakmeche, M.M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **93** (1998) 175
- 5 N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J.J. Aaron, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *Langmuir* **15** (1999) 2566.
- 6 N.Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini , J. C. Lacroix, J.J.Aaron, P. C. Lacaze, *Synth. Met.*, **84** (1997) 191.
- 7.I. Fouad, Z. Mechbal, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, F. Maurel, J.J. Aaron, P.Vodicka, K. Cernovska, V. Kozmik , J. Svoboda *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 1711.
8. G.Bidan, E.M.Genies et M.Lapokowski, *Synth. Met.*, **31** (1989) 327.
9. G.Tourillon, in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, T.A. Skotheim (Ed), M. Decker, New York, 1986, p.293.
- 10.J.J. Aaron, Z. Mechbal, A. Adenier, C. Parkanyi, V. Kozmik, J. Svoboda, *J. Fluorescence* **12** (2002) 231.

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, nous avons pu montrer qu'il était possible d'électrosynthétiser de nouveaux polymères conducteurs électroactifs et fluorescents à partir de dérivés substitués des thiénobenzothiophènes (TBT), récemment préparés en collaboration avec une équipe tchèque de l'Institut de Technologie Chimique de l'Université de Prague

Ainsi, nous avons pu électrosynthétiser des films de poly[1-(thiophène-2-yl)benzothiéno[3,2-b]benzothiophène] [poly(TBTBT)] dans l'acétonitrile et en milieu micellaire eau-méthanol contenant du SDS. En milieu micellaire, des films minces de polymère sont obtenus sur des électrodes de platine, tandis qu'en milieu organique, des films de poly(TBTBT) très épais (de 0,5 à 3,0 μm , selon le temps d'électrolyse) sont électrodéposés et ont pu être caractérisés électrochimiquement et par spectroscopie. L'analyse MALDI-TOF et IR-TF du poly(TBTBT) obtenus en milieu acétonitrile, confirmée par la théorie des orbitales moléculaires(OM), montre que ces films conducteurs électroactifs ont une structure moléculaire caractérisée par des couplages au niveau du cycle thiophénique pendant et sur le noyau phényle interne et des oligomères de chaîne relativement courte. De plus, les films de poly(TBTBT) à l'état solide (sur plaques ITO) et en solution possèdent des propriétés optiques remarquables. Ces films présentent l'intérêt d'émettre une forte fluorescence dans la partie visible du spectre, ce qui pourrait conduire à des applications pour la fabrication de diodes électroluminescentes.

Nous avons aussi effectué l'étude des propriétés électrochimiques et optiques du 2-MeTBT et du 3-MeTBT ainsi que des polymères correspondants, préparés dans l'acétonitrile et en milieu micellaire partiellement aqueux. Nous avons trouvé que le potentiel d'oxydation du 3-MeTBT était inférieur d'environ 30mV/ECS par rapport à celui du 2-MeTBT. Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité électronique au niveau du thiophène est plus faible dans le 3-MeTBT que dans le 2-MeTBT, ce qui faciliterait l'oxydation du premier monomère. L'effet d'abaissement des potentiels d'oxydation en présence de micelles à base de SDS a aussi été observé lors de l'électrosynthèse du poly(2-MeTBT) et du poly(3-MeTBT). Ainsi, les polymères obtenus présentent des potentiels d'oxydation nettement plus faibles, d'environ 500 et 800 mV/ECS, respectivement pour le poly(2-MeTBT) et poly(3-MeTBT), lorsqu'ils sont électrosynthétisés en milieu micellaire par rapport à l'acétonitrile. De plus, les résultats des analyses IR-TF combinées avec les calculs théoriques d'orbitales moléculaires, ainsi que ceux de spectrométrie MALDI-TOF ont permis de montrer que, dans la structure moléculaire des polymères préparés dans l'acétonitrile, les couplages se faisaient du côté thiophénique

comme du côté phénylique et que les films étaient constitués d'oligomères de chaînes courtes. Le poly(2MeTBT) et le poly(3MeTBT) présentent également des propriétés optiques intéressantes, avec des rendements quantiques de fluorescence plus élevés que ceux des monomères. Cette exaltation de fluorescence est probablement due à l'augmentation de la délocalisation du système électronique résultant de la formation d'oligomères conjugués à courte chaîne

Dans la dernière partie de ce travail nous avons électropolymérisé aussi d'autres dérivés méthoxylé et diméthylé du TBT en milieu acétonitrile. La comparaison des potentiels d'oxydation des différents composés nous a permis de montrer l'effet des différents substituants sur le potentiel d'oxydation. Ainsi le groupe méthoxy abaissait plus le potentiel que le groupe méthyle du fait de sa plus grande force électrodonnatrice. Le potentiel d'oxydation du 6-MeO-2-COOMe-TBT était aussi comparable à celui du TBT non substitué du fait de la compensation des deux effets antagonistes sur ce dérivé.

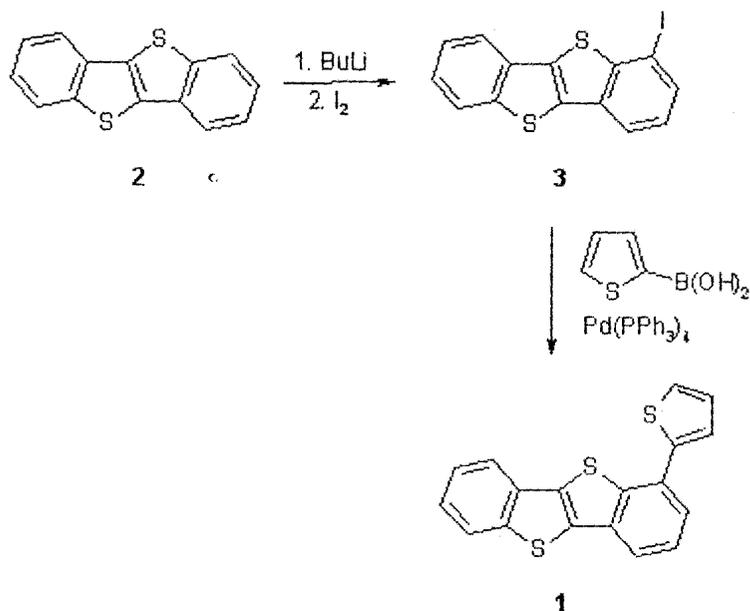
Ce dernier monomère possède entre autre un maximum de fluorescence très déplacé vers le rouge, ce qui laisse présager le vif intérêt d'effectuer ultérieurement l'étude des propriétés optiques du polymère correspondant dont le maximum serait probablement déplacé vers les grandes longueurs d'onde, ce qui pourrait donner lieu à des applications intéressantes pour ce polymère, comme la fabrication de diodes électroluminescentes.

Comme autre perspective de ce travail, nous envisagerons aussi d'améliorer les conditions d'électropolymérisation du 2,3-diMeTBT et de procéder à son électrosynthèse en milieu micellaire afin de compléter les études de caractérisation et les calculs théoriques des dérivés méthylés du TBT.

Annexes

1. Synthèse des monomères :

1.1. Synthèse du TBTBT



1.1.1. Obtention du 1-iodobenzothiéno[3,2-b]benzothiophène (3)

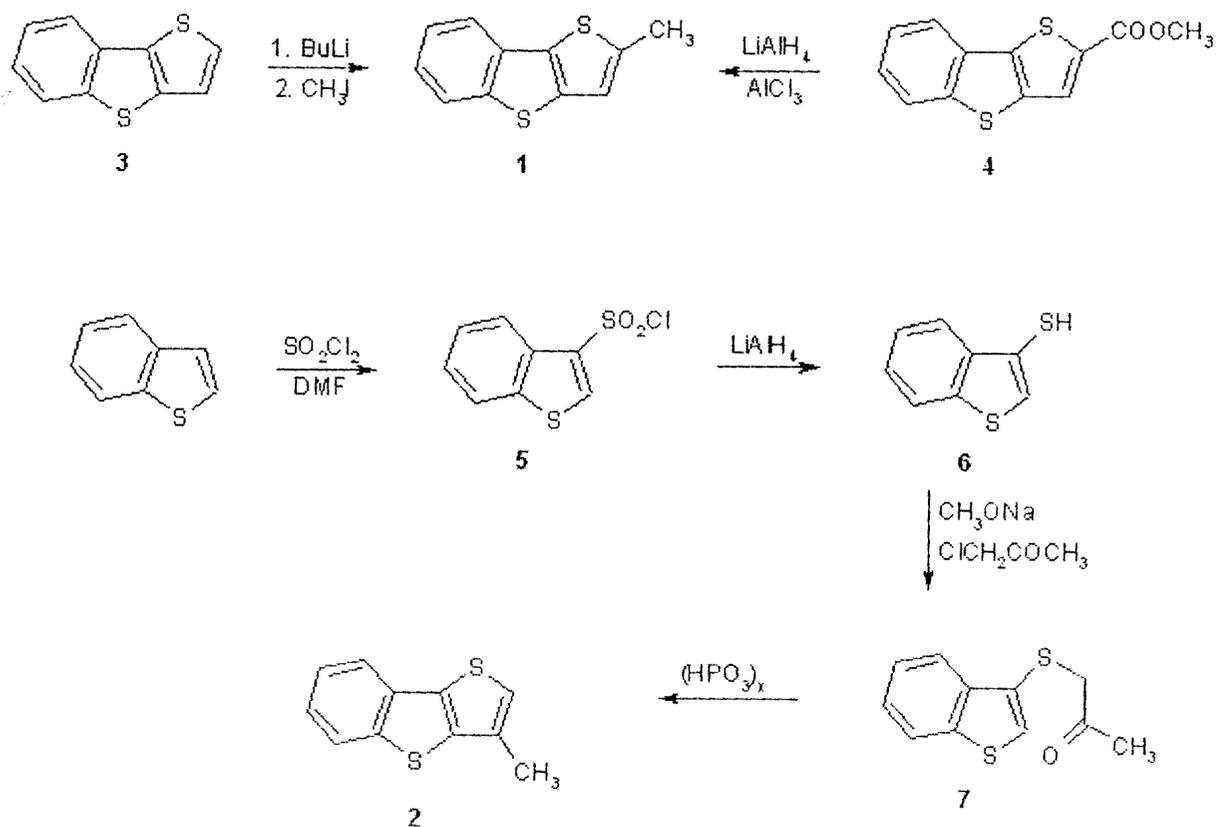
A une solution de benzothiéno[3,2-b]benzothiophène (2) (5,0g ; 20,8mmol) dans le THF sec (250ml) à -78°C, on ajoute goutte à goutte une solution de butyllithium dans l'hexane (20ml d'une solution de 2,5M ; 50mmol). On procède à l'agitation de cette solution à 0°C pendant 20minutes, puis on la refroidit jusqu'à -78°C avant d'y ajouter une solution d'iode (10,0g ; 39,4mmol). On enlève le bain de refroidissement et on agite encore le mélange à 20°C pendant 1h. L'excès d'iode est neutralisé avec une solution aqueuse de sulfite acide de sodium à 10% (100ml), puis la solution organique est recueillie et évaporée à sec. Le produit brut obtenu est dissous dans du dichlorométhane (200ml), puis lavé avec de l'eau (100 ml), séché avec du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est évaporé. La recristallisation avec du toluène donne 5,50g de 3 avec un rendement de 72%.

1.1.2. Obtention du 1-(thiophen-2-yl)benzothiéno[3,2-b][1]benzothiophène (1)

Un mélange contenant le composé 3 (2,0g; 5,46 mmol), de l'acide 2-boronique thiophène (1,0g; 8,20mmol), du tétrakis(triphénylphosphine)palladium (230mg; 0,119mmol), du carbonate de potassium (8ml d'une solution aqueuse 2M; 16mmol) et du 1,2-diméthoxyéthane (150 ml) est chauffé à reflux pendant 4 h dans une atmosphère d'azote. Ce mélange est refroidi à température ambiante, acidifié avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10% et lavé avec du toluène (3x70ml). Cette solution organique est lavée avec

une solution aqueuse de carbonate acide de sodium (20 ml) et une solution aqueuse saturée de sel (20 ml) , puis séchée avec du sulfate de magnésium anhydre avant d'être évaporée. Le résidu a été purifié par chromatographie sur colonne(gel de silice ; élution avec l'hexane) et la fraction contenant le produit est recueillie et évaporée. Sa recrystallisation avec l'acétate d'éthyle donne 1,38g (78%) de TBTBT (**1**).

1.2. Synthèse du 2-MeTBT et du 3-MeTBT



1.2.1. Synthèse du 2-MeTBT(1)

Le 2-MeTBT peut être synthétisé par l'un des deux méthodes suivantes :

- 1^{ère} méthode: A une solution de thiéno[3,2-b]benzothiophène **3** (3,0mg ; 15,8mmol) dans le THF sec (80ml) à - 78°C, on ajoute goutte à goutte du n-butyllithium (8,9ml d'une solution 2,67 M dans l'hexane) avant d'agiter pendant 1h entre 0-10°C. Dans la solution refroidie à - 78°C, on ajoute de l'iodure de méthyle puis on continue l'agitation pendant 3h à température ambiante. Le mélange est dilué avec de l'acétate d'éthyle et séché avec du sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé puis le produit cristallisé avec du méthanol donne 2,49g de 2MeTBT avec un rendement de 91%.
- 2^{ème} méthode: A une solution de LiAlH₄ (1,33 ; 35mmol) dans l'éther (40ml) on ajoute lentement une solution de chlorure d'aluminium(4,67g ;35mmol) dans l'éther(30ml) en agitant et en refroidissant ce mélange à 0°C pendant 1h. On ajoute goutte à goutte à ce mélange une solution de 2-méthyl-thiéno[3.2-b]benzothiophène-2-carboxylate (**4**) (2.48 g; 10 mmol) dans l'éther (50 ml) en chauffant à reflux pendant 1h. Après refroidissement de la solution à 0°C, la réaction est arrêtée en ajoutant 10ml d'acétate d'éthyle et HCl aq à 10% (50ml). La phase organique est séparée, lavée avec de l'eau (100ml) et séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le produit brut obtenu après évaporation est purifié par chromatographie sur colonne et donne 1,74g de 2-MeTBT avec un rendement de 85%.

1.2.2. Synthèse du 3-MeTBT (2)

1.2.2.1. Obtention du chlorure de benzo[b]thiophène-3-sulfonyle (**5**)

A une solution de SO₂Cl₂ fraîchement distillé (50,4g ; 0,37 mol), on ajoute du DMF (28,3g ;0,39mol) en agitant, puis on refroidit pour maintenir la température en dessous de 30°C. Le complexe visqueux SO₂Cl₂/DMF obtenu est agité pendant 30 minutes à température ambiante. Puis on y ajoute du benzo [b] thiophène et le mélange est chauffé à 95°C pendant 3 h. Il est ensuite décomposé avec de l'eau froide (150 mL) et lavé avec du chloroforme (3 x100 mL).La solution organique obtenue est lavée avec une solution saturée de carbonate acide de sodium (50 mL). Cette solution est séchée avec du sulfate de 154 magnésium anhydre. La recristallisation avec un mélange acétate d'éthyle - hexane donne 34,7g du chlorure (**5**) avec un rendement de 68%.

1.2.2.2. Obtention du benzo[b]thiophène-3-thiol (6)

Une solution de LiAlH_4 (14,4g ; 0,38mol) dans le THF (300mL) est lentement ajoutée à une solution de chlorure (5) (24,0 g, 0,103 mol) dans le THF à 40-50°C en agitant. Le mélange est chauffé à reflux pendant 5 jours, puis décomposé avec une solution aqueuse de HCl à 10% (500mL). La couche organique est séparée et la solution aqueuse est lavée avec de l'éther (3 x 200mL). Les solutions organiques combinées sont lavées avec une solution aqueuse saturée de sel (150 ml) et séchées avec du sulfate de magnésium anhydre. Le produit huileux obtenu est purifié par chromatographie sur colonne pour donner 13,7g (80%) de (6) sous forme d'une huile visqueuse.

1.2.2.3. Obtention de la 3-benzo[b]thiénylthio)acétone (7)

Une solution de thiol (6) (2g ; 12mmol) dans le dichlorométhane (15mL) est ajoutée à une solution de méthoxylate de sodium (0,72 g ; 13 mL) dans le méthanol (10 mL) et la solution est agitée à température ambiante pendant 30 minutes. On ajoute de la chloroacétone et le mélange est chauffé à ébullition pendant 1 h, dilué avec de l'eau (50 mL), puis les couches aqueuse et organique sont séparées. La couche aqueuse est lavée avec de l'éther (3 x 20mL) et la solution organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de sel (20 mL) et séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation le résidu obtenu est séparé par chromatographie sur colonne et donne 1,80g (60 %) de 7 sous forme d'une huile rouge sombre qui se solidifie.

1.2.2.4. Obtention du 3-méthylthiéo[3.2-b][1]benzothiophène (1)

Un mélange de 3-benzo[b]thiénylthio)acétone (7) (3,90g ; 17,5mmol), d'acide phosphorique (30ml) et de chlorobenzène est chauffé à reflux avec une agitation rigoureuse pendant 7h. Après refroidissement et décomposition du mélange avec de l'eau froide (100 mL), les couches sont séparées et la couche aqueuse est lavée avec de l'éther (3x50ml). La solution organique est lavée avec de l'eau (50ml) puis séché avec du sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne pour donner 3,30g (92 %) de 2.

2. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées avec une cellule électrochimique à 3 électrodes reliée à un potentiostat / galvanostat. Un disque de platine massif ($19,6.10^{-3} \text{ cm}^2$) est utilisé comme électrode de travail pour les études électrochimiques alors que les films de polymères analysés sont électrosynthétisés sur du verre platiné. La contre- électrode est constituée d'acier inox et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. L'électropolymérisation est effectuée dans LiClO_4 0,1M dans l'acétonitrile ou dans un milieu micellaire contenant HClO_4 0,39 M + SDS 0,1 M dans un mélange 9/91 v/v eau / méthanol.

3. Mesures spectrales et de rendements quantiques

Tous les spectres IR ont été enregistrés avec un spectromètre IR-TF Magna 860 (Nicolet Instrument Corp., Madison, WI, USA).

Les spectres IR des monomères en pastille KBr ont été obtenus par spectroscopie IR de transmission à l'aide d'un détecteur DTGS, avec une résolution de 4 cm^{-1} et par accumulation de 50 balayages. Les spectres des films de polymères électrodéposés sur surfaces de platine ont été obtenus par Spectroscopie de Réflexion Absorption Infra Rouge (en anglais IR-RAS pour Infra Red Reflexion Absorption Spectroscopy) à l'aide d'un semi-photodétecteur haute sensibilité MCT-A (fréquence de coupure 625 cm^{-1}), avec une résolution de 4 cm^{-1} et par accumulation de 100 balayages. Deux types de platines d'analyse IRRAS, l'une à angle d'incidence standard de 30° , l'autre à grand angle d'incidence de 80° , ont été utilisées, en fonction de l'épaisseur des films déposés et de leur surface. La platine grand angle a été initialement utilisée pour vérifier l'homogénéité des films. En raison de la petite taille de certains échantillons de polymère, des masques de 7 mm et 13 mm de diamètre ont été employés, pour restreindre au strict dépôt de matière la surface à analyser. Le corollaire de l'utilisation de ce dispositif est une réflexion additionnelle du faisceau IR par le masque lui-même, ce qui entraîne une diminution du rapport signal/bruit. Les corrections de ligne de base et déterminations des nombres d'onde ont été réalisées avec le logiciel de traitement spectral intégré OMNIC v7.2. La banque de données spectrale IR Aldrich (18500 composés) a été utilisée pour procéder à quelques analyses spectrales comparatives.

Tous les spectres simulés des monomères ont été réalisés à partir des spectres de raies théoriques, en construisant sur chacune d'elle une courbe lorentzienne de largeur de bande à mi hauteur égale à 5 cm^{-1} (à peu près une fois la résolution). Afin de prendre en compte le

phénomène d'élargissement de bande observé dans les spectres IR expérimentaux des poly(2Me TBT) et poly(3MeTBT), une largeur de bande à mi hauteur de 10 cm^{-1} a été choisie pour calculer les spectres simulés des différents dimères et trimères.

Les spectres MALDI-TOF (Matrix assisted laser desorption-ionization, time of flight) des polymères sont obtenus avec le spectromètre Voyager Elite en utilisant comme matrice l'acide 2,5-dihydroxy-benzoïque.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) sont obtenues à l'aide d'un appareil Leica modèle S440 équipé d'un filament de tungstène et en utilisant un détecteur à quatre secteurs pour les électrons secondaires et rétro-diffusés.

Les spectres d'absorption UV-visible des monomères et des polymères sont enregistrés dans différents solvants organiques avec un spectromètre d'absorption UV- visible Perkin Elmer modèle Lambda 2. Les spectres des polymères sont aussi obtenus à l'état solide sur plaques d'ITO (indium tin oxide).

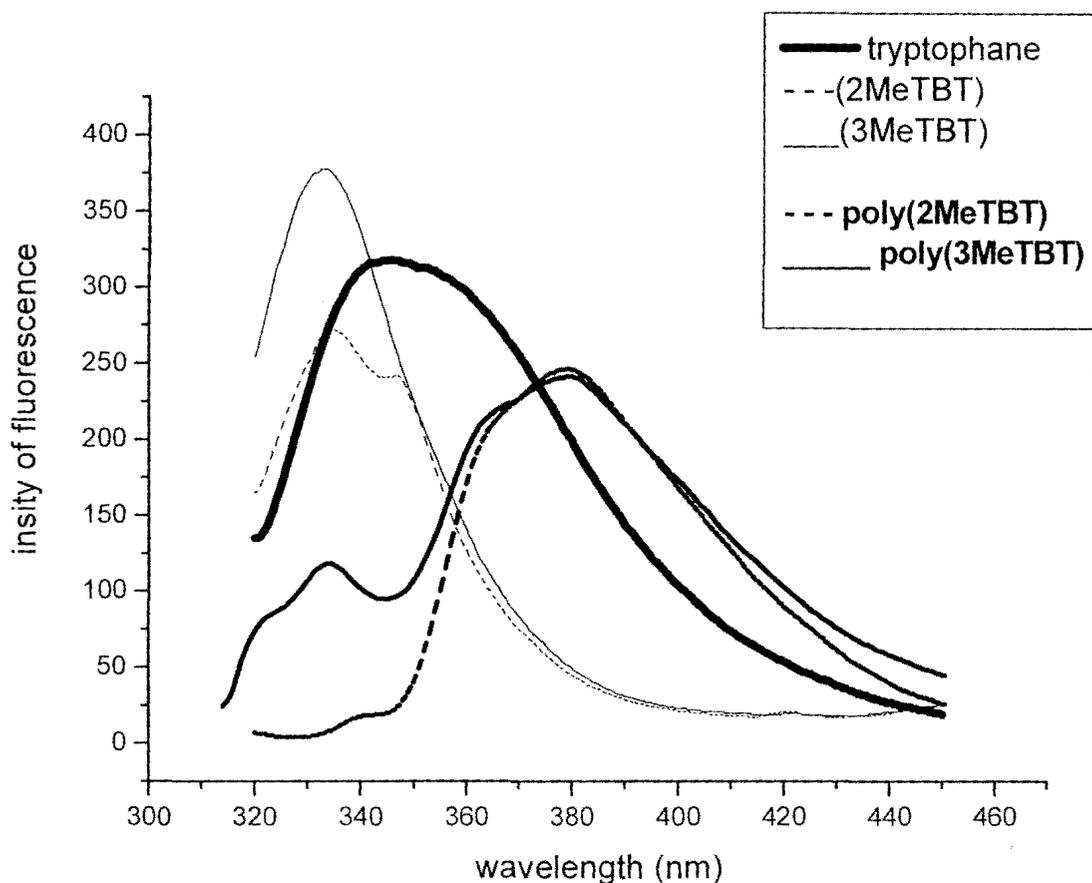
Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence dans les différents solvant et sur ITO sont obtenus avec un spectromètre de luminescence Perkin Elmer modèle LS-5 . Toutes les mesures spectrales sont effectuées à température ambiante.

Les rendements quantiques de fluorescence (Φ_f) du 2-MeTBT, du 3-MeTBT et de leurs polymères sont mesurés en comparant les aires intégrées des spectres d'émission de ces composés (mesurés sur un spectromètre de luminescence Perkin Elmer modèle LS-50) avec celle du spectre d'émission du tryptophane qui a été utilisé comme standard ($\Phi_f = 0,13$ à $^\circ\text{C}$ [1]). Les rendements quantiques Φ_f sont ainsi obtenus à l'aide de la formule suivante:

$$\Phi_{f,X} = \Phi_{f,S} A_X D_S / A_S D_X$$

Avec: $\Phi_{f,S}$ = rendement quantique du tryptophane (standard, S), D = aire intégrée du spectre d'émission corrigé du standard (S) et du composé étudié (X), et A = la densité optique du standard (S) et du composé étudié (X).

Pour la mesure des rendements quantiques tous les composés ont été excités à la même longueur d'onde (300nm). L'excitation à 300nm du tryptophane en solution aqueuse diluée H_2SO_4 0,05 M produit une bande d'émission avec un maximum à 344 nm.



Spectres d'absorption UV - visible (A) du 3-MeTBT et (B) du poly (3-MeTBT) $1,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le DMSO.

5. Méthodes de calculs théoriques

La méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour les calculs théoriques des monomères. Les géométries des radicaux cations et des espèces neutres sont optimisées sans contraintes de symétrie, en employant les fonctionnelles à trois paramètres de Becke (B3LYP) [2] et l'ensemble de base 6-31G (d) [3]. Les calculs sont effectués avec le programme Gaussian 98 [4]. Chaque radical cation est traité comme un système à couche ouverte (uB3LYP).

Références bibliographiques

1. R. F. Chen, *Anal. Lett.*, **1**, (1967) 35
2. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
3. P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **66**, (1972) 217. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, in *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York NY, 1986.
4. Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, 1998.

Glossaire

| | |
|--------------------|---|
| BT | Bithiophène |
| BTI | Benzothienoindole |
| BTBT | Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophène] |
| DTT | Dithieno[3,2-b ;2',3'-d]thiophène |
| DMOT | 3,4-dimethoxythiophène |
| EDOT | Ethylenedioxythiophène |
| IR-TF | Infra Rouge à Transformée de Fourier |
| LiClO ₄ | Lithium perchlorate |
| MeTBT | methyl thieno[3,2-b][1]benzothiophène |
| MeOTBT | methyl thieno[3,2-b][1]benzothiophène |
| LiClO ₄ | Lithium perchlorate |
| PMOT | Poly(methoxythiophène |
| P3MT | Poly-3-methylthiophene |
| P3OT | Poly-3-octylthiophene |
| PDABT | Poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophène) |
| PAT | Poly(3-alkylthiophènes) |
| PEDOT | Poly(3,4-ethylenedioxythiophène) |
| Poly(TBT) | Poly[thieno[3,2-b][1]benzothiophène] |
| Poly(MeOTBT) | Poly[6-methoxythieno-[3,2-b] [1]benzothiophène] |
| OM | Orbitale Moléculaire |
| PVC | Polychlorure de vinyle |
| PC | Polymères conducteurs |
| CMC | Concentration micellaire critique |
| DMSO | Dimethylsulfoxyde |
| DMF | Dimethylformamide |
| THF | Tétrahydrofurane |
| TBT | Thieno[3,2-b]benzothiophène |
| TBTBT | 1-(Thiophène-2-yl)Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophène |
| TT | Thieno[2,3-b]thiophène |
| SDS | Sodium dodecylsulfate |

Erratum

Page 41 : figure de l'encart manquante

Page 46 : dernier paragraphe : lire **La bande intense localisée à 751 cm^{-1} et non 715**

Page 51 : poly(TBTBT) et non poly(TBTBT) TBTBT

Page 82 : diffusion et non adsorption

Page 98 : titre tableau 3 : 3MeTBT et non 2MeTBT

Page 103 : C8 (0,201) au lieu de C8 (0,251)

Communications

1. "A novel fluorescent, conducting polymer: Poly[1-thiophene-2-yl] benzothieno[3,2-b].
Electrosynthesis, characterization and optical properties"

Ch. Lo, A. Adenier, K. I. Chane Ching, F. Maurel, J. J. Aaron, B. Kosata, J. Svoboda,
Synth. Met, 156, (2006), 256

2. "Electrochemical and spectral studies of two new methyl- thieno[3,2-b]benzothiophenes and their polymers electrosynthesized in organic and micellar media - A novel theoretical approach for oligomer characterization"

Ch. Lo, A. Adenier, F. Maurel, J. J. Aaron, K. Kosmic, J. Svoboda, (**soumis Synthetic. Metals**)

Actes de congrès internationaux

- ✓ Synthèse électrochimique et caractérisation de nouveaux polymères conducteurs à base de benzothiophène : 2MeTBT et 3MeTBT (**journées polymères conducteurs, Batz sur Mer 12 -16 Sept 2005**)
Ch. Lô, J.J. Aaron
- ✓ Synthèse et propriétés optiques en milieu micellaire et organiques de nouveaux polymères conducteurs (**journées polymères conducteurs, Dourdan 12 -15 Sept 2003**)
Ch. Lô, J.J. Aaron

Summary of the thesis

Electrosynthesis, study of the optical and physicochemical properties, structural characterization of conducting materials obtained from benzothienothiophenes- Effect of organized media

The objective of this thesis was to carry out the electrosynthesis, and to study the structural and optical characteristics of new conducting polymers containing benzothienothiophenes. We prepared films of poly(1[thiophene-2-yl] benzothieno[3,2-b]benzothiophene), poly(2-methyl-thieno[3,2-b]benzothiophene) and poly(3-methyl-thieno[3,2-b]benzothiophene) in acetonitrile and partially-aqueous micellar medium containing SDS. A lowering of the oxidation potentials of the corresponding monomers was observed in the micellar medium, relatively to the acetonitrile medium. Using MALDI-TOF and IRTF analyses as well as MO theoretical calculations, based on a mechanism of coupling by radical-cations, we have determined the structures of the obtained short-chain oligomers. These polymer films are characterized by an important red-shift of the fluorescence maximum compared to that of the corresponding monomer. In order to determine the effect of substituents on the electropolymerization process and optical properties, we also proceeded to the electropolymerisation of other thieno[3,2-b]benzothiophenes, variously substituted by methyl, acetate of methyl and/or methoxy groups. We have compared the optical properties of these various monomers which because of their interesting UV absorption and fluorescence characteristics, might be applied to build electronic components by using the corresponding polymers.

Résumé de la these

Electrosynthèse, étude des propriétés optiques et physico-chimiques, caractérisation structurale de matériaux conducteurs obtenus à partir de benzothiénothiophènes- Effet des milieux organisés

L'objectif de cette thèse est de procéder à l'étude de l'électropolymérisation et de donner les caractéristiques structurales et optiques de nouveaux polymères conducteurs à base de benzothiénothiophène. Nous avons préparé des films de poly (1[thiophène-2-yl]benzothiéno[3,2-b]benzothiophène), de poly(2-méthyl-thiéno[3,2-b]benzothiophène) et de poly(3-méthyl-thiéno[3,2-b]benzothiophène) en milieu acétonitrile et en milieu micellaire partiellement aqueux contenant du SDS. Un abaissement des potentiels d'oxydation des monomères correspondants dans le milieu micellaire, est observé par rapport au milieu acétonitrile. Nos analyses MALDI-TOF et IR-TF confirmées par des calculs d'OM basés sur un mécanisme de couplage par radicaux-cations ont permis de déterminer les sites de couplage lors de l'électropolymérisation et de donner les structures des oligomères de courtes chaînes obtenus. Ces films sont caractérisés par une forte fluorescence et par un déplacement important vers le rouge de leur maximum d'émission et d'excitation de fluorescence par rapport à ceux des monomères correspondants. Nous avons aussi procédé à l'électropolymérisation d'autres dérivés du thiéno[3,2-b]benzothiophène diversement substitués par des groupes méthyle, acétate de méthyle et/ou méthoxy en vue de déterminer l'effet des substituants sur le processus d'électropolymérisation et sur les propriétés optiques de ces types de monomères. Nous avons aussi effectué une comparaison des propriétés optiques des ces différents monomères qui constituent, compte tenu de leurs spectres d'absorption UV et de fluorescence, de bons candidats pour la fabrication de composants électroniques à partir de leur polymères.

Mots clés : micelle ; électropolymérisation ; thienobenzothiophène ; propriétés optiques ; polymère conducteur