

Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérives du thiophène

Dora Demeter

▶ **To cite this version:**

Dora Demeter. Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérives du thiophène. Autre. Université d'Angers, 2008. Français. NNT : . tel-00435521

HAL Id: tel-00435521
https://theses.hal.science/tel-00435521

Submitted on 24 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérivés du thiophène

Dora Demeter

Thèse de doctorat

Année 2008

Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérives du thiophène

Thèse en cotutelle

Spécialité: Chimie Organique

École Doctorale d'Angers
École Doctorale de Cluj-Napoca

Présentée et soutenue publiquement le 7 octobre 2008, à Cluj-Napoca

par **Dora Demeter**

Devant le jury ci-dessous:

L. Silaghi-Dumitrescu	Professeur, Université «Babes-Bolyai»	Président
J. Rault-Berthelot	Directeur de recherche CNRS, Rennes 1	Rapporteur
M. Andruh	Professeur, Universite de Bucarest	Rapporteur
P. Blanchard	Directeur de recherche CNRS, Angers	Examinateur
C. Silvestru	Professeur, Université Babes-Bolyai	Examinateur
J. Roncali	Directeur de recherche CNRS, Angers	Directeur de thèse
I. Grosu	Professeur, Université «Babes-Bolyai»	Directeur de thèse

Abstract:

This work deals with the development of new strategies of fonctionnalisation of oligo- and poly-thiophenes with a view to their possible applications as molecular sensors or molecular actuators.

The first part describes the synthesis of three new series of macrocycles. Two of them are based on the bithiophene unit. These macrocyclic systems were electrochemically polymerized to give a series of new electroactive functional polythiophenes with several macrocyclic cavities and presenting certain sensitivity towards Li^+. This strategy has been extended to the design of a new class of dynamic nanosystems capable to give rise to molecular motion upon chemical stimulation of a driving group incorporated in the polyether loop. The third series is based on the terthiophene unit containing a median EDOT group, which prevent any conformational changes produced by the complexation of Pb^{2+} by the polyether chain connected to the π-conjugated system, in contrast with the parent system devoid of EDOT unit.

The second part of this work is focused on the synthesis of a new series of oligothiophenes containing the cyanovinyl group modifying the conditions of the classic Knoevenagel condensation and the development of two new strategies of fonctionnalisation of the thiophene derivatives.

In the last part we tested the reactivity of 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile, a new reactive used for the introduction of the 2-cyanoethylsulfanyl group, developed in the first part of this work, on the thiophene and benzene derivatives.

Key words:

Linear π-conjugated systems

Oligothiophene

Fonctionnalisation

Complexation

Dynamic nanosystems

Molecular sensors

Introduction générale **4**

1. Généralités sur les polythiophènes **7**

1.1. Introduction 7
1.2. Synthèse des polythiophènes 8
1.2.1. Synthèse chimique 8
1.2.2. Synthèse électrochimique 9
1.3. Facteurs structuraux et PTs fonctionnalisés de première génération 10
1.4. Optimisation de la structure du précurseur – PTs de seconde génération 13

2. Oligothiophènes fonctionnalisés par des anneaux macrocycliques **18**

2.1. Introduction: rappel bibliographiques sur les polythiophènes fonctionnalisés par des éthers couronnes 18
2.2. Bithiophènes pontés par une chaîne polyéther *via* des atomes des soufres 27
2.2.1. Synthèse des macrocycles 27
2.2.2. Complexation de cations métalliques 31
2.2.3. Conclusion 33
2.3. Bithiophènes pontés par une chaîne polyéther *via* le groupement méthoxy 34
2.3.1. Synthèse des macrocycles 34
2.3.2. Complexation de cations métalliques 39
2.3.3. Conclusion 40
2.4. Terthiophènes pontés par une chaîne polyéther *via* des atomes des soufres 42
2.4.1. Synthèse des macrocycles 42
2.4.2. Complexation de cations métalliques 47
2.4.3. Conclusion 52

3. Nouveaux oligothiophènes obtenus par condensation de Knoevenagel **54**

3.1. Introduction 54
3.2. Synthèse d'oligomères 58
3.3. Propriétés optiques 67
3.4. Propriétés électrochimiques 69
3.5. Conclusion 71

4. Nouveau réactif d'introduction de groupes 2-cyanoéthylsulfanyle **72**

4.1. Introduction 72
4.2. Synthèse 82
4.3. Conclusion 87

Conclusion **89**

Annexe Expérimentale **91**

Introduction

Les polythiophènes (PT) constituent une famille de polymères conjugués qui deviennent conducteurs lorsque des électrons sont ajoutés (*dopage n*) ou enlevés (*dopage p*) des orbitales pi conjuguées.

L'étude des polythiophènes - et plus largement des polymères conducteurs - s'est développée au cours des trois dernières décennies et a vu son importance confirmée par l'attribution en 2000 du prix Nobel de chimie à Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa *«pour la découverte et le développement de polymères conducteurs»*.[1]

Leurs propriétés électroniques particulières des polymères conducteurs résultent de la délocalisation électronique (d'électrons π) le long de la chaîne polymère. Ce type de structure confère aux matériaux correspondants les propriétés d'un semi-conducteur à large bande interdite (typiquement > 1.50 eV) et leur permet également de former facilement des complexes de transfert de charge avec des accepteurs d'électrons et d'acquérir ainsi une conductivité électrique proche de celle de certains métaux.

Les applications des polymères conducteurs concernent des domaines variés comme le stockage d'énergie (batteries, piles), la protection anti-statique et électromagnétique, les semi-conducteurs organiques et les capteurs électrochimiques. La mise en évidence des propriétés d'électroluminescence du poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) par le groupe de Friend en 1990[2] marque un tournant dans les recherches sur les système conjugués. En effet à partir des années 90 les propriétés semi-conductrices de la forme neutre des systèmes conjugués linéaire (SCL) fait l'objet de recherche visant le développement de nouvelles applications dans des domaines tels que les transistors à effet de champ (OFETs), les diodes électroluminescentes (OLEDs) et plus récemment les cellules photovoltaïques (PVs).

Les SCL ont acquis une importance croissante dans le domaine de l'électronique moléculaire, des nanotechnologies, et dans des domaines interdisciplinaires, allant de la biologie à la physique en passant par la chimie et la science des matériaux. L'une des voies de recherche ouverte par la chimie des nano-

[1] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2574, b) A. G. MacDiarmind, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2580, c) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2591

[2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539

objets est la synthèse de systèmes moléculaires dynamiques comme les machines moléculaires.

C'est dans cette perspective que s'inscrivent les travaux réalisés au cours de cette thèse.

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse d'oligothiophènes macrocycliques et à l'analyse de leurs propriétés électroniques et électrochimiques en présence de différents cations métalliques. Au-delà de la sensibilité envers un ou plusieurs cations, la complexation a été également utilisée comme un outil pour générer mouvement au niveau moléculaire.

Afin de permettre l'accès à de nouveaux oligomères à base de thiophène par une méthodologie ne faisant pas intervenir de catalyseur métallique en dernière étape, la condensation de Knoevenagel a été utilisée et les propriétés électroniques et électrochimiques des nouveaux oligomères ainsi synthétisés ont été étudiées.

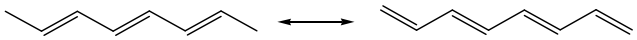
Enfin, dans la dernière partie de la thèse, un nouveau groupement protecteur a été synthétisé et son utilisation comme nouveau réactif d'introduction de groupes 2-cyanoéthylsulfanyle sur des dérivés du thiophène et benzène a été étudiée.

1.1 Introduction

Les polythiophènes (PT) ont acquis rapidement une position prédominante parmi les polymères conducteurs grâce à la combinaison de différentes propriétés spécifiques: stabilité[3], conductivité élevée[4], versatilité structurale[5] et la possibilité d'être synthétisés par la voie électrochimique. Ces propriétés originales ouvrent de nombreuses potentialités dans le domaine des conducteurs électriques des matériaux d'électrode ou des semi-conducteurs organiques.

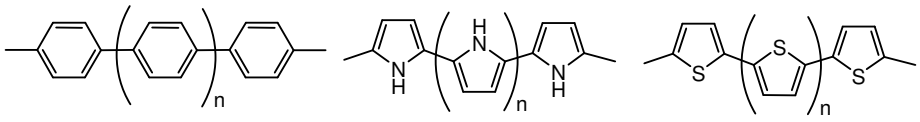
Les systèmes conjugués linéaires (SCL) (oligomères ou polymères) comportent un système d'électrons π, constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles. Dans le cas d'une délocalisation totale des électrons π, toutes les liaisons C-C devraient avoir la même longueur et l'allongement de la chaîne conjuguée conduirait à la fermeture progressive de la bande interdite ou gap (Eg) entre la bande de valence et la bande de conduction.

Les propriétés électroniques spécifiques des polymères conjugués résultent de leur système d'électrons π délocalisé. Le plus simple modèle des polymères de ce type est le polyacétylène[6]:



Polyacétylène

L'instabilité du polyacétylène a conduit au développement d'autres polymères plus stables constitués de motifs aromatiques comme le benzène[7], le pyrrole[8] ou le thiophène[4] ayant une structure conjuguée similaire à celle du polyacétylène.



Polyphénylène **Polypyrrole** **Polythiophène**

[3] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2289
[4] J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 581
[5] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711
[6]) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578
[7] P. Kovacic, M.B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357
[8] a) A.F. Diaz, K. K. Kanakawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635, b) A.F. Diaz, J.C. Lacroix, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 171

Dans les polymères conjugués, l'apparition d'une conductivité électrique implique la création des charges positives le long de la chaîne conjuguée. Ce processus est improprement qualifié de dopage par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, il s'agit en fait de l'oxydation du système conjugué.

Pour les systèmes comme le PT l'état fondamental est non dégénéré et présente deux structures mésomères (aromatique et quinoïque) d'énergie différente.[9] L'oxydation conduit à la formation d'un cation radical ou polaron délocalisé sur plusieurs motifs thiophène et la chaîne adopte alors une structure quinoïque (fig. 1.1).

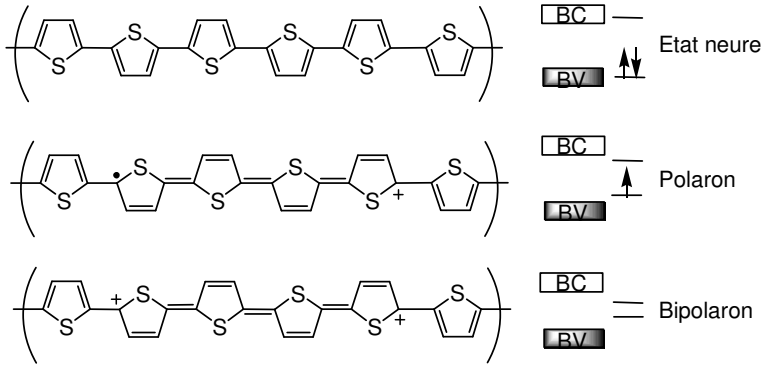


Fig. 1.1 Modification de la structure de bandes du PT résultant du dopage p

A taux d'oxydation ou de dopage plus élevé les polarons se combinent pour former des dications ou bipolarons, qui ont été proposés comme l'espèce chargée dominante.[10]

Afin de développer de nouveaux matériaux organiques semi-conducteurs, il est nécessaire de contrôler la bande interdite du matériau et donc l'écart entre le niveau de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) de la molécule constituant l'unité de base.[11] Les niveaux HOMO et LUMO peuvent être réglés d'une manière fine à l'aide du design moléculaire ou par le contrôle des interactions interchaînes, mais ce dernier point représente encore un problème très complexe.

[9] Y.S. Lee, M. Kertesz, *J. Chem Phys*. **1988**, *88*, 2609
[10] a) J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Sylbey, *Phys. Rev. B*. **1982**, *26*, 5843, b) L. Lauchlan, S. Etemad, T. C. Chung, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B*. **1981,** *24*, 3701, c) T. C. Chung, T. C. Kaufmann, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B*. **1984**, *30*, 702
[11] J. Roncali, *Chem. Rev*. **1997**, *97*, 173

1.2 Synthèse des polythiophènes

L'importance pratique de la chimie des polymères conjugués a entrainé un intense effort de recherche orienté vers l'élaboration et l'optimisation de nouvelles méthodologies de synthèse des PTs. Les polythiophènes peuvent être synthétisés selon deux voies : chimique et électrochimique.

1.2.1 Synthèse chimique

Les polythiophènes peuvent être classés en deux groupes principaux: les PTs non substitués et les PTs fonctionnalisés en position 3 par de différents groupements alkyles. Les poly(3-alkylthiophènes) (PATs) ont suscité un vif intérêt depuis leur synthèse en 1985. [12]

La première polycondensation catalysée du 2,5-dibromothiophène a été simultanément décrite en 1980 par deux groupes. [13] Une première méthode fait appel au couplage d'un dérivé magnésien et d'un bromothiophène en présence d'un catalyseur comme le $Ni(dppp)Cl_2$ (dppp = 1,3-diphénylphosphinopropane), ou $Ni(acac)_2$ (acac = acétilacétonate). La polycondensation-déshalogénation du 2,5-dihalothiophène (où l'halogène peut être le brome, le chlore ou l'iode) en présence de nickel(0)[14] a été également utilisée. Le couplage du 2,5-dilithiothiophène par $CuCl_2$[15] ou la polymérisation du thiophène et du bithiophène en phase gazeuse catalysée par AsF_5 sous pression ont été également proposées. [16] Une autre méthode de synthèse est la polymérisation oxydante à l'aide de $FeCl_3$ proposée par Sugimoto et Yoshino. Cette méthode est surtout utilisée pour la synthèse de PATs.

Les PATs ont suscité un grand intérêt lié à leur grande solubilité dans les solvants courants apportée par les chaînes alkyles. La première synthèse de poly(3-alkylthiophènes) (PAT) a été rapportée par le groupe d'Elsenbaumer en 1985.[12] Les

[12] a) K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci.Eng.***1985**, *53*, 79, b) R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169, c) G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1986**, 1346, d) M. Lemaire, J. Roncali, F. Garnier, R. Garreau, E. Hannecart, French Pat. 86.04744, April 4 **1986**

[13] a) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto*, J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9, b) J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci.*, **1980**, *18*, 2869, c) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214

[14] T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z. H. Zhou, T. Kanbara, K. Saneckika, *Polym. J. (Tokyo)* **1990**, *22*, 187

[15] A. Berlin, G. A. Pagani, F. Sannicolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1663

[16] G. Kossmehl, G. Chatzitheodorou, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, *88*, 3333

PATs sont le plus souvent synthétisés par polymérisation oxydante à l'aide de $FeCl_3$.[17] Cependant, les défauts régio-chimiques et les polymérisations oxydantes qui ne sont pas toujours reproductibles ont conduit différents groupes à mettre au point des méthodes de synthèses régio-spécifiques basées sur la formation sélective d'un groupe organométallique sur les positions 2 ou 5 du cycle thiophénique.[18]

1.2.2 Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique présente de nombreux avantages: absence de catalyseur, rapidité, simplicité, greffage direct du PT à la surface d'une électrode et possibilité de caractériser *in situ* le polymère formé par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques et bien sûr possibilité de contrôler l'épaisseur du film par la charge déposée.

L'électropolymérization du thiophène débute par la formation du radical cation à l'anode lorsqu'un potentiel égal ou supérieur au potentiel d'oxydation du monomère est appliqué (schéma 1.1).

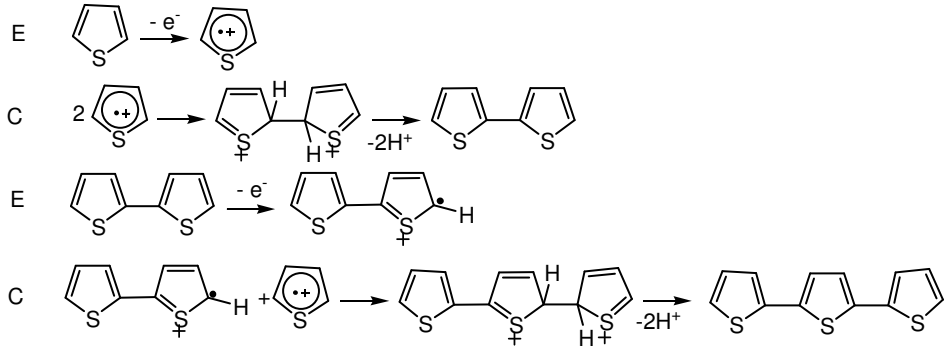


Schéma 1.1

La première étape électrochimique (E) consiste en l'oxydation du thiophène en radical cation, qui va se coupler pour former un dihydrodimère. Ce dernier va perdre deux

[17] a) K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys*. **1984**, *23*, L899, b) R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, *1*, 635, c) M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem*. **1989**, *190*, 3105, d) M. Pomerantz, J. J. Tseng, H. Zhu, S. J. Sproull, J. R. Reynolds, R. Uitz, H. J. Arnott, H. I. Haider, *Synth. Met*. **1991**, *41-43*, 825

[18] a) R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1992**, 70, b) T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *114*, 10087

protons et par réaromatisation former le dimère neutre. En fait la réaromatisation constitue la force motrice de l'étape chimique (C). Le dimère, plus facilement oxydable que le monomère est rapidement converti en cation radical et la polymérisation se poursuit par la succession d'étapes électrochimiques et chimiques.

1.3 Facteurs structuraux et PTs fonctionnalisés de première génération

L'obtention de polythiophènes fonctionnalisés peut être envisagée de deux manières. Une première possibilité consiste à modifier le polymère déjà formé sur l'électrode par inclusion électrochimique d'une espèce active (phtalocyanines sulfonées[19], particules métalliques[20]) soit par post-fonctionnalisation d'un polymère préformé. Cette méthode a été développée par Kossmehl à partir d'éther ou ester du 3-thiényléthanol.[21] Cependant ces composés sont difficiles à polymériser électrochimiquement et de plus la libération des fonctions alcools s'effectue dans des conditions assez dures.

Bäuerle *et al*. ont développé un précurseur bithiophènique possédant un groupe ester N-hydroxysuccinimide en position 3 lié par une chaîne alkyle.[22] Le polymère ainsi obtenu réagit avec les amines pour former une liaison peptidique. Cette réaction a permis de fixer le ferrocène et la glucose oxydase.

Le premier exemple d'un précurseur à base d'EDOT comportant une chaîne latérale alkyl ou polyéther ω-halogénée a été synthétisé au Laboratoire d'Angers.[23] Le greffage du motif tétrathiafulvalène a montré que ce type de polymère permet de réaliser un greffage post-fonctionnalisation très rapide et efficace.

La post-fonctionnalisation a été utilisée pour le greffage sur le PTs de différents groupements (par exemple les anilines[24], soit des peptides[25] *via* une réaction

[19] a) A. Elzing, A. Van Der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem*. **1987**, *233*, 99, b) A. Elzing, A. Van Der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem*. **1987**, *233*, 113
[20] a) G. Tourillon, F. Garnier*, J Phys. Chem*. **1984**, *88*, 5281 b) A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem* **1988**, *255*, 53
[21] a) H.-P. Welzel, G. Kossmehl, J. Schneider, W. Plieth, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5575, b) H.-P. Welzel, G. Kossmehl, H. Boettcher, G. Engelman, W.-D. Hunnius, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7419, c) H.-P. Welzel, G. Kossmehl, G. Engelman, W.-D. Hunnius, *Macromoll. Symp.* **1997**, *126*, 283
[22] P. Bäuerle, M. Hiller, S. Scheib, M. Sokolowski, E. Umbach, *Adv. Mater*. **1996**, *8*, 214
[23] M. Besbes, G. Trippé, E. Levillain, M. Mazari, F. Le Derf, I. F. Perepichka, A. Derdour, A. Gorgues, M. Sallé, J. Roncali, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1249
[24] K. Buga, R. Pokrop, A. Majkowska, M. Zagorska, J. Planes, F. Genoud, A. Pron, *J. Mater. Chem*. **2006**, *16*, 2150-2164
[25] H.-A. Klok, A. Rösler, G. Götz, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem*. **2004**, *2*, 3541

d'amidation) pour aboutir à l'obtention de PTs possédant des propriétés optiques originales,[26] des sites de complexation[27] ou des groupements électroactifs.[28]

Cependant, la modification du précurseur reste la méthode la plus largement utilisée pour la fonctionnalisation du PT. Apparemment simple, cette méthode représente en fait un problème très complexe étant donné que toute modification de la structure du précurseur doit rester compatible avec la réaction de polymérisation et avec la conservation de la longueur de conjugaison du polymère résultant.

Pour respecter ces contraintes il faut prendre en compte les effets structuraux (stériques et électroniques) des substituants sur la réactivité du précurseur et sur la structure et l'organisation du matériau tant du point de vue moléculaire (extension et planéité du système π-conjugué) que macroscopique (morphologie, structure 3D, porosité, propriétés mécaniques).

L'un des problèmes majeurs est le contrôle du potentiel d'oxydation et donc de polymérisation. Il est connu que le potentiel d'oxydation du thiophène est situé vers 2V/ECS. Il est par conséquent clair que sa fonctionnalisation par des groupements facilement oxydables va nécessiter une réduction du potentiel d'oxydation mais en conservant une réactivité suffisante au radical cation.

Le greffage de groupements attracteurs d'électrons (CN, $-CO_2H$, -CHO, $-NO_2$) augmente le potentiel d'oxydation du monomère et conduit à des radicaux cations très réactifs capables de réagir avec le solvant et/ou l'électrolyte. Au contraire, l'introduction de groupements donneurs d'électrons (alkoxy, alkylthio) réduit le potentiel d'oxydation du monomère et stabilise le cation radical. Cette perte de réactivité peut limiter la polymérisation à un seul couplage ou à la formation d'oligomères courts.

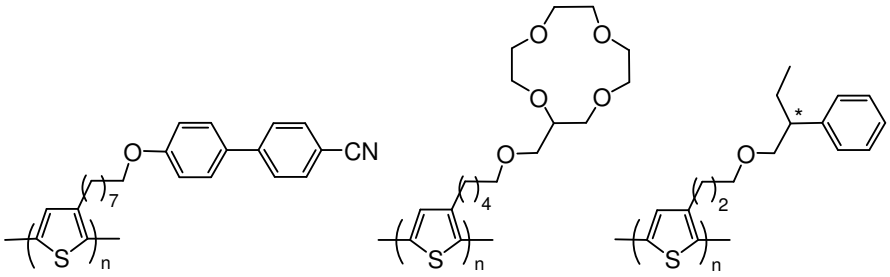
Le deuxième effet structural à prendre en considération est l'effet stérique. Les facteurs stériques exercent un effet considérable sur la structure et les propriétés du polymère et sur la réaction de polymérisation elle-même. Les interactions stériques entre les substituants greffés sur les PTs peuvent induire une torsion de la chaîne conjuguée et ainsi réduire la longueur effective de conjugaison. La diminution de la conjugaison est responsable de l'augmentation du potentiel d'oxydation et de la diminution de la conductivité du polymère. Il est connu que la conjugaison effective du

[26] a) M. Lanzi, L. Paganin, P. Costa-Bizzari, C. Della-Cassa, A. Fraleoni, Macromol. *Rapid Commun*. **2002**, *23*, 630, b) M. Lanzi, L. Paganin, P. Costa-Bizzari, *Eur. Polym. J*. **2004**, *40*, 2117
[27] G. Trippé, F. Le Derf, J. Lyskawa, M. Mazari, J. Roncali, A. Gorgues, E. Levillain, M. Sallé, *Chem. Eur. J*., **2004**, *10*, 6497
[28] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Berlin, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1469

PT varie avec l'angle de torsion entre deux cycles consécutifs et qu'un angle inférieur à 40° peut être considéré comme acceptable.[29]

Les études systématiques effectuées sur ces deux types de facteurs structuraux ont consisté à analyser les effets de distance entre le cycle thiophénique et différents groupes fonctionnels sur la structure et les propriétés des polymères correspondants.[30] Ces études ont montré que la synthèse de PTs fonctionnalisés conservant leurs propriétés essentielles nécessite l'insertion d'un espaceur adapté à la ″nature″ et à la taille du groupe fonctionnel.

La première génération de PTs fonctionnalisés a été synthétisée à partir des règles de conception ainsi établies. Ce type de PTs a été obtenu à partir des monomères substitués en position 3 par différents groupements reliés par un espaceur. Ainsi, le greffage de 4'-hydroxybiphényl-4-carbonitrile sur un monomère par un espaceur octyle conduit à un polymère présentant des propriétés de cristal liquide **P1**.[31] La fonctionnalisation par des éthers couronnes conduit à des polymères sensibles *vis-à-vis* des cations alcalins **P2**[32] tandis que l'introduction de groupes optiquement actifs a conduit à des polymères chiraux dotés de propriétés de reconnaissance énantiosélective **P3**.[33]



P1 **P2** **P3**

[29] J. L. Waltman, J. Bargon, Can. *J. Chem*. **1986**, *64*, 76; G. Tourillon, *Handbook of Conducting Polymer*, *Ed. T. Skotheim (Drekker)* **1986**, 294
[30] a) J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem*. **1987**, *91*, 6706 b) M. Lemaire, R. Garreau, D. Delabouglisse, J. Roncali, H. K. Youssouffi, F. Garnier, *New J. Chem*. **1990**, *14*, 359
[31] C. Thobie-Gautier, Y. Bouligand, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *Adv. Mater*. **1994**, *6*, 138
[32] P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater*. **1993**, *5*, 848
[33] M. Lemaire, D. Delabouglisse, R. Garreau, A. Guy, J. Roncali, *Chem. Commun*. **1988**, 658

1.4 Optimisation de la structure du précurseur: PTs fonctionnalisés de seconde génération

Au delà des nombreux avantages présentés par l'utilisation des PTs de première génération de nombreux problèmes restent à résoudre. En particulier, le potentiel élevé nécessaire à l'oxydation du monomère ne permet pas d'envisager le greffage des groupements facilement oxydables. D'autre part, la concentration élevée de substrat nécessaire à ce type de polymérisation (> 0.1 M) pose également un problème.

Une première solution consiste à remplacer le monomère par un oligomère,[34,35] qui présente un potentiel d'oxydation plus faible. Il est connu que le potentiel d'oxydation des oligothiophènes décroît avec leur longueur, [36] cependant il y a une limite liée au fait que l'allongement de la chaîne conjuguée s'accompagne d'une diminution de la réactivité du cation radical correspondant.

Compte-tenu de ces données, le bithiophène apparaît comme un bon compromis entre une réduction significative du potentiel d'oxydation (de 2.0 à 1.3 V) et la conservation d'une réactivité du cation radical suffisante pour assurer la polymérisation. Le remplacement d'une unité thiophène du bithiophène par une unité EDOT réduit le potentiel d'oxydation à 1.15 V. [37] L'EDOT est une unité fréquemment employée dans les systèmes π-conjugués à cause de ses propriétés d'électrodonneur et des effets d'auto-assemblage produits par des interactions intramoléculaires entre le soufre et l'oxygène.

Les travaux réalisés à Angers dans le cas de PTs fonctionnalisés par tétrathiafulvalène ont montré que l'utilisation du précurseur bithiophènique **M1** permettait d'abaisser le potentiel d'oxydation et d'obtenir les polymères correspondants.[38] L'incorporation de l'EDOT dans une structure bithiophènique **M2** a conduit à la diminution supplémentaire du potentiel d'électropolymérisation.

---

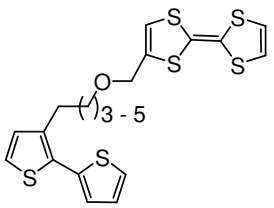
[34] a) M. Surin, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, S. De Feyter, S. Habuchi, S. Sarzi, E. Braeken, A. V. Heyen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, M. Cavallini, J.-F. Moulin, F. Biscarini, C. Femoni, R. Lazzorini, P. Leclère, *J. Mater. Chem*. **2007**, *17*, 728-735; b) S. P. Economopoulus, C. L. Chochos, V. G. Gregoriou, J. K. Kallitsis, S. Barrau, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2007**, *40*, 921

[35] S. P. Economopoulus, C. L. Chochos, V. G. Gregoriou, J. K. Kallitsis, S. Barrau, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2007**, *40*, 921

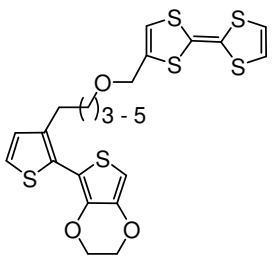
[36] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem*. **1981**, *121*, 355

[37] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem*. **2005**, *15*, 1589

[38] a) L. Huchet, S. Akoudad, J.Roncali, *Adv. Mater*. **1998**, *10* 541, b) L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7776

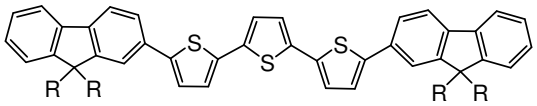


M1

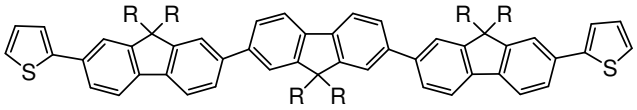


M2

Les PTs sont facilement oxydables à cause de leur énergie HOMO élevé (-4.8eV). [39] Une possibilité de pallier à cet inconvénient consiste à les combiner avec des monomères d'énergie HOMO plus basse, par exemples le fluorène (-5.7eV). [40] Un des oligomères (**M3** et **M4**).[41]



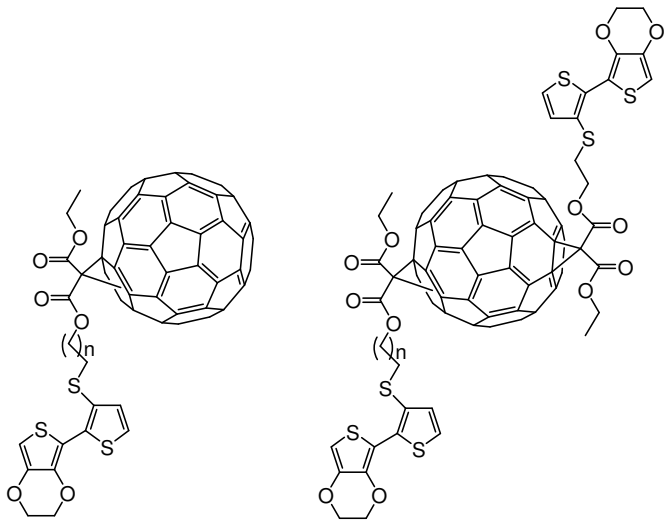
FT3F (M3)



TF3T (M4)

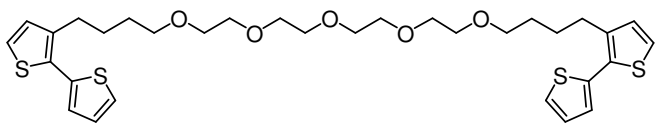
Par fonctionnalisation des PTs avec le C_{60} on obtient une structure avec une conjugaison étendue et une énergie HOMO-LUMO basse. [42]
Les molécules **M5** et **M6** ont été synthétisés[43] par réaction Bingel.[44]

[39] R. D. Mc Cullough, *Adv. Mater*. **1998**, *10*, 93
[40] a) D. Neher, *Macromol. Rapid Commun*. **2001**, *22*, 1365 (b) U. Scherf, E. W. J. List, *Adv.Mater*. **2002**, *14*, 477 (c) M. Leclerc, *J. Polym. Sci.*, *Part A* **2001**, *39*, 2867
[41] M. Surin, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, S. De Feyter, S. Habuchi, S. Starzi, E. Braeken, A. V. Heyen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, M. Cavallini, J.-F. Moulin, F. Biscarini, C. Femoni, R. Lazzaroni, P. Leclère, *J. Mater. Chem*. **2007**, *17*, 728-735
[42] J. Roncali, *Chem. Soc. Rev*. **2005**, *34*, 483-495
[43] B. Jousselme, P. Blanchard, E. Levillain, R. de Bettignies, J. Roncali, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3020
[44] C. Bingel, *Chem. Ber*. **1993**, *126*, 1957

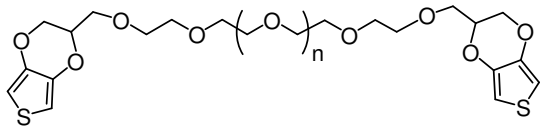


M5 **M6**

Une approche différente basée sur l'utilisation des précurseurs comportant deux sites de polymérisation (**M7** et **M8**) a été développée par l'équipe d'Angers.



M7



M8

La polymérisation de ce type de précurseur[45] conduit à des polymères de plus haute dimensionnalité et capable de former des cavités comportant deux parois constituées par des segments conjugués et deux autres contenant le site fonctionnel introduit sur l'espaceur (schéma 1.4.1).

[45] a) J. Roncali, R. Garreau, M. Lemaire, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *278*, 373, b) P. Blanchard, L. Huchet, E. Levillain, J. Roncali, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 1, c) F. Moggia, H. Brisset, F. Fages, P. Blanchard, J. Roncali, *Electrochem. Commun.* **2006** *8*, 533

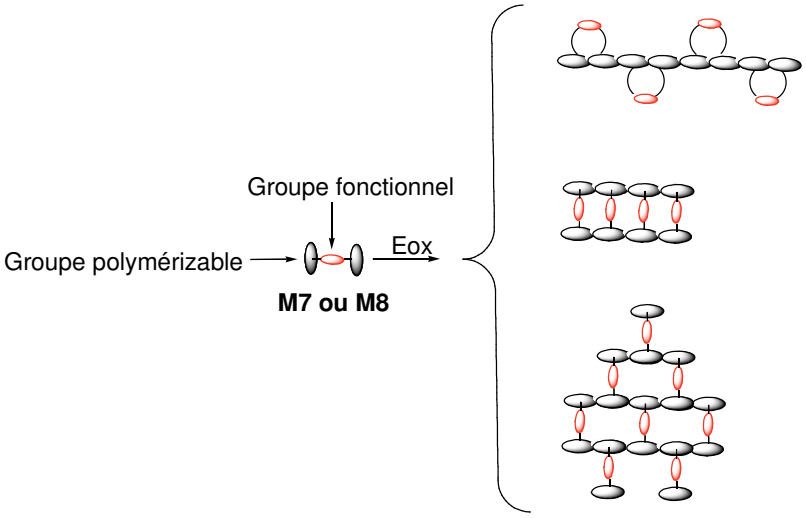


Schéma 1.4.1

Ces cavités sont capables d'interagir avec des cations métalliques **M7** et peuvent conduire à des polymères présentant un comportement ionochrome à l'état solide **M8**.

La première évidence du contrôle photochimique sur les propriétés des systèmes conjugués a été mise en évidence par la fixation du *p*-azobenzène sur des systèmes π-conjugués comme le quater ou sexithiophène (schéma 1.4.2). Sous excitation optique ces systèmes sont capables d'engendrer un mouvement contrôlé dans la chaîne conjuguée, mouvement qui donne lieu à d'importantes modifications des propriétés électroniques du système π-conjugué.[46].

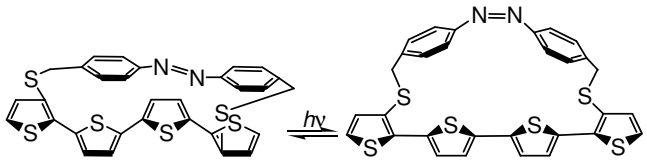
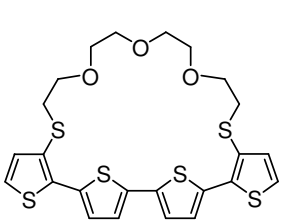


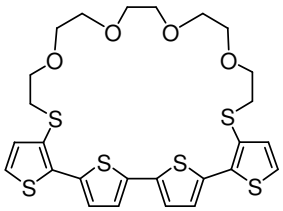
Schéma 1.4.2

[46] B. Jousselme, P. Blanchard, N. Gallego-Panas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297

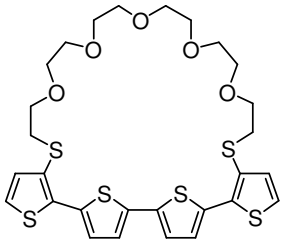
Le groupe SCL d'Angers a synthétisé une série d'oligothiophènes macrocycliques (**M9**, **M10**, **M11**, **M12**, **M13**) capables de complexer des cations métalliques et d'engendrer ainsi une modification de la géométrie et des propriétés électrochimiques et optiques du système conjugué.[47]



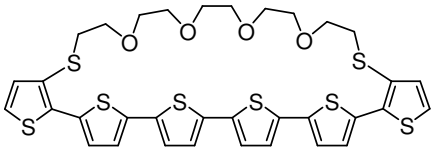
M9



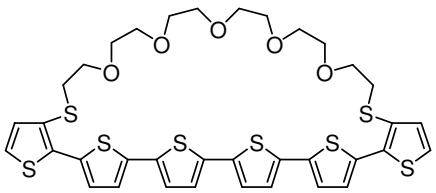
M10



M11



M12



M13

Sur la base de ces résultats, la première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de nouveaux PTs fonctionnalisés comportant de boucles oligooxyethylène et l'obtention des polymères possédant plusieurs cavités d'éther couronne reliés au système conjugué et présentant une sélectivité accrue *vis-à-vis* des différents cations alcalins.

[47] B. Jousselme, P. Blanchard, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, D. Rondeau, N. Gallego-Planas, J. Roncali, J. Am. Chem. Soc. *125*, **2003**, 1363

2.1.1 Introduction: rappel bibliographiques sur les polythiophènes fonctionnalisés par des éthers couronnes

Les polythiophènes fonctionnalisés par des chaînes ou des macrocycles polyéthers ont fait l'objet d'un intérêt soutenu depuis plus d'une douzaine d'années[48] en raison de leurs applications comme capteurs spécifiques[49] ou de leur potentiel de stockage électrochimique de l'énergie.

L'association des propriétés complexantes des polypodants linéaires[50] ou des macrocycles avec les propriétés électroniques du système conjugué des PTs permet de concevoir des PTs dont les propriétés électroniques vont dépendre de l'état de complexation des cations métalliques. Les interactions des cations métalliques avec des groupements fonctionnels comme les chaînes polyéthers ou macrocycliques conduisent à la modification des propriétés électrochimiques et optiques des polymères conjugués.

Une des spécificités des polymères aromatiques[51] comme les polythiophènes repose sur la sensibilité extrême des propriétés électrochimiques et optiques à tout changement géométrique du système conjugué.[52] Alors qu'un système plan conduit à une délocalisation optimale des électrons, tout écart de planéité produit la diminution de la conjugaison, à cause de la localisation des électrons π, et conduit à un agrandissement de la bande interdite avec des changements optiques et redox du système conjugué.

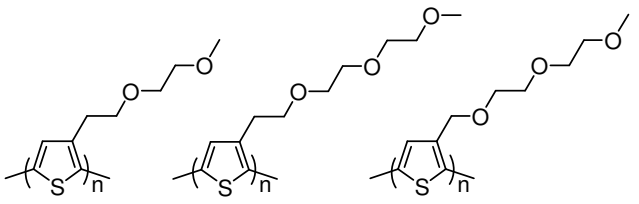
Par ailleurs, si les oligo- et polythiophènes peuvent être mis à profit pour la réalisation de capteurs chimiques, ils peuvent être considérés comme des systèmes dynamiques ce qui ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine des actuateurs, moteurs et machines moléculaires.

Les polythiophènes fonctionnalisés par des chaînes polyéthers sont parmi les premiers PTs fonctionnalisés. Le travail initial dans ce domaine a été motivé par

[48] P. Blanchard, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chapter 13, in Handbook of Conducting Polymers, 3rd Edition*, T.A. Skotheim, J.R. Reynolds Eds, CRC press, Taylor and Francis **2007**
[49] a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1999,** *9*, 1875, b) D. T. McQuade, A. E. Pullenn, T. M. Swager, *Chem. Rev*. **2000**, *100*, 1537, c) Goldenberg, L. M., Bryce, M. R., Petty, M. C, *J. Mater. Chem*. **1999**, *9*, 1957
[50] a) J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1989**, 679. b) J. Roncali, L.H. Shi, F. Garnier, *J. Phys. Chem*. **1991**, *95*, 8983
[51] F. Algi, A. Cihaner, Tetrahedron Lett. **2008**, *49*, 3530
[52] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97* 173

l'objectif du développement des polymères électroactifs capables de se conduire comme des capteurs de cations métalliques et qui possèdent une solubilité élevée.[53]

La fonctionnalisation du thiophène en positions 3 ou 3 et 4 avec des chaînes polyéthers améliore la solubilité du polymère donnant des matériaux électroactifs (**A1**, **A2**) en milieu aqueux.[5] Cependant, le greffage sur la position 3 du thiophène d'un groupe éther après un groupement méthyle (**A3**) conduit à une augmentation de 0.15 V du potentiel d'oxydation du thiophène par un effet inductif attracteur. [3,4,54] Cette réactivité augmentée du cation a une conséquence négative sur l'efficacité du processus d'électropolymerisation et sur les propriétés électroniques du polymère résultant.



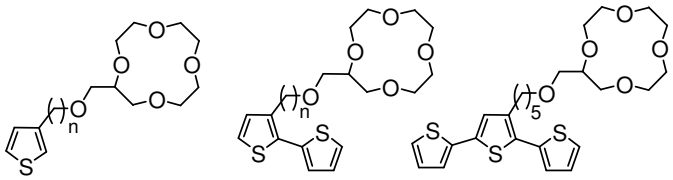
A1 **A2** **A3**

Le poly[3-(3,6-dioxaheptyl)thiophène] **A1** et le poly[3-(3,6,9-trioxadecyl)thiophène] **A2** sont les premiers exemples de polymères sur lesquels ont été observées des propriétés électrochimiques dépendant de la présence d'un cation métallique.[3] En présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium le poly(**A2**) présent deux vagues d'oxydation à 0.5 et 0.8 V *vs* ECS. Le changement du cation (Bu_4N^+) par Li^+ produit un décalage négatif de 100-150 mV de la première vague et si et de 250 mV à forte concentration de cation. Les données optiques et spectroélectrochimiques montrent que ce phénomène est accompagné d'un déplacement bathochrome de 2-13 nm du maximum d'absorption.[3,55] Ces résultats sont les conséquences des effets combinés de la complexation de Li^+ par des chaînes polyéthers et de la rigidification de la structure par la complexation. En revanche, le remplacement du solvant organique par l'eau conduit à un déplacement hypsochrome significatif du maximum d'absorption corrélé avec la torsion du système conjugué.[5,3b]

[53] J. Roncali, H.S. Li, R. Garreau, F Garrnier, M. Lemaire, *Synth. Met*. **1990**, *36*, 267
[54] M. Lemaire, R. Garreau, J. Roncali, D. Delabouglise, H. Korri-Youssoufi, F. Garnier, *New J. Chem*. **1989**, *13*, 863
[55] L. H. Shi, F. Garnier, J Roncali, *Synth. Met*. **1991**, *41-43*, 547

Les effets stériques induits par la solvatation ont été observés dans le cas du poly(**A1**) utilisant un solvant protique polaire fort susceptible de former des liaisons hydrogènes comme l'hexafluoroisopropanol. Dans ce cas la solvatation de la chaîne polyéther produit une torsion du système conjugué ce qui détermine une perte considérable illustrée par déplacement hypsochrome du 140 nm du maximum d'absorption.[56]

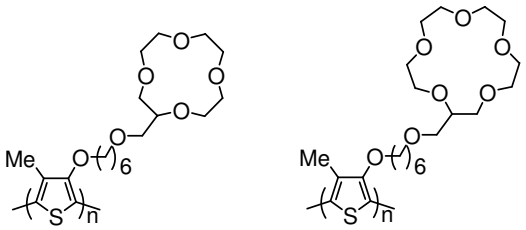
Bäuerle *et al.*[31,57] ont décrit les premiers poly(thiophènes) comportant des éthers couronnes reliés au système conjugué par un bras espaceur alkyle (**B1-B3**).



B1 n = 5, 10 B2 n = 5, 10 B3

Les poly-(**B2**) et (**B3**) ont été obtenus par électropolymérisation, par contre le monomère **B1** n'a pu être polymérisé. La présence des différents cations alcalins (Li^+, Na^+ ou K^+) produit un déplacement positif du potentiel d'oxydation et une diminution de l'électroactivité corrélée à la taille et à la concentration du cation métallique.

Les polymères (**C1**) et (**C2**)[58] obtenus par synthèse chimique sont des exemples de polythiophènes comportant des éthers couronnes reliés au système conjugué par un espaceur alkoxy.



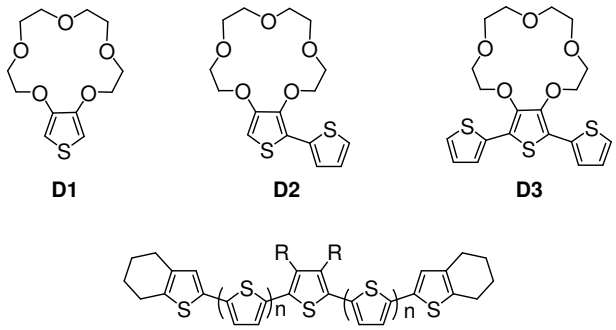
C1 C2

La complexation des cations alcalins (Li^+, Na^+ ou K^+) produit un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de 100 nm. Le plus large effet est observé

[56] L. H. Shi, F. Garnier, J.Roncali, *Solid State Commun. 77*, **1991**, 811
[57] S. Scheib, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2139
[58] a) I. Lévesque, M. Leclerc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2293, b) A. Boldea, I. Lévesque, M Leclerc, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2133

avec Na^+ et le plus faible avec Li^+. Ces résultats inattendus sont attribués à une complexation sandwich 2:1 avec le Na^+ et Li^+, qui détermine un plus grand changement conformationel du système conjugué comparativement à une complexation 1:1.

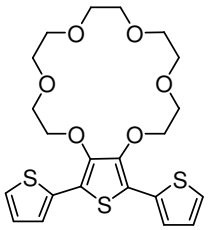
Afin d'améliorer la communication électronique entre le système π-conjugué et le site de la complexation Bäuerle *et al*. [59] ont développé une nouvelle série de polymères dans lesquelles le site complexant est directement fixé au système conjugué en position 3 et 4 du thiophène (**D1**-**D6**). Le poly(**D2**) à base de bithiophène présente un décalage positif de la vague d'oxydation en présence de Na^+ en concordance avec la géométrie et la taille du 15-couronne-5-éther. La réponse électrochimique des polymères (**D4**-**D6**) montre que la complexation des différents cations dépendait de la taille et de la géométrie de la cage. Ainsi, l'oligomère possédant l'unité 18-C6 présente un décalage positif de la vague d'oxydation en présence de K^+, alors que celui présentant l'unité 15-C5 possède une sensibilité remarquable pour Li^+.[60]



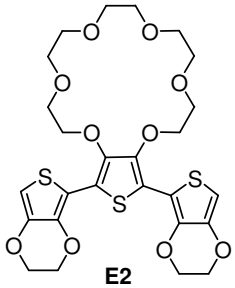
[59] P. Bäuerle, S. Scheib, *Acta Polym*. **1995**, *46*, 124

[60] a) P. Bäuerle, G. Götz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, U. Segelbacher, M.,Bennati, A. Grupp, M. Mehring, M. Stoldt, C. Seidel, F. Geiger, H. Schweizer, E. Umbach, M. Schmelzer, S. Roth, H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, P. Emele, H Port, *Synth. Met.* **1993**, *61*, 71, b) S. Scheib, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2139

Utilisant l'unité 18-couronne-6 éthers fixée sur des terthiophènes (**E1**, **E2**) Berlin *et al*. [61] ont montré que les constantes de complexation pour ces polymères électrogénérés sont inférieures à celles des 18-couronne-6-éthers.

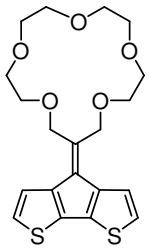


E1

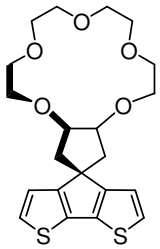


E2

Des polymères intéressants ont été développés par Sannicolò *et al.* [62] qui a utilisé le cyclopentabithiophène porteur de 16-couronne-5 éther soit coplanaire l'unité bithiophène (**F1**) soit perpendiculaire (F2).



F1



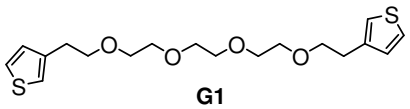
F2

La sensibilité du poly(**F1**) envers le Na^+ est démontrée par le décalage positif de la vague d'oxydation de 350 mV observé en présence de ce cation.

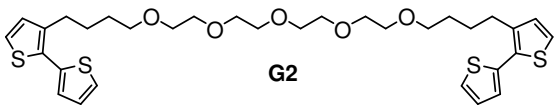
Une approche différente basée sur l'utilisation de précurseurs comportant plusieurs sites de polymérisation a été testée pour la première fois sur le composé **G1**. [44a,b,c] Plus récemment d'autres précurseurs thiophènes avec deux sites polymérisables ont été développés.[63] Un avantage majeur de cette démarche est l'obtention des polymères de plus haute dimensionalité et capables de former des cavités qui peuvent interagir avec des substrats hôtes durant l'électropolymerisation ou après. Pendant

[61] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G Schiavon, *Synth. Met.* **2002**, *131*, 149
[62] F. Sannicolò, E. Brenna, T. Benincori, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, T. Pilati, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2167
[63] P. Marrec, B. Fabre, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 245

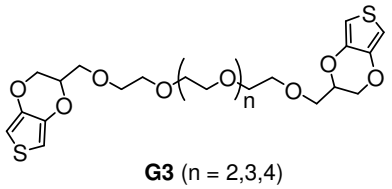
l'électropolymérisation de **G2** a été observé un effet template (d'empreinte moléculaire). Les analyses électrochimiques de ce composé montrent que la présence des différents cations (Li^+, Na^+ ou Ba^{2+}) pendant l'électropolymérisation a une influence importante sur la structure du polymère obtenu.



G1



G2



G3 (n = 2,3,4)

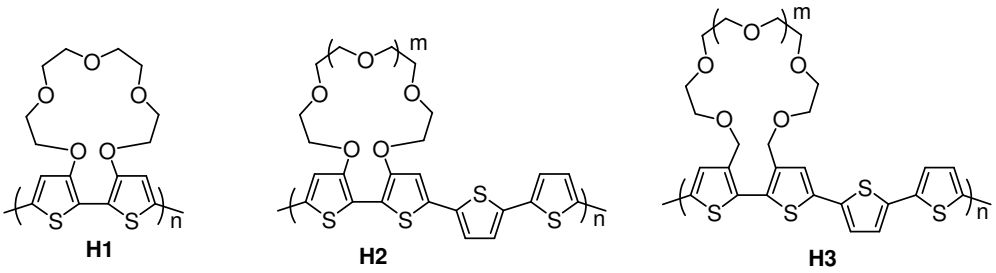
Les données électrochimiques et optiques de **G2** en présence de Ba^{2+} montrent un décalage négatif de la vague d'oxydation de 300 mV accompagné d'un déplacement vers le rouge du λ_{max} sur le spectre UV-vis par rapport au polymère synthétisé en présence du Bu_4N^+.[44b] Ces résultats sont les premiers à mettre en évidence un effet *template* du cation métallique pendant la polymérisation.

Les polymères **G3** présentent un comportement très différent lié à l'introduction de deux unités EDOT au bout de la chaîne polyéther. Le CVs enregistrés en présence de cations métalliques divalents (Sr^{2+}, Ca^{2+} ou Ba^{2+}), montrent un considérable décalage positif qui peut atteindre 400 mV en présence du Ba^{2+}. Une propriété unique de ce polymère à l'état solide porte sur le chromisme observé selon en milieu organique ou dans l'eau. Ce polymère hydrophile possède une propriété extraordinaire de subir une contraction immédiate de la bande interdite quand il est plongé dans l'eau. [64]

Marsella et Swager ont synthétisé des PTs comportant des unités bithiophènes reliées par une chaîne polyéther aux positions 3 et 3' de thiophènes

[64] I. F. Perepichka, M. Besbes, E. Levillain, M. Salle, J. Roncali, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 449

adjacents (**H1**, **H2**, **H3**).[65] Le spectre UV-vis du poly(**H3**) présente le plus faible λ_{max} comparativement au poly(**H1** et **H2)** à cause de la gêne stérique provoquée par le groupement méthylène comparativement à l'atome d'oxygène.



L'addition de cations alcalins (Li^+, Na^+ ou K^+) à des solutions de polymères (**H1** et **H2)** induit un déplacement hypsochrome du λ_{max} d'absorption par suite de la transition d'une conformation planaire, à une structure distordue du système conjugué, après la complexation, quand l'anneau macrocyclique adopte une géométrie optimale pour la complexation des cations (schéma 2.1).

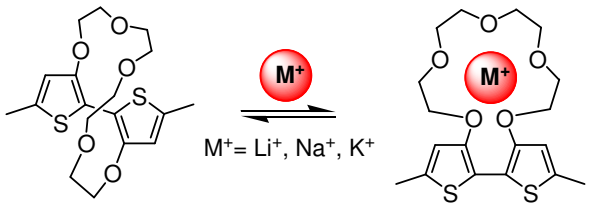


Schéma 2.1.

Ces résultats montrent que la complexation des cations métalliques par une chaîne polyéther linéaire ou macrocyclique peut constituer un moyen intéressant pour induire un changement de conformation dans le système conjugué et donc créer un mouvement dans une partie de la chaîne polymère. A partir de cette idée le groupe SCL d'Angers a synthétisé une série d'oligothiophènes macrocycliques capables de complexer des cations métalliques et d'engendrer ainsi une modification de la géométrie et des propriétés électrochimiques et optiques du système conjugué.[47]

La série est formée de quater- et sexithiophènes macrocycliques dans lesquels la chaîne polyéther est fixée sur les positions 3 des thiophènes terminaux.

[65] M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12214

Les sexithiophènes macrocycliques possèdent deux bandes d'absorption à 380 nm et 440 nm. Elles indiquent la coexistence de deux longueurs de conjugaison distinctes. La bande à 440 nm correspond à un sexithiophène de structure quasi-planaire, alors que la bande à 380 nm est attribuée à deux segments quasi-orthogonaux des terthiophènes résultant de la torsion au milieu de la molécule sexithiophène.

L'addition de Pb^{2+} à des solutions de sexithiophènes produit la diminution de l'absorbance à 440 nm et une intensification de la bande à 380 nm. La présence d'un point isobestique indique l'interconversion entre deux espèces distinctes (schéma 2.2) et un déplacement bathochrome de 5 nm de la bande à 400 nm.

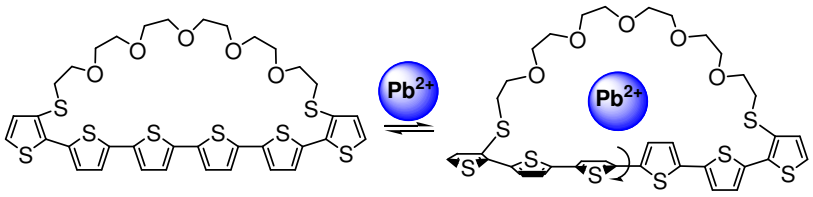


Schéma 2.2

Dans le cas des quaterthiophènes, en absence des cations métalliques (Ba^{2+}, Ca^{2+} ou Sr^{2+}) les CVs présentent deux vagues d'oxydation à 0.9 et 1.1 V *vs* ECS, correspondant à la formation respective du radical cation et du dication du quaterthiophène. L'addition de cations métalliques produit un décalage soit positif soit négatif de la première vague, dépendant de la constante de complexation, mais elle produit toujours un décalage négatif de la deuxième vague.

Ce comportement inédit après la complexation dans l'état neutre est induit par l'expulsion du cation après l'oxydation de la chaîne oligothiophène à l'état du cation radical. Cependant, si l'oxydation se déroule après la complexation du cation métallique, le système conjugué conserve sa conformation après une première étape d'oxydation, ainsi la conformation déterminée par la complexation du cation dans la cavité est mémorisée même après expulsion du cation par répulsion électrostatique (schéma 2.3).

Ces résultats montrent que la complexation de cations peut induire des changements conformationnels à l'intérieur du système conjugué et ces changements géométriques contrôlables peuvent être utilisés pour la réalisation des mouvements moléculaires.

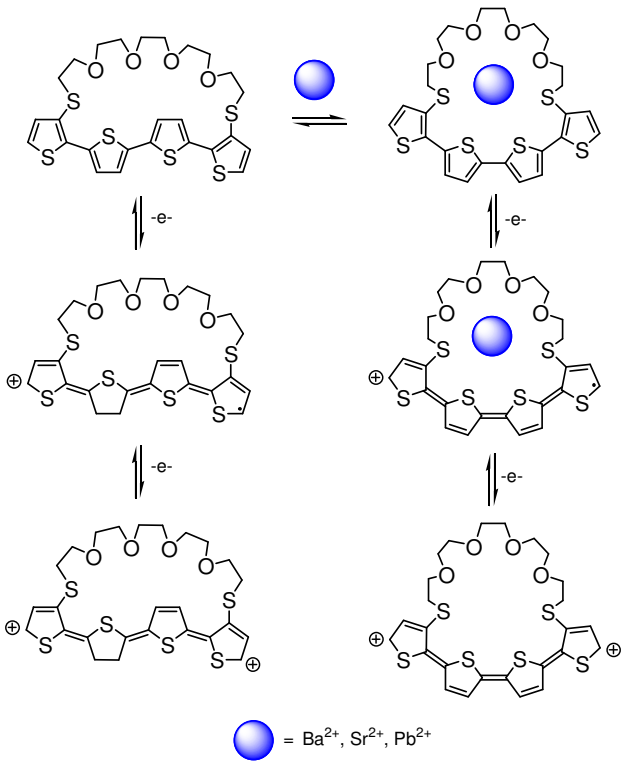
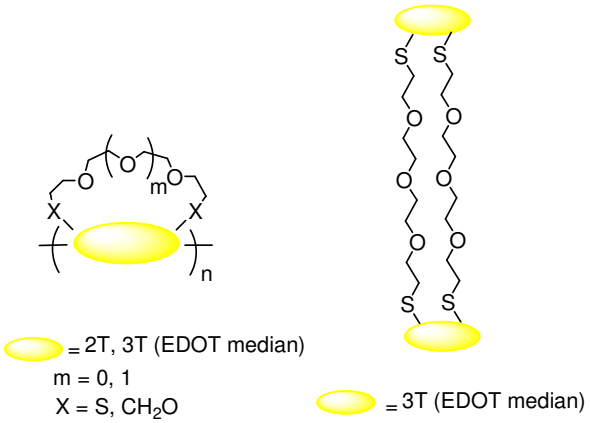


Schéma 2.

2.1.2 Macrocycles cibles

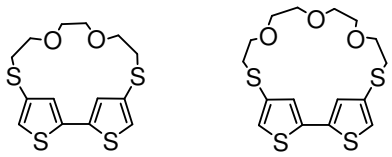
Afin d'étendre ce principe à la conception et à la synthèse de nouveaux systèmes conjugués dynamiques, nous avons synthétisé trois séries d'oligothiophènes macrocycliques, à partir de différentes unités bithiophènes et terthiophène hybrides avec une unité EDOT (3,4-éthylènedioxythiophène) médiane sur lesquels sont fixés des anneaux polyéthers. Ainsi on obtient des cavités macrocycliques potentiellement capables de complexer des cations métalliques et d'engendrer un mouvement par modification de la géométrie ainsi qu'une modification des propriétés électrochimiques et optiques du système PT conjugué.



2.2 Bithiophènes pontés par une chaîne polyéther *via* des atomes des soufres

2.2.1 Synthèse des macrocycles

Les macrocycles à base d'unité bithiophène dans laquelle les positions β extérieures sont reliées par une chaîne polyéther connectée par des atomes de soufre (**1, 2**) ont été synthétisés à partir du 2,2'-bithiophène dibromé **4** dont la synthèse est décrite dans la littérature.[66] Ainsi le composé **4** est obtenu à partir du 2,4-dibromothiophène **3** après un échange métal-halogène sélectif suivi d'un couplage oxydatif en présence de $CuCl_2$ (Schéma 2.4).



1 **2**

L'introduction des atomes de soufre est ensuite effectuée par lithiation suivie d'addition de soufre et de 3-bromopropionitrile[67] mais présente des difficultés. Le

[66] K. Faid, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules,* **1993**, *26*, 2501
[67] a) P. Blanchard, B. Jousselme, P. Frère, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3961, b) P. Van Hal, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, B. Jousselme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5415

protocole classique a été suivi et les rendements obtenus en composé **5** sont faibles (9%) (Schéma 2.4).

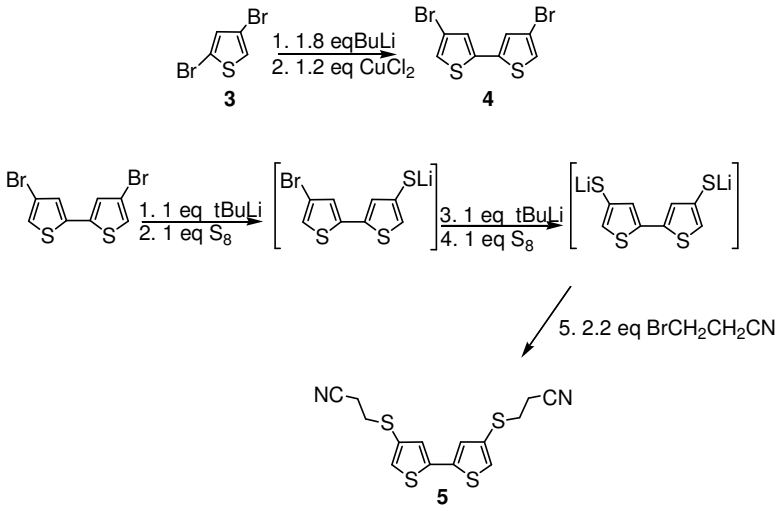


Schéma 2.4

Afin d'améliorer la synthèse du composé clé **5**, un couplage de Stille entre le 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène **4** et un nouveau réactif tributylstannique **6** a été envisagé et a conduit à un rendement plus élevé de 62%. Le réactif **6** a été obtenu en trois étapes à partir de 3-bromopropionitrile et en modifiant une procédure décrite dans la littérature[68] (schéma 2.5).

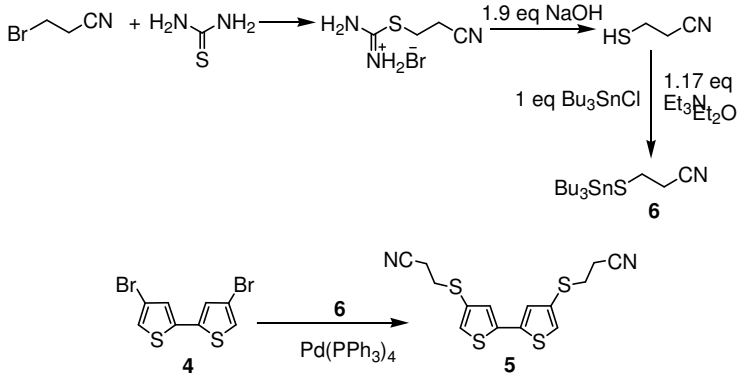


Schéma 2.5

[68] D. E. Bierer, J. F. Dener, L. G. Dubenko, R. E. Gerber, J. Litvak, S. Peterli, P. Peterli-Roth, T. V. Truong, G. Mao, B. E. Bauer, *J. Med. Chem.*, **1995**, *38*, 2628

Le tetraéthylènglycole diiodé **7b** utilisé dans la réaction de macrocyclisation a été préparé de façon classique[18] à partir d'un produit commercial (schéma 2.6). Le tetraéthylènglycol a été transformé en dérivé diiodé **7b** en deux étapes par conversion des fonctions alcools en groupement mésylates suivie d'une substitution nucléophile en présence de NaI. Par contre, le triéthylèneglycole diiodé **7a** est commercial.

La déprotection des deux groupes thiolates du composé **5** est effectuée par réaction avec l'hydroxyde de césium. Le mélange réactionnel, ainsi qu'une solution du composé diiodé (**7a** ou **7b**) sont additionnés simultanément, en condition de haute dilution, pour former les composés macrocycliques **1** et **2** avec des rendements de 39 et 38% respectivement (schéma 2.6).

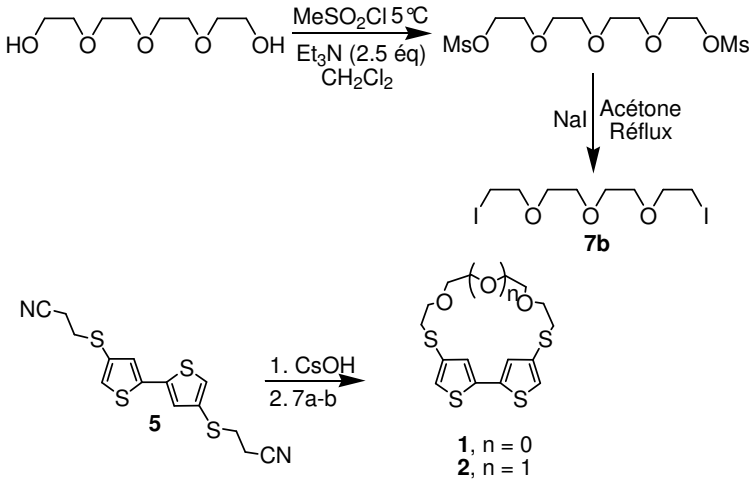


Schéma 2.6

Les spectres d'absorption UV-vis des macrocycles **1** et **2** présentent une bande d'absorption à 333 et 306 nm. La différence entre ces valeurs s'explique par l'angle dièdre plus large entre les deux unités thiophènes du composé **2** à cause de la gêne stérique provoquée par la chaîne polyéther plus longue. L'effet électrodonneur des atomes de soufre est identique dans les deux composés (tableau 2.1). La différence entre le λ_{max} du composé **5** et ceux des macrocycles s'explique de la même manière.

Tableau 2.1. Maxima d'absorption des composés **1**, **2** et **5** dans CH_2Cl_2

Composé	λ_{xam}(nm)
5	319
1	333
2	306

Les voltampérogrammes cycliques (CVs) des composés **1** et **2** présentent une vague d'oxydation irréversible correspondant à la formation du radical cation du bithiophène à 1.14 et 1.16 V *vs* ECS. La valeur plus grande observée dans le cas du macrocycle **2** est en accord avec les donnés UV-vis et indique que la fixation de la chaîne oligooxyéthylène plus longue produit une diminution du niveau HOMO du système π conjugué.

L'électropolymérisation potentiodynamique de **1** et **2** induit la croissance régulière d'un nouveau système rédox entre 0.50 et 1.00 V correspondant à l'électrodéposition d'un matériau électroactif à l'anode (fig. 2.1). Ce résultat atteste que les groupements électrodonneurs comme le soufre en positions β extérieures confèrent une réactivité accrue aux positions de couplage α adjacentes.[69]

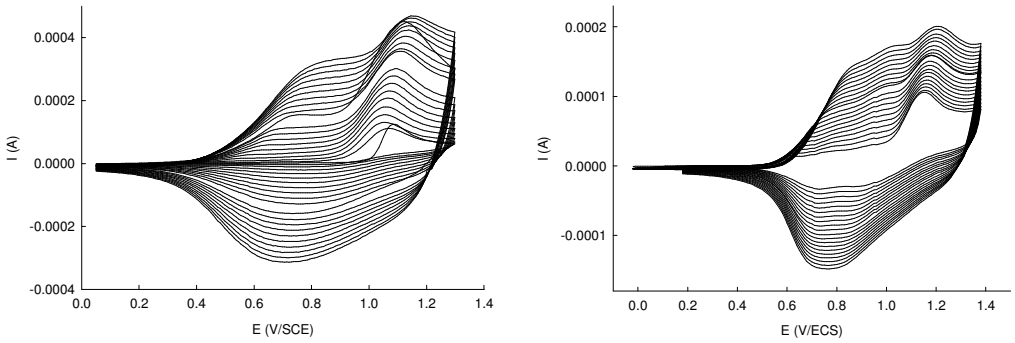


Fig. 2.1. Electropolymérisation potentiodynamique des composés **1** (gauche) et **2** (droite): 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

Les CVs des poly(**1**) et poly(**2**) déposés en conditions potentiodynamiques (fig. 2.2) montrent un large système redox de 0.00 à 1.20 V et présentent deux

[69] a) A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P.Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 87, b) M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, N. Gallego-Planas, J. Roncali, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6806

composantes à 0.70 et 0.90 V pour le poly(**1**) à 0.80 et 1.00 V pour le poly(**2**). Ce résultat peut-être attribué à l'angle dièdre déjà produit entre les deux unités thiophène par la gêne stérique et qui réduit la longueur de conjugaison effective dans le poly(**2**).

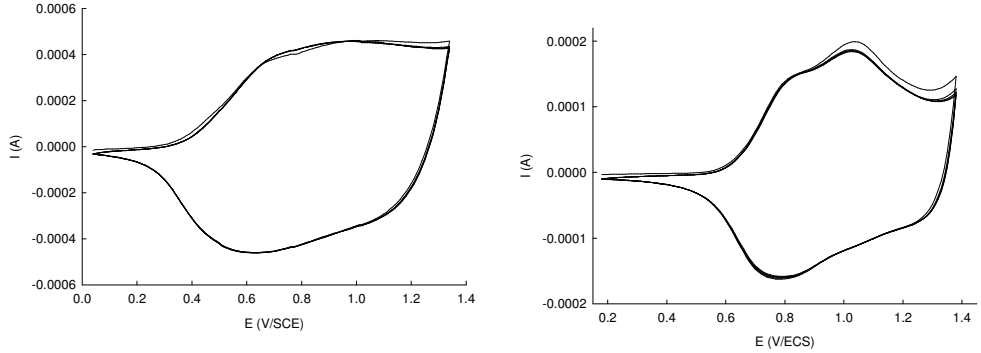


Fig. 2.2. CVs des polymères **1** (gauche) et **2** (droite) dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

L'électrosynthèse des polymères a été faite également en conditions potentiostatiques à un potentiel de 1.10 V *vs* ECS. Le rapport entre la charge échangée au cours d'un cycle redox (Qr) et la charge utilisée pour le dépôt (Qd) est lié à l'oxydation réversible du polymère au «taux de dopage». Celui-ci est donné par y = 2Qr/Qd-Qr. Les taux de dopages sont respectivement de 27 et 15% pour poly(**1**) et le poly(**2**). La valeur plus faible observée pour le poly(**2**) correspond à une conjugaison plus faible due à la torsion du système conjugué.

2.2.2 Complexation de cations métalliques

L'étude de la complexation des cations métalliques (Li^+, Ag^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}) par les polymères **1** et **2** a été effectuée par voltampérometrie cyclique dans des solutions 0.1 M de perchlorate des cations Li^+, Ag^+, $Ba^{2+,}$ Pb^{2+}. Dans le cas de poly(**1**) nous n'avons pas observé des changements dans la réponse électrochimique quand le sel du fond (Bu_4N^+) est remplacé par Li^+, Ag^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}. En revanche, dans le cas de poly(**2**) le remplacement de Bu_4N^+ par Li^+ produit un déplacement négatif du pic d'oxydation d'environ 100 mV (figure 2.3).

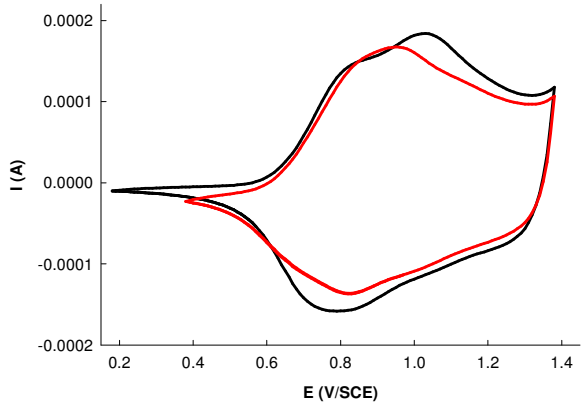


Figure 2.3. CV du poly(**2**) dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN (noir); poly(**2**) dans 0.1 M $LiClO_4$/ACN (rouge), Pt 2 mm, 100 mV/s

Ce comportement s'explique par la complexation du cation Li^+ par la chaîne polyéther, qui produit une modification conformationnelle de la chaîne PTs. (schéma 2.7).

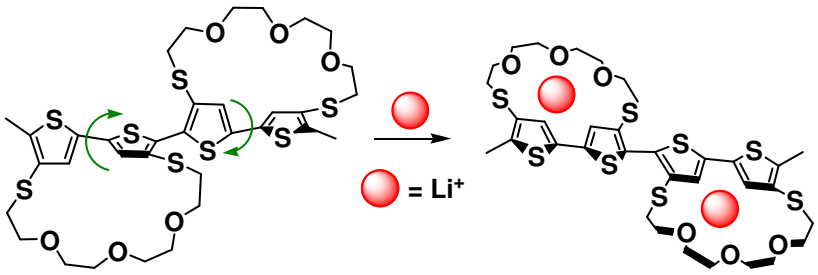


Schéma 2.7

La complexation de cation par le poly(**2**) produits deux types effets opposés: d'une part la répulsion coulombienne entre charge positive et l'effet inductif plus faible du soufre après complexation[70], qui augmentent le potentiel d'oxydation, d'autre part la

[70] a) P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 848, b) P. Blanchard, L. Huchet, E. Levillain, J. Roncali, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2* 1, c) I. Perepichka, E. Levillain, M. Salle, J. Roncali, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 449, d) P. Bäuerle, S. Scheib, *Acta Polym.* 1995, *46,* 124, e) S. Scheib, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9,* 2139

«planarisation» et la rigidification de la structure conjuguée qui diminuent le potentiel d'oxydation.[18,71]

2.2.3 Conclusion

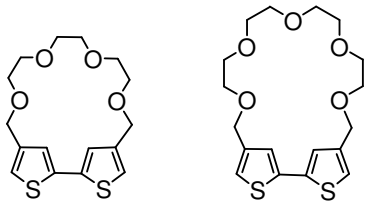
Deux nouveaux systèmes macrocycliques[72] ont été synthétisés par fonctionnalisation de l'unité bithiophène par des boucles polyéthylène glycol et polymérisés électrochimiquement. La sensibilité vis-à-vis de différents cations a été testée par voltampérométrie cyclique. Les résultats montrent qu'un de ces composés présente des propriétés complexantes vis-à-vis du cation lithium. On a montré que la complexation du cation par la cavité macrocyclique entraîne un important changement conformationel au sein du système conjugué.

Ces changements géométriques sont contrôlables par le processus de complexation et peuvent être utilisés pour créer des mouvements contrôlés à l'intérieur des molécules, ouvrant ainsi la voie à des nouvelles classes d'actionneurs moléculaires.

[71] a) J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1989**, 679, b) J. Roncali, L.H. Shi, F. Garnier, *J. Phys. Chem*. **1991**, *95* 8983
[72] D. Demeter, P. Blanchard, I. Grosu, J. Roncali, *Electrochem. Commun*. **2007**, *9*, 1587

2.3 Bithiophènes pontés par une chaîne polyéther *via* le groupement méthoxy (–CH_2-O-)

Une deuxième classe d'oligothiophènes macrocycliques ayant à la base l'unité bithiophène portant des éthers couronnes reliés en les positions β extérieures par des unités métoxy a été synthétisée. L'étude de leurs propriétés et des changements provoqués par le remplacement de l'espaceur donneur de la postions β (chapitre 2.1) extérieure avec le groupement –CH_2-O- a fait l'objet de ce travail.



8 **9**

2.3.1 Synthèse des macrocycles

Les molécules cibles **8** et **9** ont été synthétisées à partir de l'acide thiophène 3-carboxylique **16** commercial suivant la procédure décrite dans la littérature (schéma 2.8).[73]

L'acide thiophène 3-carboxylique **16** subit une réaction de bromation[74] dans l'acide acétique pour donner l'acide 5-bromothiophène 3-carboxylique **15** avec un rendement de 74%, lequel est ensuite transformé en ester **14** suivant une réaction d'estérification avec des rendements de 72 à 76%.

L'alcool **12** a été obtenu par réduction de l'ester **13** en utilisant un excès léger de $LiAlH_4$ comme réactif dans le THF avec des rendements d'environ 90%. La molécule clé **13** symétrique a été synthétisée avec des rendements de 24 à 26% par une réaction oxydative d'homocouplage d'Ullmann[26,75] du 5-bromothiophène-3-carboxylate de méthyle **14** suivant un mécanisme classique.

[73] a) M. Pomerantz, Y. Chang, R. K. Kasim, R. L. Elsenbaumer, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 162, b) A. S. Amarasekara, M. Pomerantz, *Synthesis* **2003**, *14*, 2255
[74] a) M. Pomerantz, Y. Chang, R. K. Kasim, R. L. Elsenbaumer, *J. Mater. Chem.* **1999**, 2155, b) H. Satonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3337, c) E. C. Taylor, D. E. Vogel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1002
[75] a) P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613, b) P. E. Fanta, *Synthesis*, **1974**, 9, b) K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5074

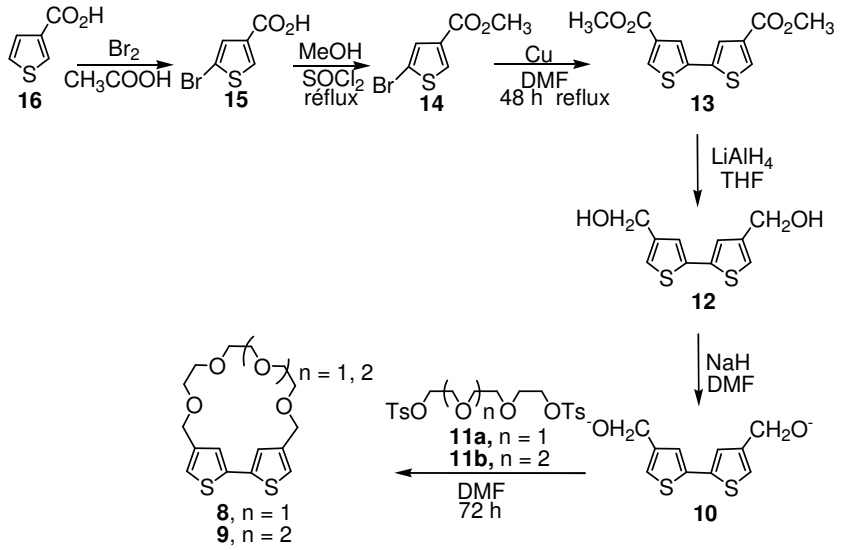


Schéma 2. 8

L'homocouplage d'Ullmann implique le cuivre (I) comme catalyseur, qui subit une addition oxydante et après une élimination réductrice avec la formation de la liaison C-C entre les unités thiophènes à une température élevée entre 145 et 200°C (schéma 2.9).

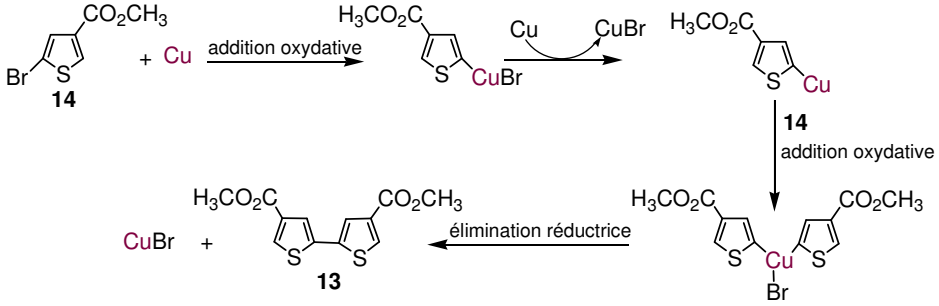
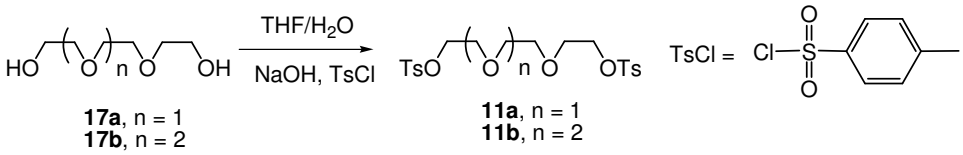


Schéma 2.9

Les tri- et tetraéthylènes glycols ditosylés **11a** et **11b** ont été obtenus de façon classique[76] en utilisant des éthylènes glycols commerciaux correspondants **17a** et **17b**,

[76] D. Parker, *Macrocycle Synthesis a Practical Approach*, Oxford University Press **1996**, 84-85

lesquels réagissent avec le chlorure de *para* toluènesulfonyle (chlorure de tosyle) en milieu basique à basse température (schéma 2.10).



17a, n = 1
17b, n = 2

11a, n = 1
11b, n = 2

Schéma 2.10

Le dialcool **12** solubilisé dans le DMF anhydre est transformé en dianion **10** avec un léger excès de NaH comme base, favorisant ainsi l'attaque nucléophile sur les ditosylés et alors la macrocyclisation. La solution de ditosylés est fraîchement préparée en solubilisant les ditosylés **11a** et **11b** dans le même solvant que le dialcool. Les deux solutions ainsi préparées sont ensuite additionnées simultanément en conditions de haute dilution pour former les composés macrocycliques **8** et **9** avec des rendements de 32 et 31% respectivement (schéma 2.8).

Les spectres d'absorption UV-vis des macrocycles **8** et **9** présentent une bande d'absorption à 310 et 309 nm (figure 2.4), lorsque les macrocycles **1** et **2** présentés dans le chapitre 2.2 possèdent des bandes d'absorptions à 333 et 306 nm.

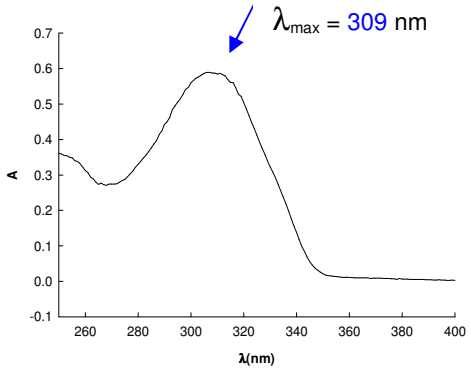


Figure 2.4 Spectre d'absorption UV-vis du composé **9**

Sachant que ces deux séries de macrocycle contiennent des chaînes polyéther de même longueur et que la seule différence entre eux est la nature de l'atome d'accroche (l'espaceur) entre l'unité bithiophène et la chaîne polyéther (figure

2.5), on peut dire que l'effet stérique et électronique de ce groupement joue un rôle considérable dans la stabilité du système conjugué. La différence insignifiante entre λ_{max} peut s'expliquer par l'angle dièdre similaire entre les deux unités thiophènes à cause de la gêne stérique provoquée par la chaîne polyéther et par le groupement métoxyde, lequel est plus large que l'atome de soufre des macrocycles **1** et **2** (chapitre 2.2).

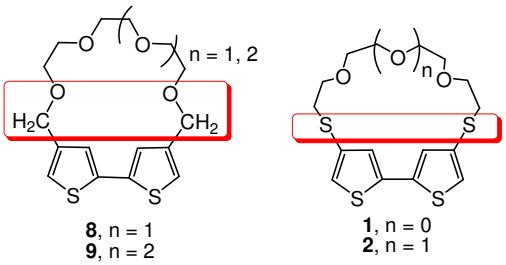
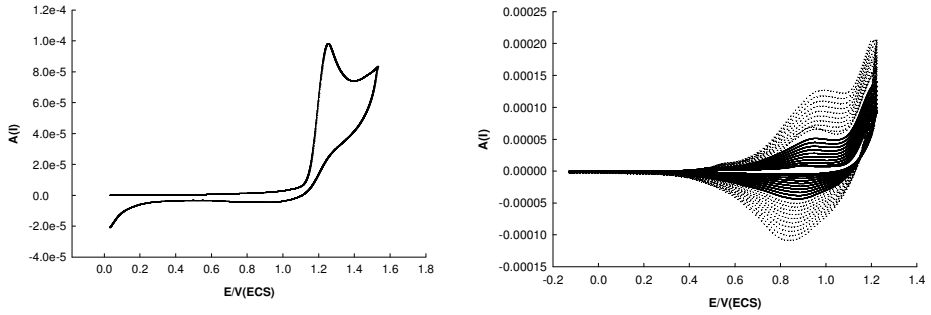


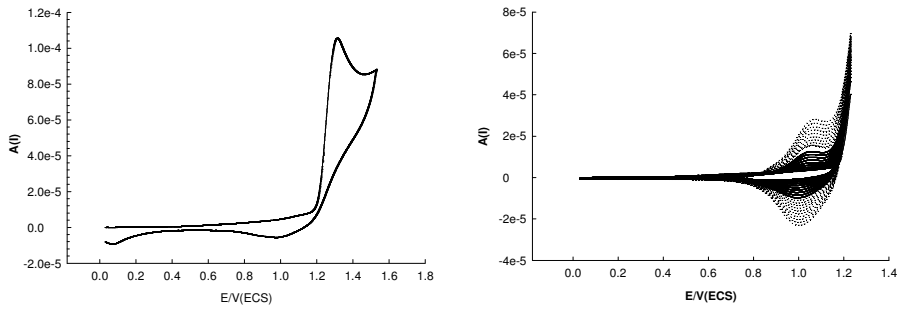
Figure 2.5 L'espaceur entre l'unité bithiophène et la chaîne polyéther

Les voltampérogrammes (CVs) pour les composés **8** et **9** présentent une vague d'oxydation irréversible correspondant à la formation du radical cation du bithiophène à 1.24 et 1.30 V *vs* ECS. La valeur plus grande observée dans le cas du macrocycle **9** est en accord avec les donnés UV-vis et indique que la fixation de la chaîne oligooxyéthylene plus longue produit une diminution du niveau HOMO du système π conjugué (figure 2.6 a) et b)).



a)

Figure 2.6a). À gauche: Le CV du composé **8**: 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm; À droite: Electropolymérisation potentiodynamique du composé **8**: 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm



b)

Figure 2.6b). À gauche: Le CV du composés **9**: 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm; À droite: Electropolymérisation potentiodynamique du composés **9**: 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

L'électropolymérisation potentiodynamique de **8** et **9** induit la croissance régulière d'un nouveau système rédox entre 0.60 et 1.00 V pour **8** et entre 0.80 et 1.00 V pour **9** correspondant à l'oxydation et à la réduction du nouveau matériel déposé (fig. 2.6).

Les CVs des poly(**8**) et poly(**9**) déposés en conditions potentiodynamiques (fig. 2.7) montrent une vague anodique à 1.10 V pour poly(**8**) et à 1.13 V pour poly(**9**). Ce résultat est attribué à la modification de l'angle dièdre déjà mentionné entre les deux unités thiophène à cause de la gêne stérique et qui réduit la longueur de la conjugaison effective dans poly(**9**), ainsi résultant un polymère moins stable que poly(**8**).

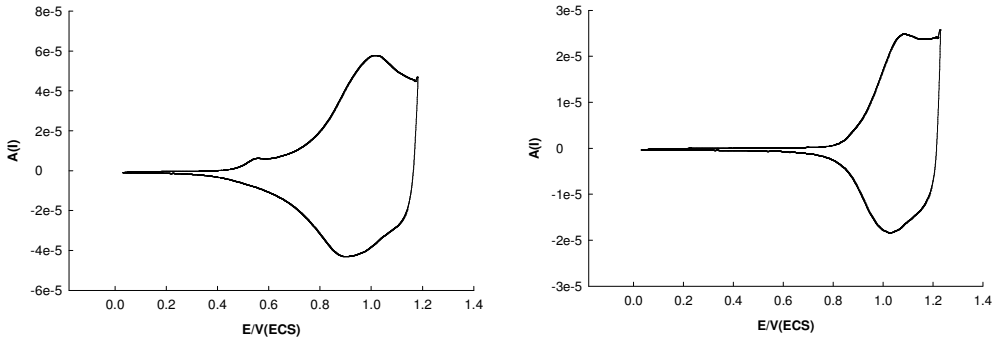


Figure 2.7. Réponses des polymères **8** (gauche) et **9** (droite) dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

L'électrosynthèse des polymères a été également effectuée en conditions potentiostatiques optimisées. Les polymères ont été déposés sur microélectrode de

platine à un potentiel de 1.15 V *vs* ECS pour le poly(**8**) et 1.20 V *vs* ECS pour le poly(**9**) avec un densité de charge de 2 $mC \cdot cm^{-2}$ (figure 2.8).

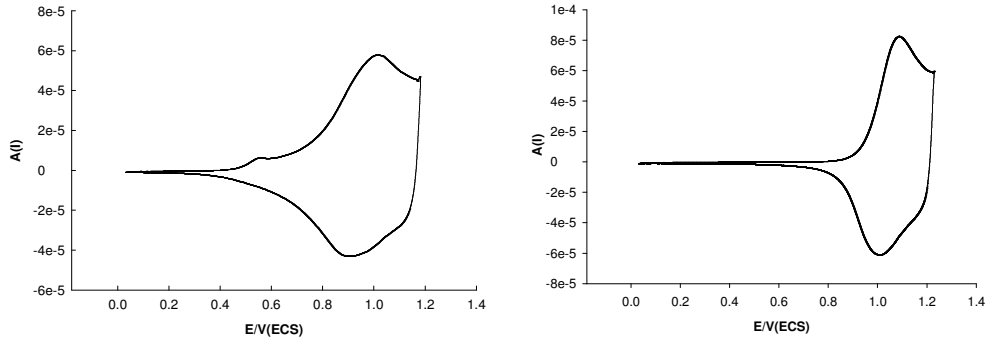


Fig. 2.8 CVs des polymères **8** (gauche) et **9** (droite) déposés à 1.15 V pour poly(**8**) et 1.20 V pour poly(**9**) dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

Le taux de dopage (Y), lié à l'oxydation réversible du polymère, se caractérise comme le rapport entre la charge échangée au cours d'un cycle redox (Qr) et la charge utilisée pour le dépôt (Qd), alors y = 2Qr/Qd-Qr. Dans ce cas le rapport largement inférieur aux taux de dopage habituels des PTs (20-25%) est sans doute lié aux effets électroniques et stériques combinés du groupement métoxy utilisé comme espaceur.

2.3.2 Complexation de cations métalliques

L'étude de la complexation des cations métalliques (Li^+, Na^+, Ba^{2+}) par les polymères **8** et **9** a été effectuée par voltampérometrie cyclique. Les propriétés de complexation des polymères ont été analysées dans des solutions 0.1 M de perchlorate des cations Li^+, Na^+, Ba^{2+}. Dans le cas du poly(**8**) le remplacement du Bu_4N^+ avec Li^+ a produit un déplacement du pic d'oxydation d'environ 70 mV vers les potentiels négatifs, mais dans le cas du poly(**9**) on observe la dégradation du polymère (figure 2.9).

Le comportement du poly(**8**) s'explique par la complexation du cation de Li^+ par la chaîne polyéther, que produit une modification conformationnelle de la chaîne PTs. Cette modification conduit à une structure quasiplanaire plus rigide et plus conjuguée et ainsi à un potentiel d'oxydation plus bas.

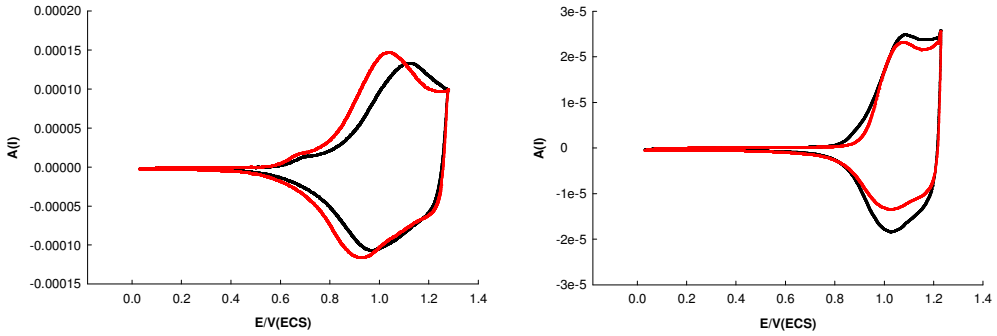


Figure 2.9. CVs du poly(**8**) (gauche) et du poly(**9**) (droite) dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_3CN (noir); 0.1 M $LiClO_4$/ACN (rouge), 100 mV/s, Pt 2 mm

Ce résultat montre clairement l'instabilité du poly(**9**). La stabilité du poly(**9**) a été testée en trempant successivement l'électrode de travail modifiée dans des solutions du Bu_4N^+ et Li^+. On a testé aussi la stabilité du poly(**8**) plusieurs fois utilisant la même méthode. Ces données électrochimiques montrent que le poly(**8**) n'est pas vraiment stable mais on observe toujours le déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels négatifs, en trempant les électrodes de travail modifiées dans des solutions 0.1 M de perchlorate Li^+.

2.2.3 Conclusion

Une nouvelle série de macrocycles ayant à la base l'unité bithiophène a été synthétisée par l'introduction de groupement méthoxy comme espaceur entre l'unité bithiophène et la chaîne polyéther et ont été polymérisés électrochimiquement. Les effets électroniques et la stabilité des polymères (poly(**8**) et poly(**9**) provoquées par l'introduction du groupement méthoxy comme espaceur ont été étudiés par spectroscopie UV-vis et par voltampérométrie cyclique.

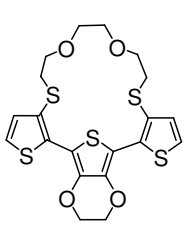
La sensibilité vis-à-vis des différents cations (Li^+, Na^+, Ba^{2+}) a été testée par voltampérométrie cyclique. Les résultats montrent que le poly(**8**) présente des propriétés complexantes vis-à-vis du cation de lithium. On a montré que la complexation de cation par la cavité macrocyclique entraîne un important changement conformationnel au coeur du système conjugué.

Si on compare les deux séries des macrocycles (**1** et **2**, **8** et **9**) qui contiennent des chaînes polyéther de la même longueur, la seule différence entre eux étant l'espaceur entre l'unité bithiophène et la chaîne polyéther, on peut dire que les

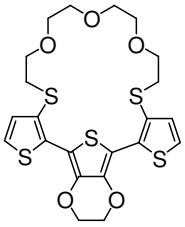
différences entre leurs comportements proviennent des effets stériques et électroniques du groupement *thio* par rapport au groupement *méthoxy*. Nous avons aussi établi que l'espaceur de la position β joue un rôle considérable dans la stabilité et la réactivité du système conjugué.

2.4 Terthiophène pontés par une chaîne polyéther *via* des atomes des soufres

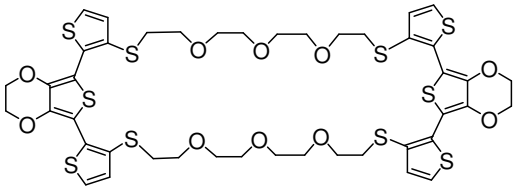
Une nouvelle série des macrocycles à base de terthiophène hybride contenant l'unité 3,4-ethylènedioxythiophène (EDOT) en position médiane a été développée et leurs propriétés de complexation ont été étudiées.



19



21



22

Les propriétés des macrocycles **19**, **21** et **22** ont été radicalement changées par rapport aux macrocycles déjà décrits à cause de l'insertion d'EDOT, celui-ci stabilisant le radical cation grâce aux effets synergiques associés avec *1)* la rigidité du système conjugué par suite aux interactions intramoléculaires non covalentes soufre-oxygène[37] et *2)* le fort effet électrodonneur de l'EDOT combiné avec les effets électrodonneurs des deux atomes des soufres de l'unité terthiophène en positions 3 et 3''.

Les macrocycles cibles ont été synthétisés à partir de la molécule clé terthiophène **18**, qui possède deux groupements thiolates protégés par des chaînes 2-cyanoéthyles. Ce composé a été obtenu par le couplage de Stille entre 2-bromo-3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène[20] **25** et le 2,5-bis(tributylstannio)-3,4-éthylènedioxythiophène[77] **27** avec un rendement de 55%.

Les macrocycles cibles **19**, **21** et **22** ont été obtenus par une réaction de fermeture de cycle dans les conditions d'ultradilution entre des groupes thiolates qui s'obtiennent comme précédemment par déprotection par l'hydroxyde de césium sur le composé **18** et les diiodotri- **28** et diiodotetraéthylèneglycols **29** (schéma 2.11).

[77] M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, C. Videlot, J. Ackermann, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3742

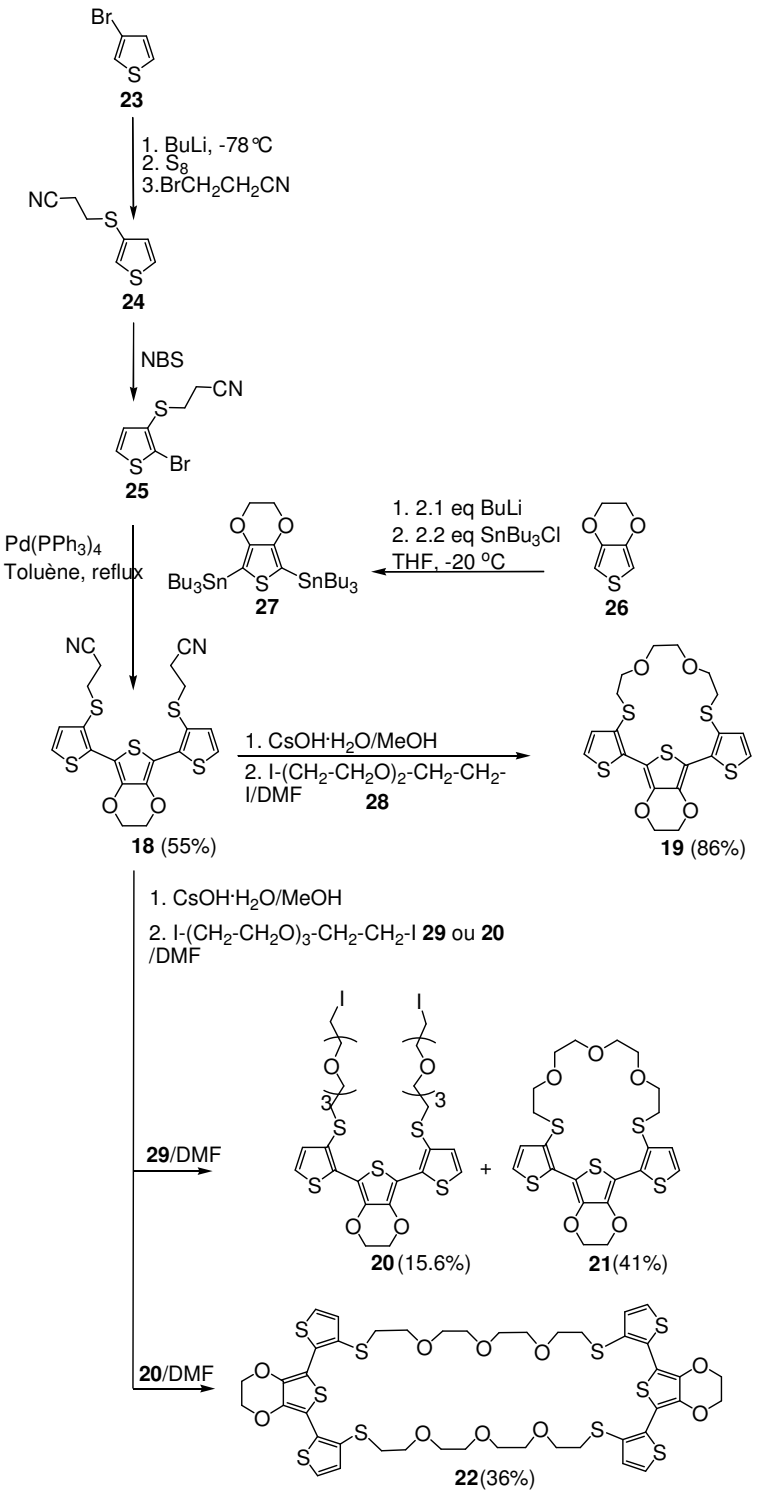

Br
23
1. BuLi, -78°C
2. S8
3.BrCH2CH2CN
NC
24
NBS
CN
Br
25
Pd(PPh3)4
Toluène, reflux
Bu3Sn
SnBu3
27
1. 2.1 eq BuLi
2. 2.2 eq SnBu3Cl
THF, -20 °C
26
18 (55%)
1. CsOH·H2O/MeOH
2. I-(CH2-CH2O)2-CH2-CH2-I/DMF
28
19 (86%)
1. CsOH·H2O/MeOH
2. I-(CH2-CH2O)3-CH2-CH2-I 29 ou 20 /DMF
29/DMF
20 (15.6%)
21(41%)
20/DMF
22(36%)

Schéma 2.11

Les composés **19** et **21** ont été obtenus avec des rendements de 86% et respectivement 41%. Pendant la synthèse du composé **21**, le podand diiodé **20** a été aussi obtenu avec un rendement de 15.6% et il a été utilisé ensuite dans une autre réaction d'ultradilution avec le dithiolate issu du composé **18**. Le composé attendu **22** a été ensuite obtenu avec un rendement de 36%.

L'évaporation lente de la solution de **18** a permis d'obtenir des monocristaux utilisables pour une analyse structurale par diffraction des rayons X. Les structures moléculaires à l'état solide de la figure 2.11 montrent que chaque molécule adopte une conformation *anti-anti* avec un système conjugué quasiment plan et des chaînes cyanoéthyles qui pointent dans des directions quasiment perpendiculaires au plan du système conjugué. Cependant, l'existence des conformations différentes pour les chaînes cyanoéthyles conduit à la présence de quatre molécules indépendantes dans la maille élémentaire.

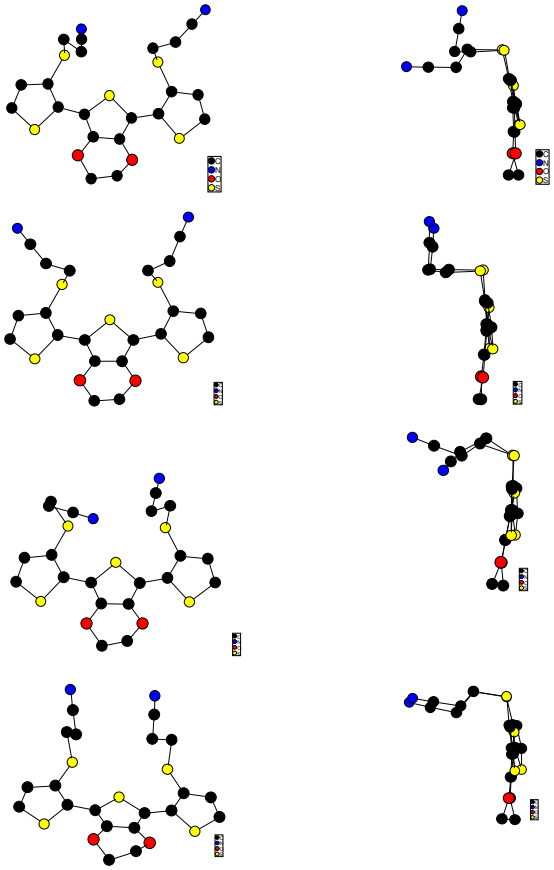
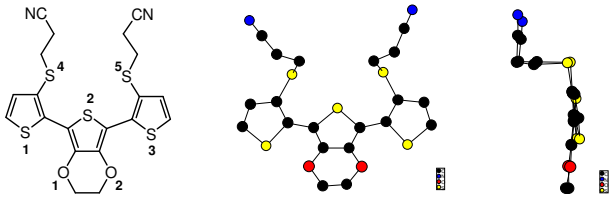


Figure 2.11. Structure moléculaire déterminée par rayons X du composé **18** pour les quatre molécules indépendantes



Les distances intramoléculaires S2-S4, S2-S5, S1-O1 et S3-O2 présentent selon les quatre molécules indépendantes des valeurs variant de 3.09 à 3.22 Å, 3.13 à 3.18 Å, 2.83 à 2.93 Å et 2.81 à 2.88 Å respectivement. Les distances entre les atomes des soufres sont significativement plus courtes que deux fois les rayons de van der Waals de l'atome de soufre montrant l'existence des interactions S···S. Similairement, les distances entre les atomes S1-O1 et S3-O2 sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons de van der Waals de l'atome soufre et de l'atome d'oxygène. Ces faibles distances S···O indiquent l'existence d'interactions intramoléculaires qui permettent de maintenir la planéité et rigidité du système conjugué et favorisent par conséquent le recouvrement des orbitales p_z, comme déjà établi dans les systèmes conjugués contenant l'unité EDOT.[37]

Les interactions intramoléculaires S-S et S-O peuvent être observées dans la maille élémentaire de **18** (figure 2.12).

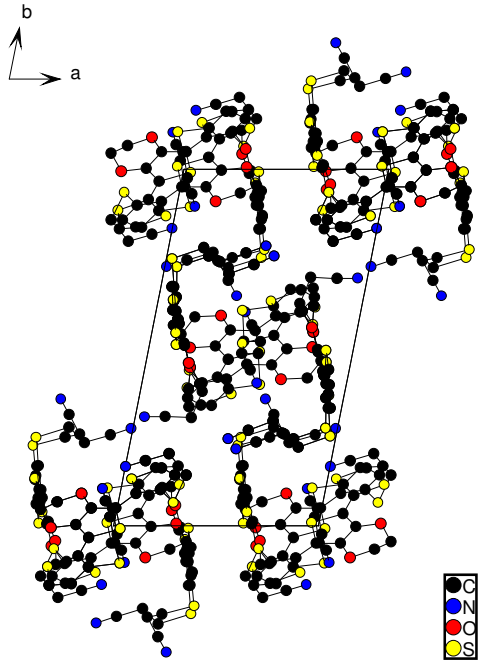


Fig. 2.12. Vue de la maille du composé **18**

Les propriétés électrochimiques des composés cibles **19**, **21** et **22** ont été étudiées dans un mélange CH_2Cl_2/CH_3CN en présence de Bu_4NPF_6. Le CV du composé **19** présente une vague d'oxydation quasi-réversible à 0.75 V (E_{pa1}) *vs* ECS et une vague réversible à 1.10 V(E_{pa2}), correspondant à la formation du radical cation et dication du système terthiophène (figure 2.13).

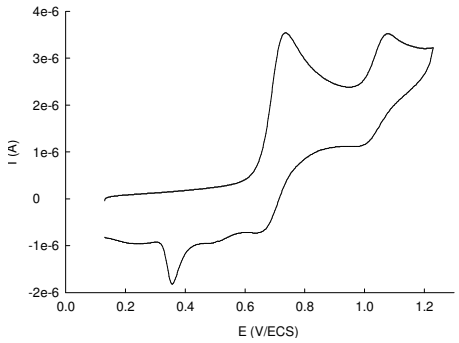


Fig. 2.13 CV du composé **19** 5 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

Ce composé **19** présente en réduction deux vagues à 0.50 V et à 0.35 V, qui suggèrent que les cations radicaux sont suffisamment réactifs pour se coupler pour former un dimère. Le pic cathodique à 0.35 V suggère que soit l'absorption des espèces oxydées (cation radical ou dication) ou la dimérisation du produit a lieu.

Les CVs des composés **20**, **21** et **22** sont similaires à celui du composé **19** et les données sont présentées dans le tableau 2.2

Tableau 2.2. Potentiels de pics anodiques et cathodiques des composés cibles 2 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

Composé	E_{pa1}/E_{pc1} (V *vs* ECS)	E_{pa2}/E_{pc2} (V *vs* ECS)
19	0.74/0.64	1.08/0.99
20	0.81/0.69	1.12/1.03
21	0.76/0.66	1.09/1.00
22	0.73/0.67	1.17/1.08

Les spectres d'absorption UV-vis des composés **18**, **19**, **21** et **22** présentent des maxima d'absorption à 392-393 nm. La similitude des valeurs de λ_{max} entre le composé de référence **18** et les macrocycles **19**, **21** et **22** montre que la fixation de la chaîne polyéther aux deux extrémités du système conjugué ne produit pas de torsion entre les unités thiophène, à cause de la rigidification due aux interactions intramoléculaires S···O et que la dimension de la cavité macrocyclique n'influence pas la géométrie de la chaîne conjugué.

Les spectres d'absorption UV-vis des macrocycles et du composé clé **18** ont été enregistrés en CH_2Cl_2 et les données sont présentées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Données d'absorption UV-vis des composés **18**, **19**, **21** et **22** dans CH_2Cl_2

Composé	λ_{max}/nm, (logε)/L mol^{-1} cm^{-1}
18	297 (3.49), 376ép (4.42), **393** (4.48), 416ép (4.35)
19	300 (3.76), 375ép (4.01), **393** (4.12), 413ép (4.03)
21	301 (3.99), 376ép (4.24), **393** (4.33), 413ép. (4.24)
22	296 (4.33), 374ép (4.58), **392** (4.63), 414ép (4.52)

Ce comportement est très différent de l'analogue bithiophène présenté dans la première partie de ce chapitre. La différence s'explique par les interactions intramoléculaires non-covalentes S···O qui permettent de maintenir la planéité et rigidité du système conjugué grâce à l'unité EDOT. [37]

2.4.2 Complexation de cations métalliques

L'étude de la complexation des cations métalliques (Li^+, Ag^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}) par les composés **19**, **21** et **22** a été réalisée par spectroscopie UV-vis, RMN ^1H et voltampérométrie cyclique. Les analyses en présence des cations métalliques mentionnés **plus haut ont montré une absence de complexation** pour les composés **19** et **22**. Cette absence d'effet peut s'expliquer par une inadéquation de la géométrie de la cavité complexante. Au contraire, les résultats obtenus dans le cas du macrocycle **21** indiquent la sensibilité de ce composé vers le cation Pb^{2+}.

Les changements induits sur le spectre UV-vis du composé **21** après additions successives d'une quantité substoechiométrique de perchlorate de Pb^{2+} sont présentés sur la figure 2.14.

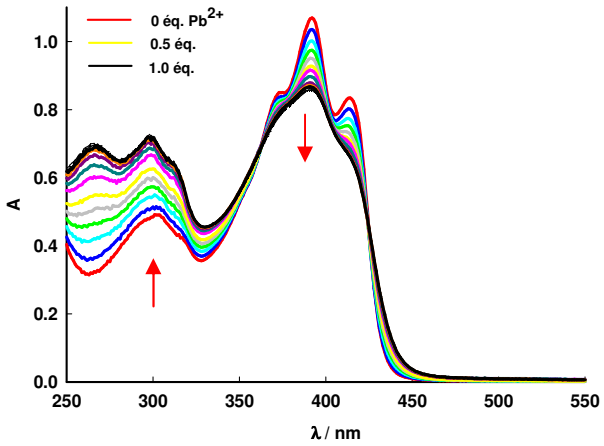


Figure 2.14. Évolution du spectre UV-visible du composé **21** ($5 \cdot 10^{-5}$ M) *vs* nombre d'équivalents de $Pb(ClO_4)_2$ dans 1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN de 0 à 2 équivalents par pas de 0.1 éq.

Le spectre initial indique une structure vibronique fine ayant les λ_{max} à 301, 376, 393 et 413 nm, correspondant à un système oligothiophène conjugué rigide. [37] L'addition de Pb^{2+} à la solution de **21** produit une diminution d'intensité de la bande principale dans le domaine 360-450 avec la perte de la structure vibronique fine et l'augmentation de l'absorbance dans la région 250-340 nm. Ces changements interviennent autour de deux points isobestiques à 360 et 430 nm et indiquent une interconversion entre deux espèces distinctes. Contrairement à la série bithiophène présentée dans la première partie (2.2) et aux systèmes basés sur le quater- et sexithiophène[18] où la complexation des cations a produit un déplacement visible de λ_{max} lié aux changements conformationnels, la complexation ne produit pas ici de un déplacement de λ_{max} et cela suggère que la complexation ne produit aucun changement conformationnel grâce à l'unité EDOT, qui stabilise et rigidifie le système terthienyl. [37] Ici, les changements spectraux observés (figure 2.14) sont causés par la diminution de la rigidité du système terthienyl accompagnée de la diminution de l'intensité de la bande principale et l'augmentation de l'absorbance associée avec des unités thiophènes individuels ou des unités EDOT à 260 et 296 nm. Une autre

explication peut être l'effet d'atomes lourds de Pb^{2+} complexé, qui peut contribuer à la permission des transitions interdites avant la complexation.

En utilisant les informations basées sur les changements spectraux, on peut calculer la constante de complexation K avec l'équation de Benesi-Hildebrand:

$$l/\Delta A = 1/K\Delta\varepsilon[\mathbf{21}]_0 1/[Pb^{2+}] + 1/[\mathbf{21}]_0\Delta\varepsilon$$

Où *l* est la longueur du trajet optique (1 cm), $[\mathbf{21}]_0$ = concentration initiale du terthiophène (5mM), $\Delta\varepsilon$ = $\varepsilon(\mathbf{21}Pb^{2+})$ - $\varepsilon(\mathbf{21})$ et ΔA sont les différences entre l'absorbance initiale et celle observée pour une concentration donnée de Pb^{2+}. Ainsi, si on trace la courbe $l/\Delta A$ = f $(1/[Pb^{2+}])$, on obtient une droite (équation y = ax + b) le complexe est alors de stoechiométrie 1:1 et par régression linéaire on détermine sur le graphe la constante de complexation K, K ≈ 4.2 x 10^4 (r^2 = 0.998) à 392 nm et à K ≈ 1.8 x 10^4 (r^2 = 0.987) à 301 nm (figure 2.15).

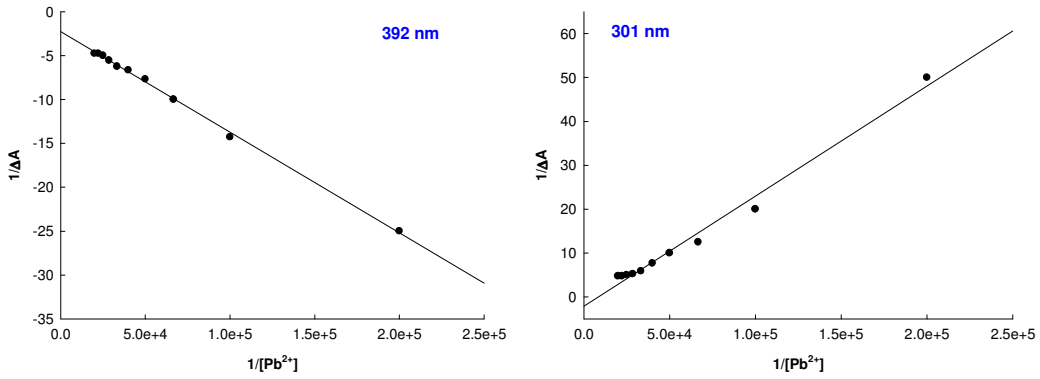


Figure 2.15. Courbes de Benesi-Hildebrand pour **21** a) K ≈ 4.2 x 10^4 (r^2 = 0.998), b) K ≈ 1.8 x 10^4 (r^2 = 0.987)

La complexation du cation Pb^{2+} peut être également suivie par RMN du proton. La complexation induit un décalage important des déplacements chimiques des protons de la chaîne aliphatique vers les champs faibles, le plus large déplacement concerne le proton b voisin de l'atome de soufre de la chaîne aliphatique alors que le plus petit déplacement est observé pour le proton c proche de l'atome d'oxygène. Un décalage de même nature mais de moindre importance se retrouve également avec les signaux de la partie aromatique (figure 2.16).

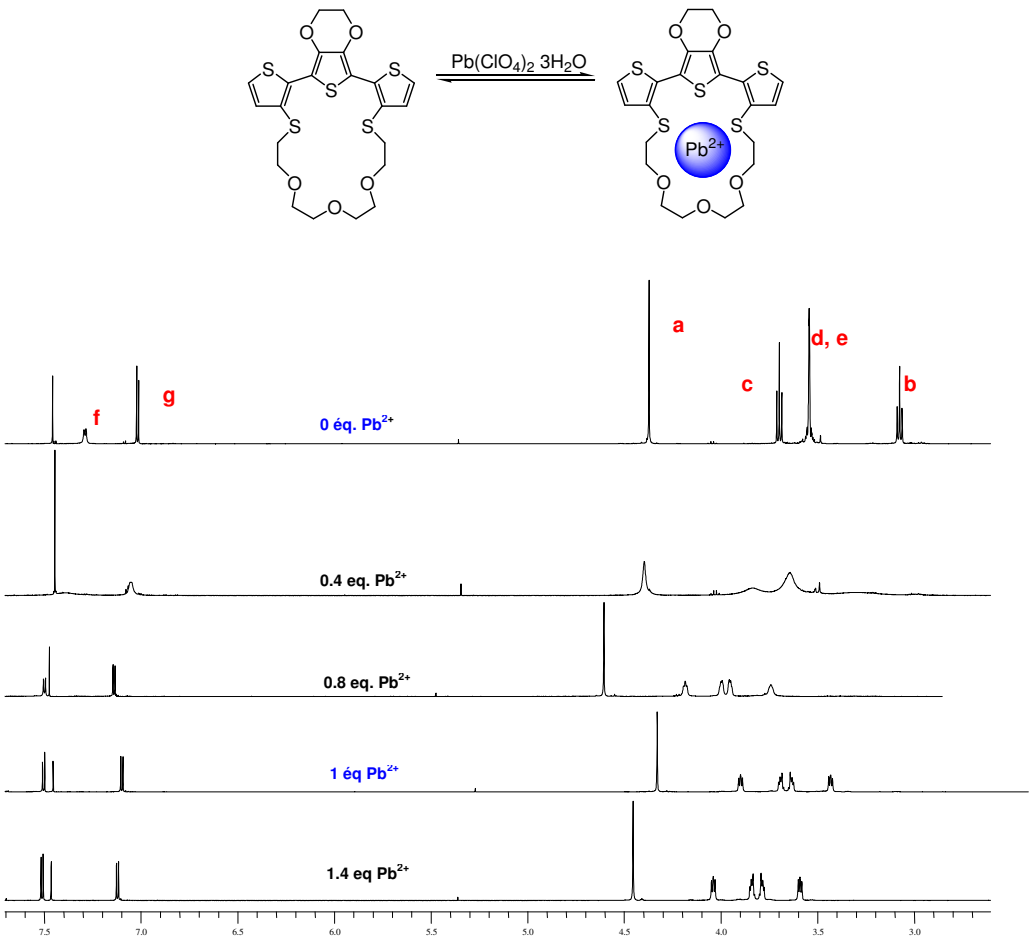


Figure 2.16. Variation des déplacements chimiques des protons aromatiques du composé **21** en fonction de nombre d'équivalents de $Pb(ClO_4)_2$ dans 1:1 $CDCl_3/CD_3CN$

Ces résultats indiquent que la complexation se produit à l'intérieur de la cavité macrocyclique et concerne les deux atomes de soufre et les atomes d'oxygènes voisins; l'atome d'oxygène médian (e) est le moins impliqué dans le processus de complexation.

Le traitement des données RMN des protons aliphatique b et c, impliqués dans le processus de complexation, par le programme EQNMR[78] permet d'estimer la constante de complexation K. Les valeurs calculées $K = 6 \times 10^4$ et $K = 3 \times 10^4$ sont en bon accord avec les valeurs déterminées par spectroscopie UV-vis (figure 2.17).

[78] M. J. Hynes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 311

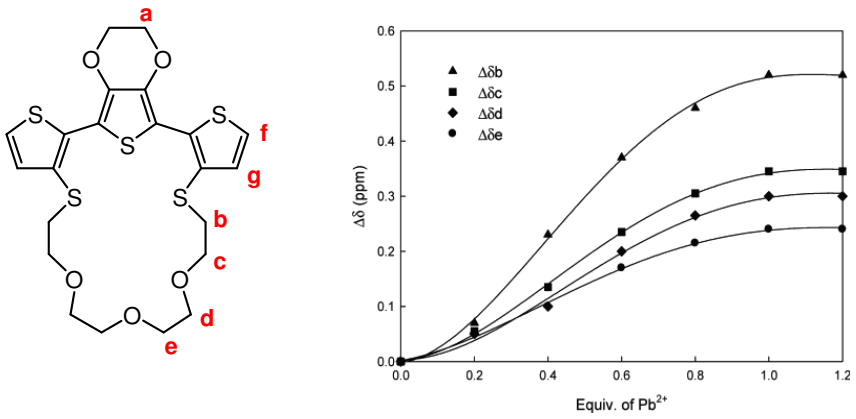


Figure 2.17. Variation des déplacements chimiques des protons aliphatiques de **21** (13.11 mM dans 1:1/ $CDCl_3/CD_3CN$) *vs* nombre d'équivalent de $Pb(ClO)_4$ en CD_3CN ajouté

Les changements produits sur le CV du composé **21** par l'addition de $Pb(ClO)_4$ sont présentés dans la figure 2.18.

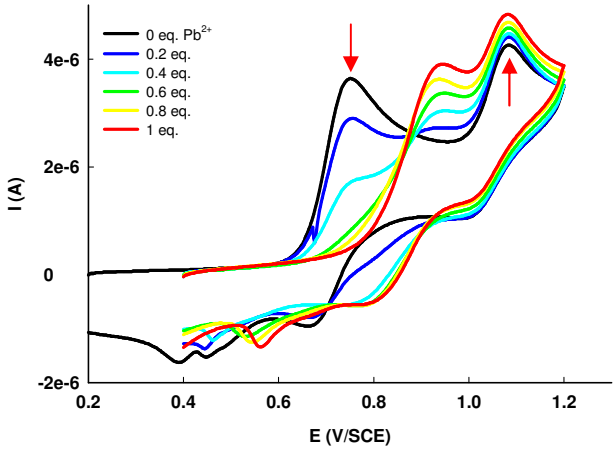


Fig. 2.18. Evolution des CVs du composé **21** (0.5 mM dans 0.1 M Bu_4NPF_6/1:1 CH_2Cl_2/CH_3CN) avec le nombre d'équivalent de $Pb(ClO_4)_2$ de 0 à 2 équivalents par pas de 0.2 éq., 100 mV/s, réf Pt 2 mm. Le CV initial correspond à la représentation en noir

Le CV du composé **21** en absence de Pb^{2+} présente deux vagues d'oxydations quasi-réversibles à 0.75 V et 1.10 V *vs* ECS correspondant à la formation du radical cation et du dication du système terthiophène. L'addition de Pb^{2+} produit une diminution progressive de la première vague d'oxydation avec le développement d'une nouvelle vague d'oxydation autour de 0.9 V.

La complexation des cations métalliques par des éthers couronnes contenant un site redox tel que le ferrocène ou le TTF induit généralement un décalage positif du premier potentiel d'oxydation à cause de la répulsion électrostatique entre les charges positifs du radical cation formé et du cation métallique.[79] Pour les macrocycles possédant un groupe rédox à deux états d'oxydation comme le TTF, le potentiel de la deuxième oxydation reste inchangé en présence du cation métallique et cette invariance est attribuée à l'expulsion du métal par répulsion coulombienne après la première étape d'oxydation.[80] Ainsi un déplacement positif du potentiel d'oxydation a également été observé pour les PTs comportant des éthers couronnes.[81]

Le décalage positif de la première vague d'oxydation s'explique par la combinaison des deux effets: la répulsion coulombienne électrostatique entre les charges positives du cation radical terthiophène et du cation métallique et la diminution d'effet électrodonneur des atomes de soufre à cause de la complexation du cation Pb^{2+}. La deuxième vague d'oxydation reste inchangée en présence de Pb^{2+}par suite de la répulsion coulombienne entre le cation terthiophène et Pb^{2+}, le cation métallique est alors expulsé et l'état du dication correspond à une cavité macrocyclique libre, sans Pb^{2+}.

2.4.3 Conclusion

Une nouvelle série de terthiophènes hybrides contenant l'unité EDOT[82] a été synthétisée en utilisant une procédure de protection et déprotection des groupements thiolates.

Malgré la longueur de conjugaison limitée du système terthiophène, la synergie des effets donneurs et de rigidification associés à l'unité EDOT permet au système hybride conjugué d'être oxydé jusqu'à l'état de dication stable.

---

[79] a) P. L. M. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 216, b) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1897, c) M. Bronsted Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153

[80] a) T. K. Janssen, T. Jorgensen, P. C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6403, b) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, P. Richomme, E. Levillain, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Commun.* **1999**, 1417, c) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, G. Trippé, A. Riou, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, N. Gallego-Planas, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 447

[81] a) P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 548, b) P. Bäuerle, S. Scheib, *Acta Polym.* **1995**, *46*, 124, c) G. Rimmel, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1323, d) S. Scheib, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2139, e) F. Sannicolò, E. Brenna, T. Benincori, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, T. Pilati, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2167

[82]. D. Demeter, P. Blanchard, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5285

Les propriétés de complexation des nouveaux macrocycles ont été étudiées par spectroscopie UV-vis, spectrométrie RMN et voltampérométrie cyclique. Le traitement des données fournit des résultats cohérents qui établissent la complexation de Pb^{2+} par le macrocycle **21**.

La rigidité du système due à l'insertion de l'unité EDOT empêche l'existence de changements conformationnels associés à la complexation du cation métallique contrairement au système analogie dépourvu d'unité EDOT présenté dans le chapitre 2.2.

3.1 Introduction

Les polymères conjugués à faible bande interdite se caractérisent par un spectre d'absorption déplacé vers le proche IR, et ils peuvent présenter à l'état neutre des propriétés semi conductrices *p* ou *n*. Plusieurs types de polymères faible gap sont décrits dans la littérature.

- Les polymères rigides comme les poly(thiénylènevinylène) ou autres[5,58,83], sont connus pour conduire à des bandes interdites réduites de l'ordre de 1.6 à 1.8 eV. La rigidification peut aussi être réalisée par voie non covalente grâce en particulier à des interactions S···O entre les soufre des unités thiophènes et des oxygènes portés en positions hexacyclique. C'est par exemple le cas des polymères et oligomères à base d'EDOT.[37]
- La bande interdite peut aussi être contrôlée par augmentation de la structure quinoïde du systèmes conjugué comme dans le cas des poly(isothianaphtaléne),[84] poly(aryléneméthine),[85] et poly(thiéno[3,4b]thiophène).[86]
- Une troisième approche se base sur le contrôle de la régiorégularité dans le PT et dans ce cas la bande interdite observée pour un polymère régiorégulier comme le poly(3-alkoxythiophène)[87] est de 1.4 eV.
- Une voie plus générale repose sur l'utilisation de systèmes donneurs-accepteurs (DA),[11, 88, 89] Ce sont ces systèmes qui ont permis l'obtention des polymères de plus faibles gap connus à ce jour. Ces systèmes sont aujourd'hui de plus en plus utilisés dans les cellules solaires.

L'avantage majeur de l'approche DA est la possibilité du réglage d'une manière fine des niveaux HOMO et LUMO par le choix des groupements donneur-accepteur.

---

[83] a) R. Berridge, P. J. Skabara, C. Pozo-Gonzalo, A. Kanibolotsky, J. Lohr, J. J. W. McDouall, E. J. L. McInnes, J. C. Wolowska, Winder, N. S. Sariciftci, R. W. Harrington, W. Clegg, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3140;b) A. Henckens, K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, D. Vanderzande, M*acromolecules* **2005**, *38*, 19; c) A. Henckens, M. Knipper, I. Polec, J. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 572, d) A. P.Smith, R. R. Smith, B. E. Taylor, M. F Durstock, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4687

[84] I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Adriaensens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande, N. S. Sariciftci, *J. Polym.Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1034

[85] a) M. B. Zaman, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2005**, 4187; b) W.-C. Chen, C.-L. Liu, C.-T. Yen, F.-C. Tsai, C. J Tonzola, N. Olson, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5959

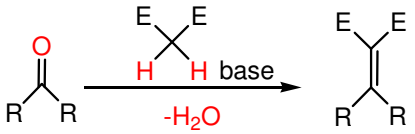
[86] a) A. Kumar, Z. Buyukmumeu, G. A. Sotzing, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2723; b) K. Lee, G. A. Sotzing, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5746; c) M. Pomerantz, X. Gu, S. X. Zhang, *Macromolecules* **2001**,*34*, 1817

[87] E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, R. D. McCullough, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3317

[88] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *32*, 1

[89] B. C. Thompson, Y-G. Kim, T. D. McCraley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12714

La réaction de Knoevenagel est une addition nucléophile entre un composé à méthylène actif (-CH_2-) portant des groupements activants (E, électroattracteur) et un groupement carbonyle (aldéhyde ou une cétone) suivie d'une réaction de déshydratation dans laquelle une molécule d'eau est éliminée. Les bases organiques (amine primaire, secondaire, tertiaire), l'ammoniac et les sels d'ammonium ou les acides de Lewis (CuCl, $ZnCl_2$ et SmI) peuvent être utilisés comme catalyseur, grâce à l'acidité élevée des protons activés par des groupements électro-attracteurs (E) (schéma 3.1).



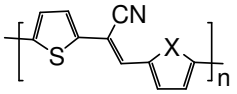
E-CH_2-E ou E-CHR-E = malonitrile, malonate de diéthyle, éthyl acétylacétate, acide malonique; E-CHR_1R_2 = nitrométhane

Schéma 3.1

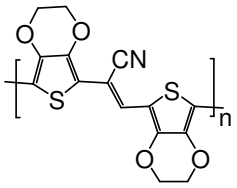
Cette réaction de condensation est souvent utilisée pour l'introduction du groupement *nitrile* sur la liaison vinylène[90]. Elle peux aussi servir à former des liaisons reliant deux cycles phényles ou thiophènes dans les systèmes poly(*p*-phénylene) vinylènes[88a, 88b] ou PTV.[88c, 88d] Ces systèmes polyaromatiques sont bien connus pour leur bandes interdites (Eg) réduites par la succession de groupes accepteurs (les –CN ici) et donneurs (le système π conjugué).[11, 55]

Les polymères incorporant une succession de systèmes aromatiques électrodonneurs (thiophène[91], EDOT[88e, 92], naphtalène[93]) et des groupes cyanovinylène (CNV) constituent une classe importante de polymères donneurs-accepteurs (DA) de faible gap. (Schéma 3.2).

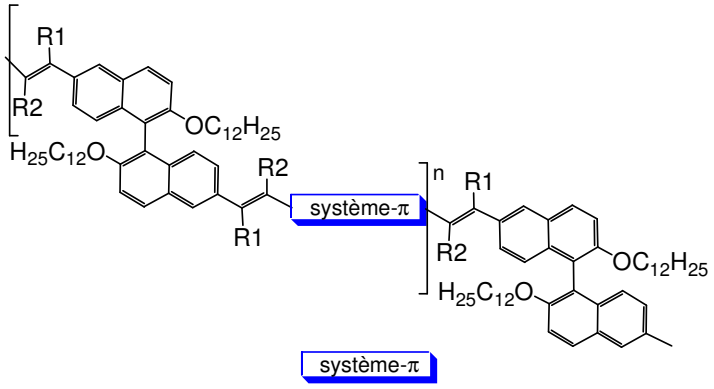
[90] a) H. H. Hörhold, M. Helbig, Makromol. Chem., Makromol.Symp., **1987** *12*, 229, b) R. H. Friend, N. C. Greeham, J. Grüner, P. J. Hamer, *Synth. Met*. **1995**, *71*, 2117, c) H. A. Ho, H. Brisset, P. Frère, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1995**, 2309, d) A. H. Ho, H. Brisset, E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater*. **1996**, *8*, 990, e) G. A. Sotzing, C. A. Thomas, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3150
[91] H. A. Ho, H. Brisset, P. Frère, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1995**, 2309
[92] G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1995**, 703
[93] R. Gómez, J. L. Segura, N. Martin, *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 7501



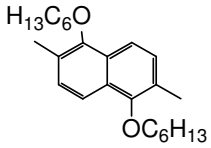
I1 X = S, R = H
I2 X = S, R = Me
I3 X = O, R = H



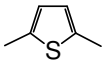
I4



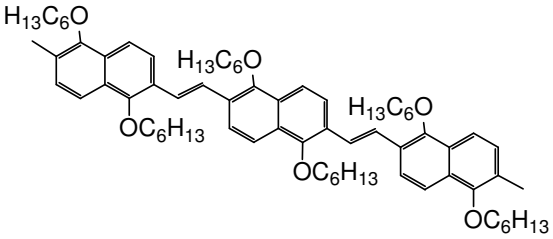
I5 R1 = CN, R2 = H
I6 R1 = H, R2 = CN



I7 R1 = CN, R2 = H
I8 R1 = H, R2 = CN



I9 R1 = CN, R2 = H



I10 R1 = CN, R2 = H

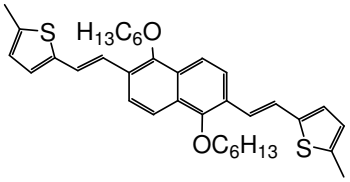


Schéma 3.2

Les condensations basiques ont été récemment utilisées pour synthétiser quelques polymères faibles gap **I13** (η=92%), **I15** (η=43%) et **I17** (η=29%) (Schéma 3.3).[94,95]

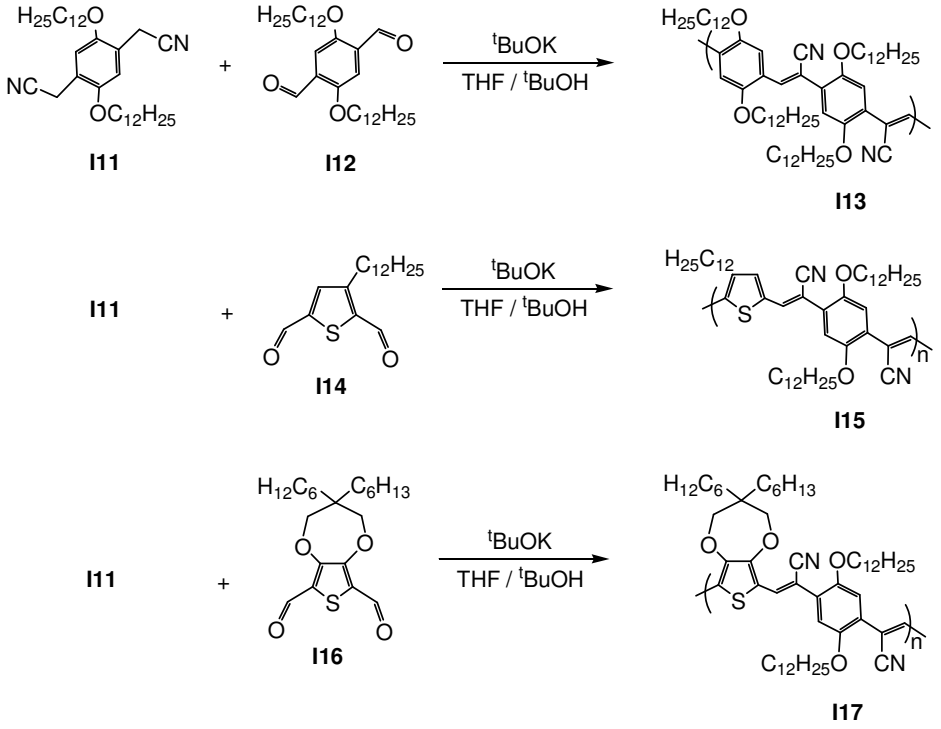


Schéma 3.3

Les meilleurs résultats ont été obtenus par reflux du diacétonitrile d'**I11** avec les dialdéhydes **I12**, **I14**, **I17** correspondants dans un mélange THF/^{t}BuOH : 1/3 en présence d'au moins 1.1 équivalent de ^{t}BuOK pour chaque groupement $-CH_2CN$. Il est important de remarquer que ce type de condensation n'est pas une condensation classique parce que le diacétonitrile nécessite l'activation par la deprotonation avant la polymérisation.

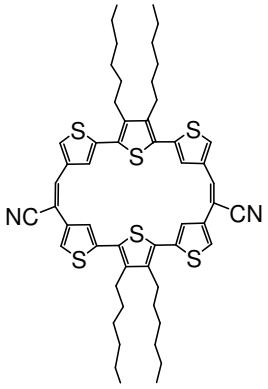
Les polymères **I5**-**I10** (schéma 3.2) ont été aussi synthétisés suivant la condensation de Knoevenagel entre les monomères appropriés.[91] Les quantités

[94] C. A. Thomas, K. Zong, K. A. Abboud, P. J. Steel, J.R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16440
[95] S. Shimomura, R. Matsuda, T. Tsujino, T. Kawamura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16416

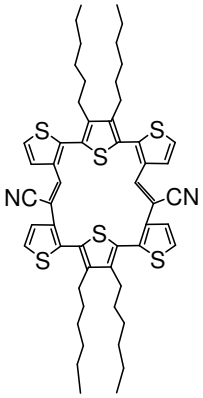
équimoléculaires des dialdéhydes et diacétonitriles ont été dissous dans THF/^{t}BuOH: 1/3 et la solution a été chauffée à 50°C. Les rendements obtenus sont d'environ 75%.

3.2. Synthèse de nouveaux systèmes conjugués par condensation basique

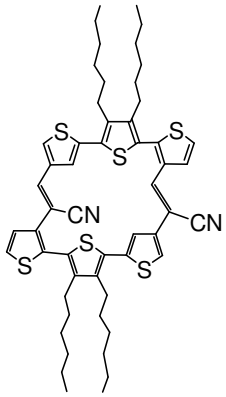
Suivant ce principe de condensation basique entre groupes -CH=O et -CH_2CN nous avons envisagé de synthétiser des nouveaux macrocycles électroactifs (**51**, **52**, **53**, **54**) à base de terthiophènes reliés en position 3 par des groupes cyanovinylène.



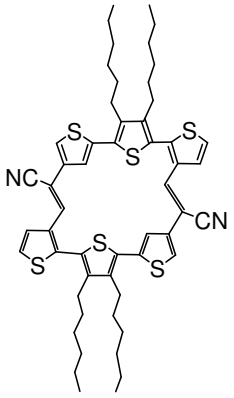
51



52

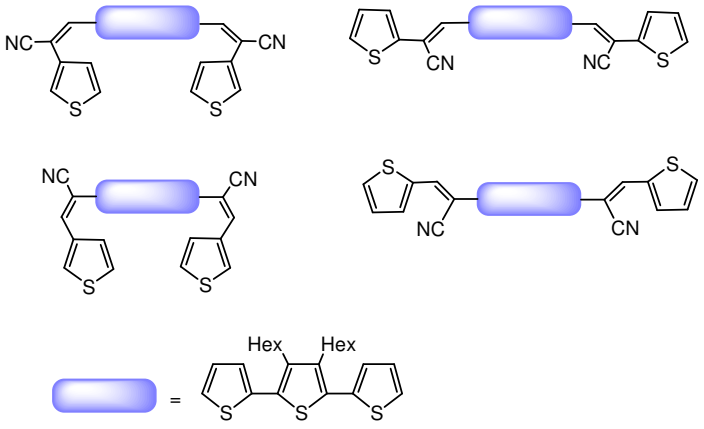


53



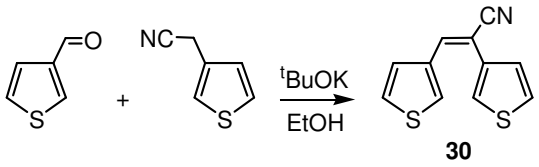
54

En effet ce type de synthèse est très avantageuse parce qu'elle ne fait pas intervenir de catalyseur métallique en dernière étape, catalyseur qui peut polluer le matériau et parce le seul sous produit est l'eau. Afin de vérifier la validité de la méthode on a d'abord synthétisé des oligothiophènes substitués en position 4 par des groupes -CH=O et –CH_2CN puis on a testé leur réactivité sur des aldéhydes ou acétonitrile correspondants. Les oligomères obtenus sont potentiellement intéressants comme semiconducteurs. Dans ce cas le groupement CNV se comporte comme un accepteur et les cycles thiophènes comme électrodonneurs.



3.2.1 Synthèse d'oligomères

Dans un premier temps, on a testé les conditions de la condensation de Knoevenagel sur des molécules modèles. Afin d'évaluer la méthode, la condensation a été menée à partir de deux composés commerciaux le thiophène 3-carboxaldéhyde et le thiophène 3-acétonitrile. Le nouveau produit de condensation 1,2-bis(3-thiényl)-1-cyanoéthène **30** a été obtenu avec un rendement de 32% en utilisant le tertiobutylate de potassium comme base, l'éthanol absolu comme solvant et en chauffant au reflux pendant la nuit le mélange réactionnel (schéma 3.4).



30

Schéma 3.4

Ensuite, la méthode a été appliquée à des bithiophènes porteurs des mêmes fonctions. La condensation basique entre le 2,2'-bithiophéne-4-carboxaldéhyde **32** et le 2,2'-bithiophéne-4-acétonitrile **33** a donné le 1,2-bis[3-(2,2'-bithiényl)]-1-cyanoéthène **31** avec un rendement de 90% (schéma 3.5).

Le nouveau produit de condensation **31** a été obtenu utilisant les mêmes conditions de réaction que pour la molécule **30**.

Les deux bithiophènes **32** et **35** ont synthétisés en plusieurs étapes. Ainsi, le 2,2'-bithiophéne-4-carboxaldéhyde **32** a été synthétisé en utilisant le couplage de Stille entre le 2-(tributylstannyl)-thiophène **33**, commercial et le 5-bromothiophène-3-carboxaldéhyde **34** avec un rendement du 80%. Le composé **34** a été synthétisé par bromation du thiophène-3-carboxaldéhyde **36**, commercial, avec la N-bromosuccinimide à 0°C dans le DMF avec un rendement du 27%.

Le 2,2'-bithiophéne-4-acétonitrile **35** a été obtenu utilisant le tosyle méthyle isocyanide (TosMIC)[96] comme réactif et à partir de 5-bromothiophène-3-carboxaldéhyde.

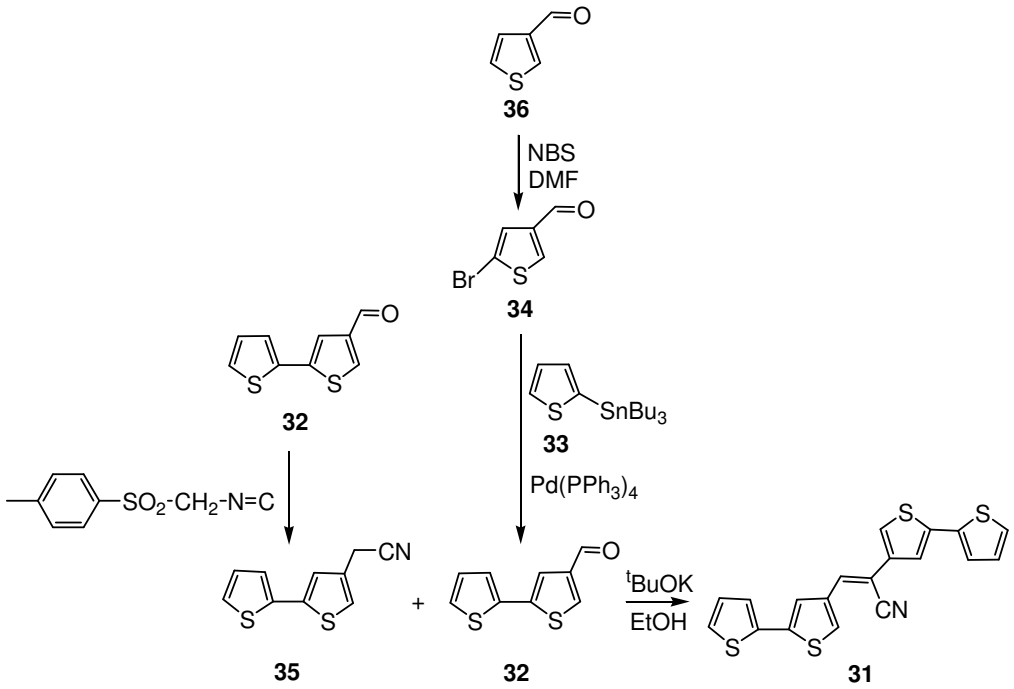


Schéma 3.5

La réaction utilisant le TosMIC a permis le remplacement du groupement aldéhyde par un groupement acétonitrile en une seule étape avec un rendement du 95% (schéma 3.2). Le TosMIC a été surtout utilisé dans la synthèse d'oxadiazoles et d'oxazoles thiophéniques mais en modifiant les conditions opératoires et en utilisant

[96] B. Oussaid, L. Moeini, B. Garrigues, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, **1993**, *85*, 23-30

comme base le tertiobutylate de potassium dans le THF, nous avons obtenu à partir de 2,2'-bithiophéne-4-carboxaldéhyde **32** le nitrile **35**.

L'élaboration d'oligomères cibles nécessite la synthèse de terthiophènes solubles et porteurs de deux fonctions aldéhyde ou acétonitrile en positions terminales. Après synthèse, ces terthiophènes ont également été engagés dans des condensations basiques avec des thiophènes aldéhyde ou acétonitrile pour conduire aux produits désirés.

La synthèse des molécules cibles est basée sur les intermédiaires clés terthiophènedialdehydes **37** et terthiophenediacétonitrile **38**, qui sont solubles grâce aux chaîne hexyles greffés en les positions 3 et 4 du terthiophène (schéma 3.6). Le terthiophènediacétonitrile **38** a été obtenu dans une seule étape à partir de terthiophènedialdéhydes **37** utilisant le TosMIC, le tertiobutylate de potassium dans le THF, avec un rendement de 68%.

Le terthiophènedialdehyde **37** a été obtenu avec un rendement du 35%, suivant le protocole général du couplage de Stille entre le 5-(tributylstannyl)-3-thiophénecarboxaldehyde **40** et le 3,4-dihexyl-2,5-dibromothiophéne **41**. Le dérivé dibromé **41**[97] a été synthétisé à partir du 3,4-dihexylthiophéne **42** avec un rendement de 81%, utilisant le brome et dans l'acide acétique glacial (schéma 3.3). Le dérivé dialkyle **42** a été obtenu avec un rendement de 60%, utilisant le bromure de n-hexyl magnésium fraîchement préparé et le $NidpppCl_2$ comme catalyseur à partir de 3,4-dibromothiophène **43**. Le dérivé dibromé a été synthétisé à partir du tetrabromothiophéne **44** par une réduction au zinc métallique en milieu acide (par action d'hydrogène formé *in situ*) avec un rendement de 80%.

Le stannique **40** a été synthétisé à partir de 3-thiophénecarboxaldehyde[98,99] **36** avec un rendement du 44%. La méthode utilisée est intéressante car elle évite la protection intermédiaire de l'aldéhyde en acétal. La protection et la déprotection du groupement aldéhyde se déroulent dans le même temps et cette méthode de synthèse conduit en une seule étape à deux dérivés stanniques (le 5-(tributylstannyl)-3-thiophénecarboxaldéhyde **40** avec un rendement du 44% et le 2-(tributylstannyl)-3-thiophénecarboxaldéhyde **39** avec un rendement du 17%) qui sont séparables par chromatographie sur gel de silice.

[97] G. A. Diaz-Quijada, N. Weinberg, S. Holdcroft, B. M. Pinto, *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106,* 1266
[98] D. L. Comins, M. O. Killpack, *J. Org. Chem.* **1987,** *52,* 104
[99] F. Roschangar, J. C. Brown, B. E. Cooley, M. J. Sharp, R. T. Matsuoka, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1657

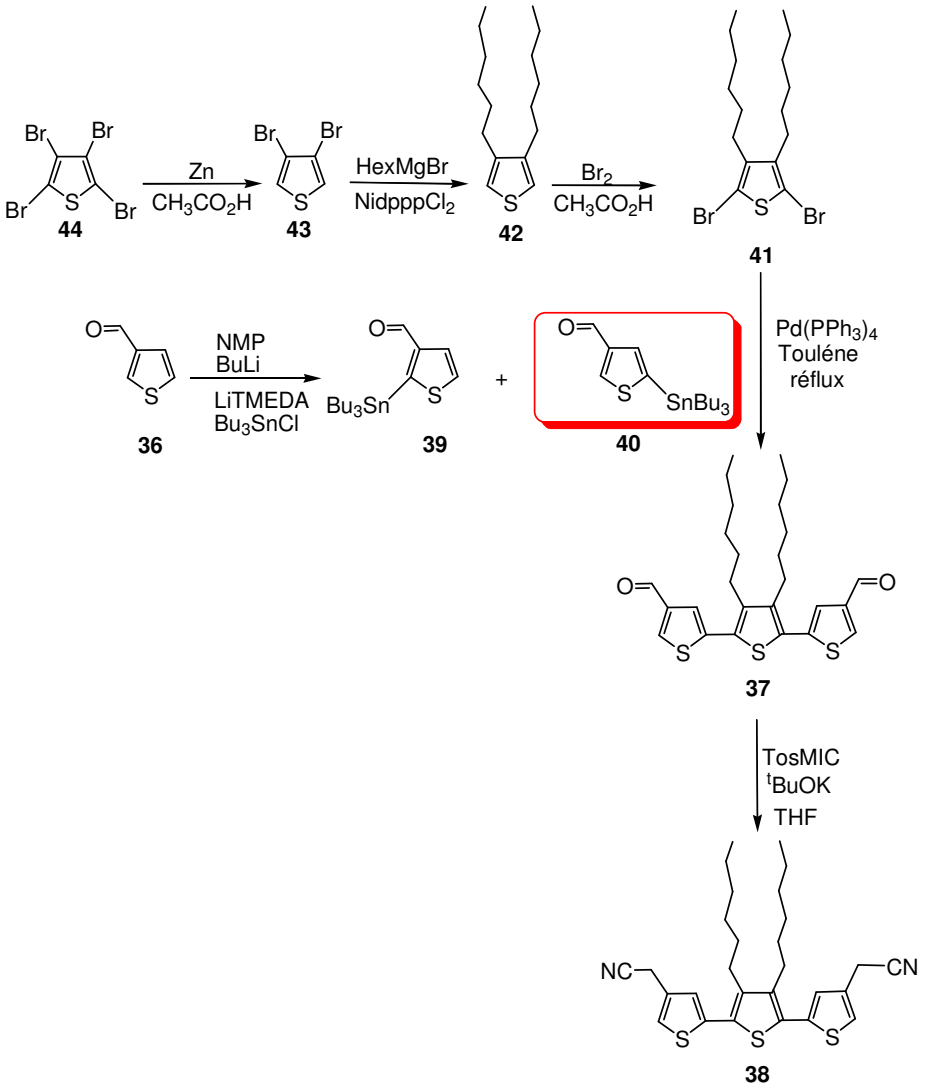


Schéma 3.6

Á partir des unités clés, le terthiophènedialdehydes **37** et le terthiophènediacétonitrile **38**, les molécules cibles **45**-**48** ont été synthétisées par condensation de Knoevenagel avec les unités thiophènes correspondantes (schéma 3.7). Les molécules cibles sont obtenues avec des rendements allant de 11 à 42% en fonction de la réactivité des unités participantes.

Les molécules **45** et **47** ont été synthétisées avec des rendements de 42 et 35 % respectivement, tandis que les oligomères **46** et **48** ont été obtenus avec des

rendements de respectivement 11 et 15 %. Les meilleures conditions de réaction ont consistent à chauffer les produits de départ deux heures dans un mélange ^{t}BuOH:THF (3:1) en présence de 3 équivalents de tertbutylate de potassium.

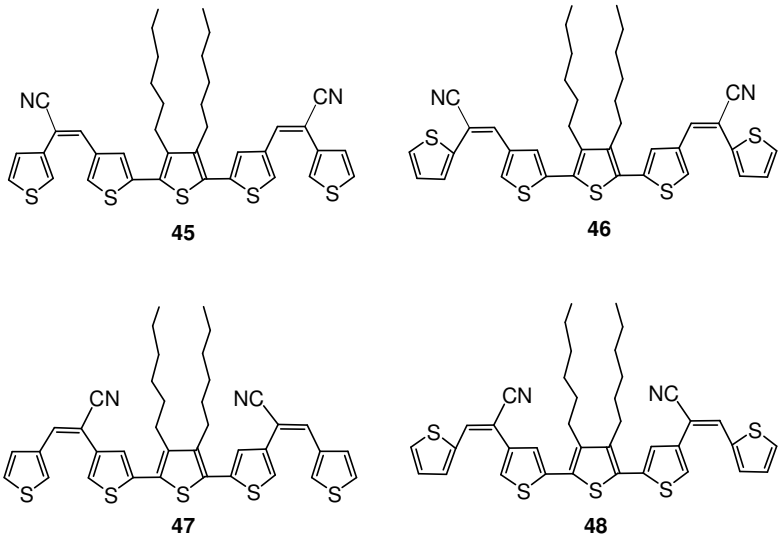


Schéma 3.7

L'évaporation lente de la solution de **47** a permis d'obtenir des monocristaux utilisables pour une analyse structurale par diffraction des rayons X. Les structures moléculaires à l'état solide de la figure 3.1 montrent que les thiophènes contenant le S3 et S4 adoptent une conformation *syn* et les thiophènes contenant le S1 et S2 adoptent une conformation *anti*. Le système quasiplanaire contenant le S1 et S2 lié par le cyanovinylène (C5C6C7N1) et le thiophène contenant le S5 et S6 respectivement lié par le cyanovinylène (C22C20C21N2) sont quasiment perpendiculaires au plan contenant le S3 et le S4. Les chaînes hexyles pointent dans des directions quasiment perpendiculaires au plan du système conjugué.

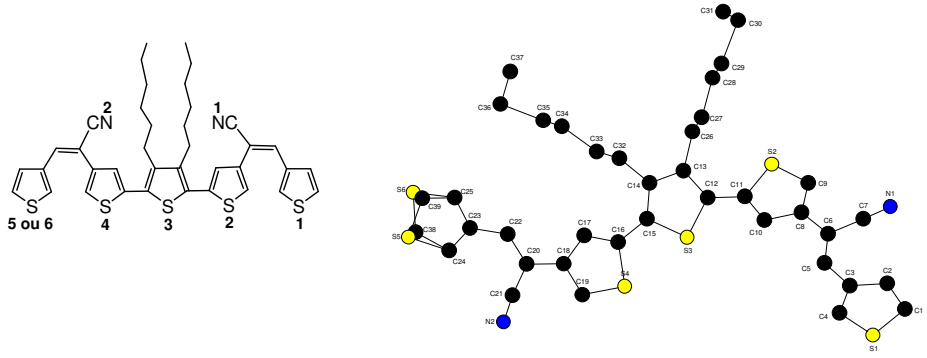


Figure 3.1 Structure moléculaire déterminée par rayons X du composé **47** pour les quatre molécules indépendantes

Les distances intramoléculaires S3-S4 *syn* et S1-S2 *anti*, présentent des valeurs de 3.13 Å et 8.98 Å, respectivement. Les distances entre les atomes des soufres S3-S4 sont significativement plus courtes que deux fois les rayons de van der Waals de l'atome de soufre montrant l'existence des interactions S···S. Ces interactions intramoléculaires permettent de maintenir la planéité et rigidité du système conjugué et favorisent par conséquence le recouvrement des orbitales p_z.

Les interactions intramoléculaires S-S peuvent être observées dans la maille élémentaire du **47** (figure 3.2).

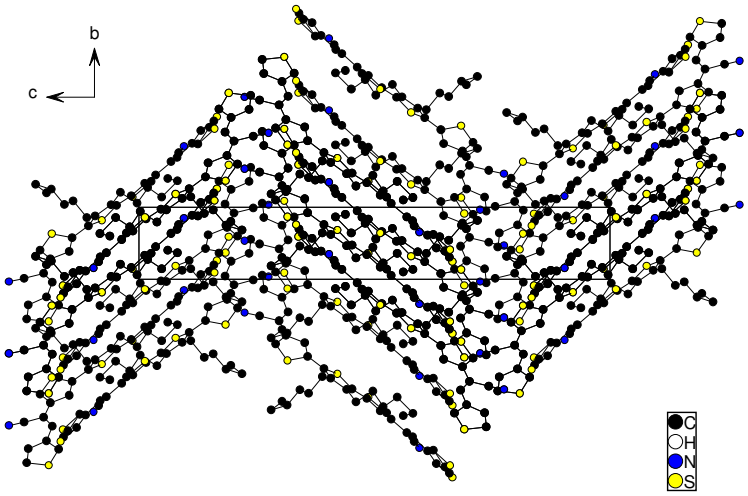
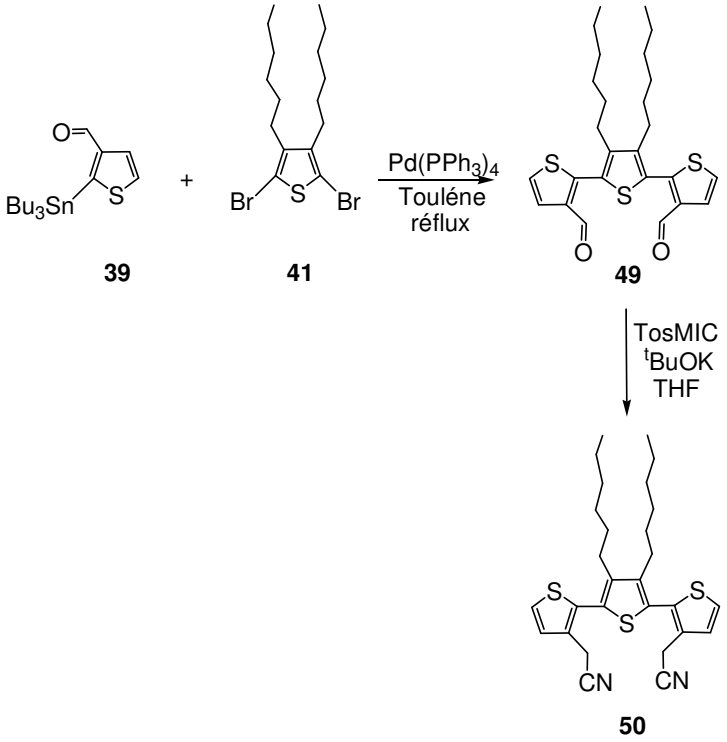


Figure 3.2 Vue de la maille du composé **47**

Le terthiophènedialdehydes **49** a été synthétisé avec un rendement du 15%, suivant le protocole général du couplage de Stille entre le 2-(tributylstannyl)-2-thiophénecarboxaldehyde **39** et le 3,4-dihexyl-2,5-dibromothiophéne **41** (schéma 3.8).[104] Ce faible rendement pouvant *a priori* être imputable aux fortes contraintes stériques rencontrées au sein du dérivé stannique, nous avons essayé, sans succès de générer son analogue moins encombré à base de triméthyétain.

Le terthiophènediacétonitrile **50** a été obtenu en une seule étape avec un rendement de 54% à partir du terthiophènedialdehyde **49** utilisant le TosMIC, le tertiobutylate de dans le THF (schéma 3.8).



39 **41** **49** **50**

Schéma 3.8

Un premier essai pour l'obtention du macrocycle **51** avec les motifs terthiophène **37** et **38** a été mené en condition d'ultra-dilution en utilisant un pousse-seringue. On a additionné les deux solutions (^{t}BuOH/THF:1/3) de terthiophènediacétonitrile **38** (à laquelle on a ajouté une première fois le 3 éq ^{t}BuOK, pour former le dianion) et terthiophènedialdéhyde **37** simultanément à la vitesse de 4 mL/heure et on a laissé le mélange au reflux pendant la nuit. Le précipité obtenu après

floculation a été extrait au Soxhlet au méthanol, à l'hexane, à l'acétone, au dichlorométhane puis au chloroforme. Les différentes fractions ont été analysées par masse et RMN ^{1}H. On n'a pas obtenu le produit désiré. Un deuxième essai a été fait dans les mêmes conditions que pour les oligomères **45**-**48**, mais le résultat a été le même. L'explication peut être la préorganisation moins favorable des unités terthiophène pour la fermeture au niveau des groupement–CH=O et $–CH_2CN$.

En revanche, le macrocycle **52** a été synthétisé mais est caractérisé seulement par SM MALDI, les spectres RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ne sont pas utilisables pour la caractérisation par suite de la présence d'impuretés en dépit de plusieurs essais de purification.

Le macrocycle **52** a été synthétisé à partir des motifs terthiophène **49** et **50** en condition d'ultradilution utilisant un pousse-seringue. On a additionné la solution (^{t}BuOH) de terthiophènedialdehydes **49** à la vitesse de 6 mL/heure sous la solution (^{t}BuOH) de terthiophènediacétonitrile **50** (à laquelle on a ajouté première fois le 3 éq ^{t}BuOK, pour former le dianion) et on a laissé le mélange au reflux pendant la nuit. Le résidu obtenu est dilué dans le dichlorométhane et lavé à l'eau (schéma 3.9).

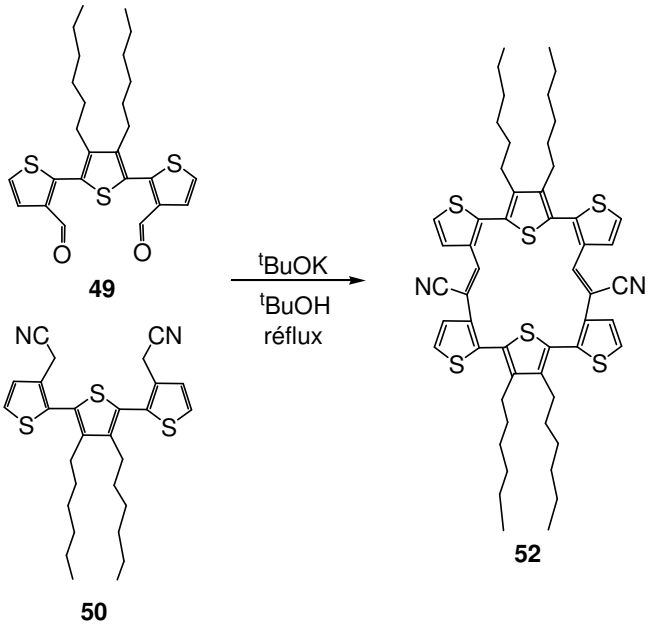


Schéma 3.9

Généralement, les réactions utilisées pour synthétiser des macrocycles et des polymères sont des réactions quantitatives. Dans le cas des composés **45**-**48** les

rendements oscillent entre 11 et 42%. Il est difficile d'envisager une synthèse efficace de macrocycles par ce biais sans optimisation de cette étape de condensation basique.

3.3 Propriétés optiques

Les nouveaux composés synthétisés ont été étudiés par spectroscopie UV-vis. Les spectres UV-Vis des oligomères **45**, **46**, **47** et **48** enregistrés dans le CH_2Cl_2 présentent la même allure. Le spectre de l'oligomère **46** est présenté dans la figure 3.3.

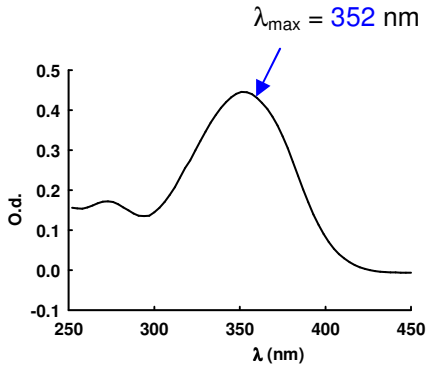
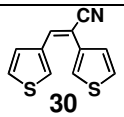
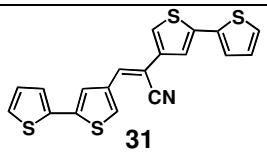
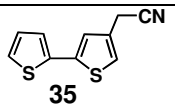
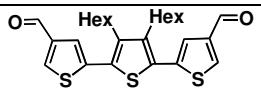
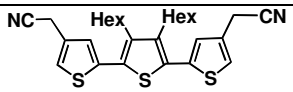
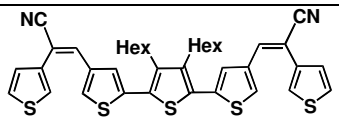
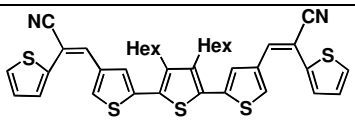
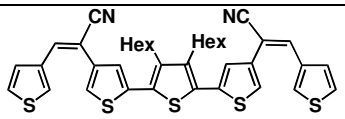
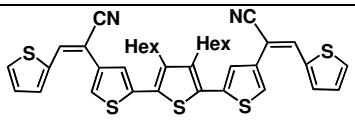


Figure 3.3. Spectre d'absorption UV-vis de l'oligomère **46**

Les maxima d'absorption λ_{max} des nouveaux composés **30**, **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** sont regroupés dans le tableau 3.1. En comparant les maxima d'absorption des molécules cyanées on peut observer que parmi les molécules les plus courtes (**30**, **31**, **et 35**), c'est le 2,2'-bithiophéne-4-acétonitrile **35** qui possède la longueur d'onde d'absorption plus élevée ($\lambda = 323$ nm). Présentent des longueurs d'onde d'absorption plus élevées.

Les données des **45**-**48**, montrent que la conjugaison effective est plus grande lorsque le thiophène terminal est connecté par une position α et lorsque les groupements -CN sont à l'extérieur par rapport à l'unité terthiophène (groupe CN greffé sur l'unité thiophène)

Tableau 3.1. Les λ_{max} d'absorption des composés **30**, **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** dans CH_2Cl_2

Composé	λ (nm)
 **30**	307
 **31**	306
 **35**	323
 **37**	337
 **38**	325
 **45**	332
 **46**	352
 **47**	320
 **48**	346

3.4. Propriétés électrochimiques

Les oligomères synthétisés ont été étudiés par voltampérometrie cyclique. Les propriétés électrochimiques des composés **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** ont été enregistrées dans CH_3CN utilisant Bu_4NPF_6 comme électrolyte support. En comparant les donnés électrochimiques on peut observer qu'il n'y a pas une différence remarquable entre l'allure des voltampérogrammes et les valeurs des potentiels d'oxydations des divers composés. L'oligomère **45** a été étudié en oxydation dans CH_3CN et en réduction dans le THF (figure 3.4).

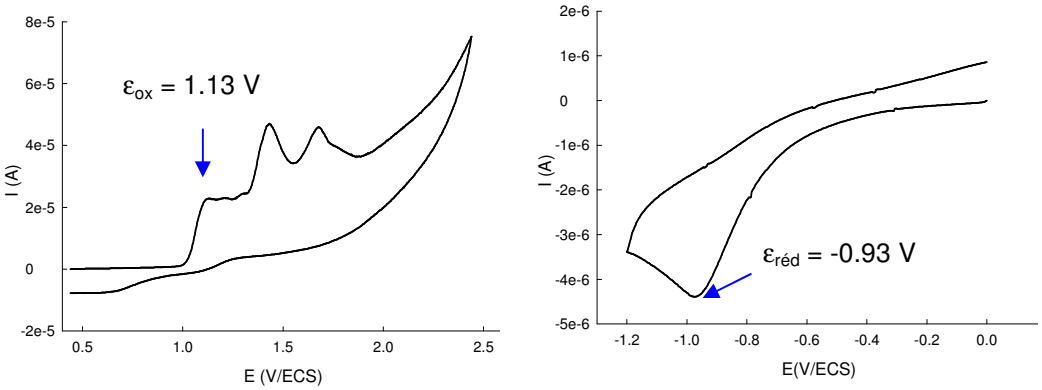
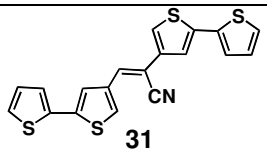
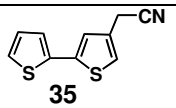
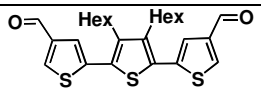
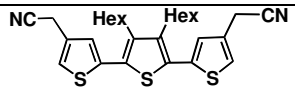
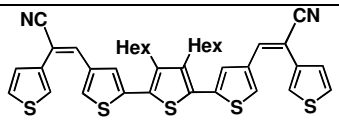
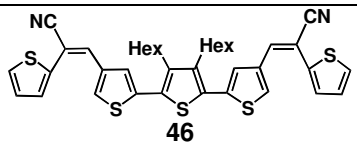
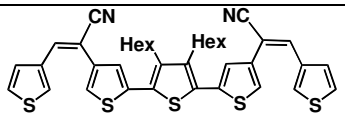
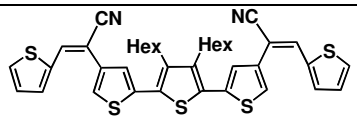


Fig. 3.4 CV du composé **45** 2 mM a) en oxydation dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm à gauche; b) en réduction dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans THF, 100 mV/s, Pt 2 mm à droite

Les valeurs des premiers potentiels d'oxydation des composés **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Potentiel d'oxydation d'oligomères **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** 2 mM dans 0.10 M Bu_4NPF_6 dans CH_3CN, 100 mV/s, Pt 2 mm

Composé	Eox1 (V/ECS)
 **31**	1.17
 **35**	1.12
 **37**	1.28
 **38**	1.11
 **45**	1.13
 **46**	1.15
 **47**	1.14
 **48**	1.13

Le CV des composés **45-48** présente une première vague d'oxydation vers 1.12-1.15 V en accord avec la similitude des structures. Le composé étudié en

réduction dans le THF présente un pic de réduction irréversible à -0.93V/SCE (figure 3.4 b)).

3.5 Conclusion

En modifiant les conditions classiques de la condensation de Knoevenagel de nouveaux oligomères **30**, **31**, **35**, **37**, **38**, **45**, **46**, **47** et **48** à base de thiophène ont été synthétisés. Deux types de synthèse ont été mises au point sur les dérivés à base de thiophène. La réaction utilisant le TosMIC a permis le remplacement des groupements carboxyliques par des groupements acétonitrile en une seule étape avec des rendements allant de 68% (terthiophènediacétonitrile **38**) à 95% (2,2'-bithiophéne-4-acétonitrile **35**). D'autre part nous avons synthétisé le 5-(tributylstannyl)-2-thiophénecarboxaldéhyde **40** avec un rendement de 44% à partir du 3-thiophènecarboxaldehyde **36** en une seule étape.

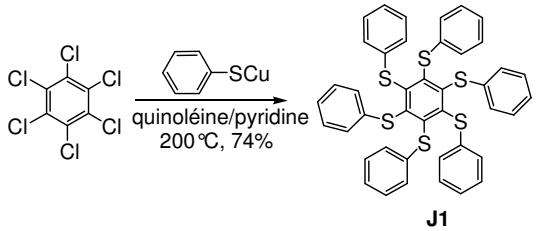
Les propriétés des nouveaux composés ont été étudiées par spectroscopie UV-vis et par voltampérométrie cyclique. Les données spectroscopiques et électrochimiques montrent que la conjugaison est plus forte dans les molécules dans lesquelles les thiophènes terminaux sont greffés en position 2 et dans les molécules qui possèdent le groupement -CN à l'extérieur (le groupe cyano est porté par le thiophène terminal).

4.1 Introduction

Les noyaux aromatiques substitués par des ligands soufrés (thioéthers) sont connus depuis presque 50 années. Ils ont des propriétés spéciales: le ligand soufré peut stabiliser les charges positives ou négatives, par les caractéristiques conformationnelles du ligand soufré ils facilitent souvent la préorganisation moléculaire et supramoléculaire avec ou sans cation métallique.

Ces dérivés soufrés peuvent être utilisés dans plusieurs domaines: capteurs de cations, conducteurs organiques, cristaux liquides, matériaux ferromagnétiques, diodes électroluminescentes, lubrifiants, fongicides, machines et moteurs moléculaires etc.

Les premières tentatives de synthèse de l'hexa(phénylsulfanyl)benzène **J1** ont été effectuées par plusieurs groupes[100] à partir de 1956 mais le composé cible n' a été obtenu qu'après plus de seize années à partir de l'hexachlorobenzène et phénylthio-Cu dans un mélange de quinoléine/pyridine à 200°C (schéma 4.1).[101]



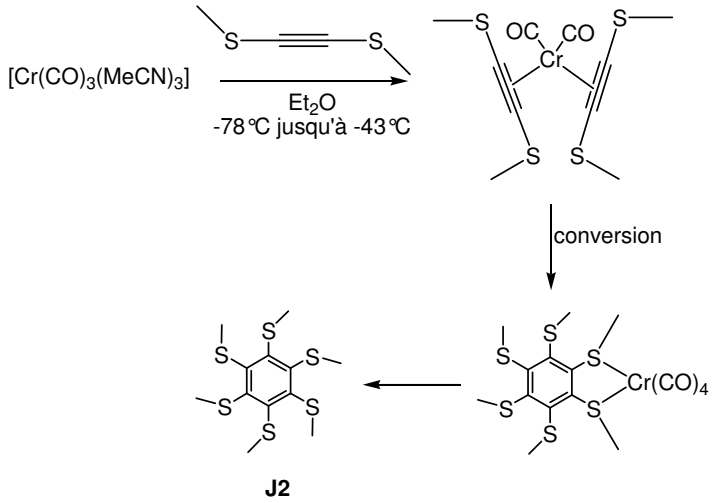
J1

Schéma 4.1

Cette méthode a été utilisée jusqu'à 1978 comme voie principale en vue de la synthèse des noyaux aromatiques persulfurés.

L'hexa(méthylsulfanyl)benzène **J2** a été obtenu suivant une remarquable réaction de trimérisation du bis(méthylsulfanyl)acétylène qui fait intervenir un complexe Cr-carbonyles qui évolue vers le produit final (schéma 4.2).[102]

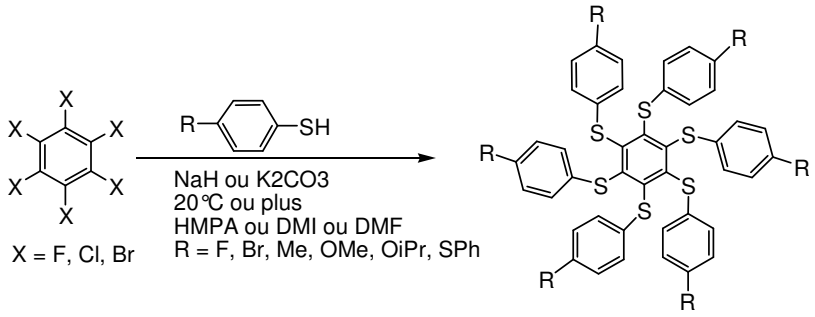
[100] a) A. L. Rocklin, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1478, b) M. Kulka, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 235, c) M. E. Peach, A. M. Smith, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 399
[101] R. Adams, A. Feretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4927
[102] J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, C43



J2

Schéma 4.2

La substitution aromatique nucléophile des noyaux aromatiques perhalogénés par des thiols (schéma 4.3) et la formation d'hexasodium benzènethiolate deviennent prédominants (schéma 4.4).



J3

Schéma 4.3

L'hexasodium benzènethiolate est obtenu par réduction d'hexa(isopropylsulfanyl)benzène **J4** ou hexa(benzylsulfanyl)benzène **J5** avec Na/NH_3 ou Na/HMPA.[103] Le thiolate ainsi obtenu peut être engagé dans des réactions d'alkylation, d'addition ou de complexation avec différents métaux.

[103] a) A. M. Richter, V. Engels, N. Beye, E. Fanghänel, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 444, b) F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3070

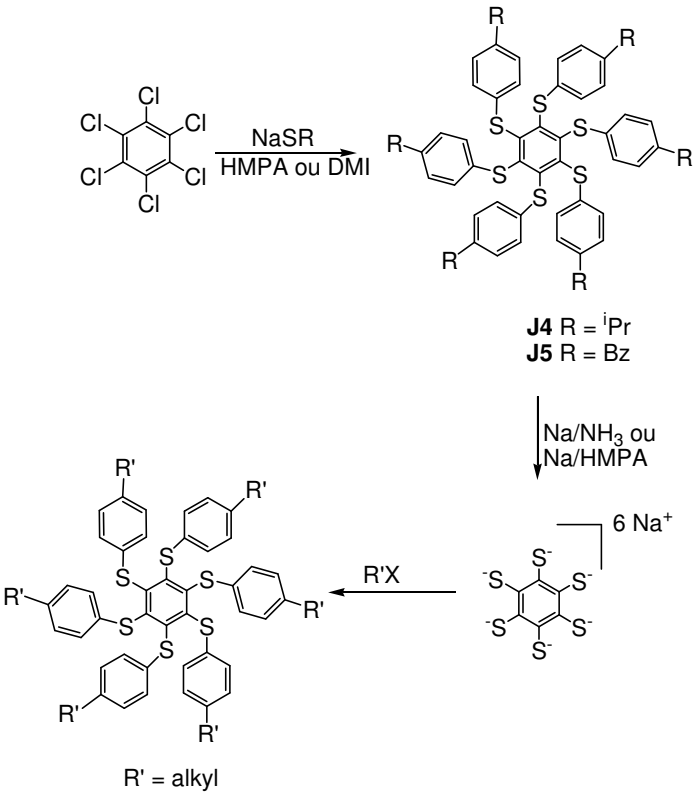


Schéma 4.4

Les anions thiolates sont des nucléophiles bien connus pour leur réactivité vis-à-vis des arènes perhalogénés (C_6F_6, C_6Cl_6, et C_6Br_6) dans des solvants polaires à température ambiante ou plus basse.[100b, 104] Même si plusieurs anions d'alkyle- ou d'arylthiolates réagissent efficacement avec des arènes perhalogénés, la synthèse des composés d'hexa(arylsulfanyl)benzène nécessite des températures et des temps de réaction de quelques jours. Même dans ces conditions les rendements sont faibles.

Le premier exemple d'arène polycyclique persubstitué a été décrit en 1976.[105] Le perfluorobiphényle réagit avec le *p*-thiocresol en présence de K_2CO_3 pour donner de dérivé biphènyle **J6**.

[104] D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, A. Murphy, G. J. Sym, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4131
[105] L. P. Robota, B. F. Malichenko, *J. Org. Chem. USSR* **1976**, *12*, 236

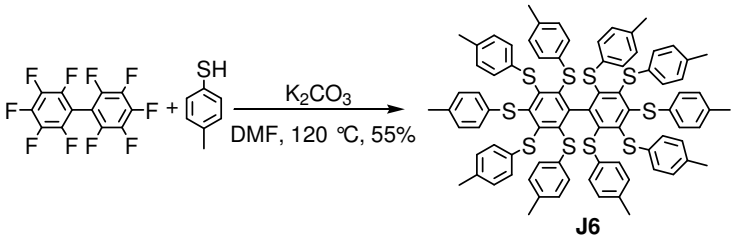


Schéma 4.5

La synthèse de l'octa(phénylsulfanyl)naphtalène **J10** à partir du perfluoronaphtalène a été réalisée en conditions plus douces à 20°C (figure 4.1).

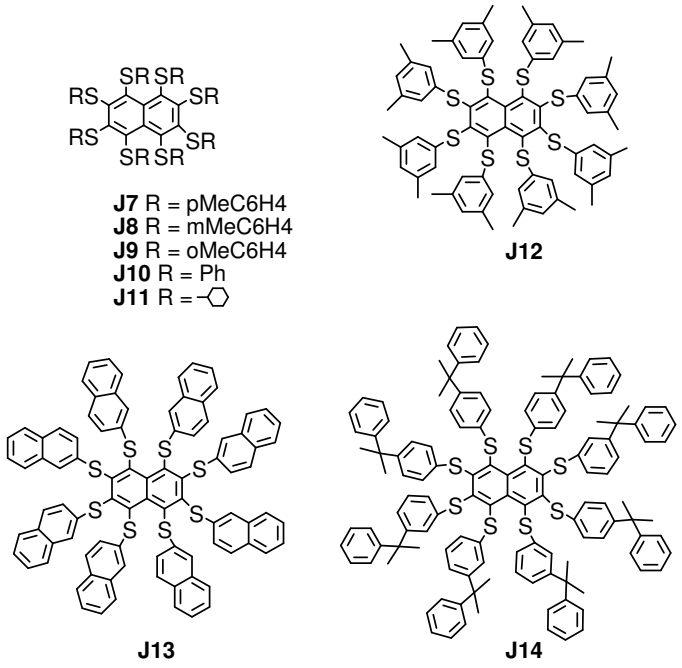


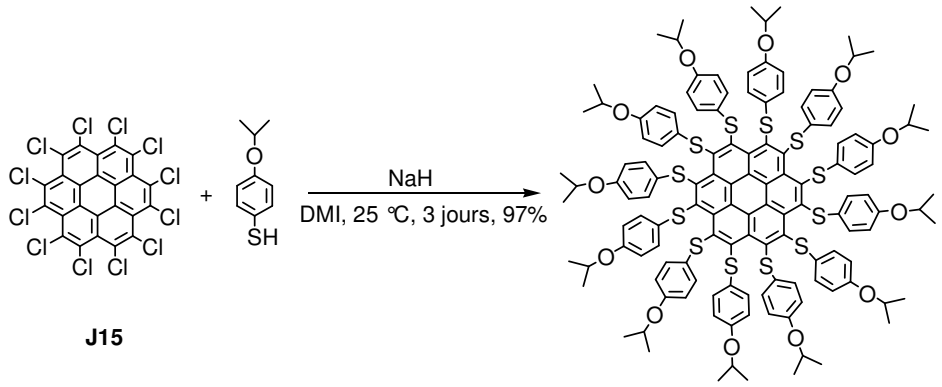
Fig. 4.1

Les conditions douces utilisées dans les synthèses de **J10**-**J14** ont montré une réactivité plus élevée du perfluoronaphtalène dans les réactions avec des anions thiolates.[106]

MacNicol *et al.*[107] ont synthétisé en 1988 pour la première fois le perchlorocoronène **J15** utilisant $AlCl_3/S_2Cl_2$ dans $SOCl_2$ comme agent de chloration.

[106] R. H. Barbour, A. A. Freer, D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 362

Cette synthèse a ouvert des nouvelles voies vers l'obtention de nouveaux dérivés fonctionnalisés utilisant un minimum d'étapes de synthèse. Les réactions de persulfuration avec différents arylthiolates (24 éq) ont généré à 20°C avec des bons rendements les dérivés coronène persubstitués **J16**. Les travaux suivants ont été publiés par le même groupe[108] et par Lehn *et al.*[109] en 1997. Gingras *et al.*[110] ont optimisé cette procédure diminuant l'excès d'anions thiolates (12 éq). Les rendements obtenus par cette nouvelle méthodologie sont presque quantitatifs (schéma 4.6).



J15 **J16**

Schéma 4.6

Le coronène- et le perchlorobenzène ont été utilisés sous forme persulfurée comme des cœurs aromatiques dans des astérisques moléculaires et molécules branchées, grâce à leur facilité à subir des substitutions aromatiques nucléophiles avec les thiols correspondants. La persulfuration facile du coronène- et du perchlorobenzène avec des poly(sulfure de *p*-phénylène) (PPS) comportant un groupement thiol terminal a donnée naissance aux astérisques moléculaires de première à quatrième génération (contenant de 1 à 4 groupements phényle dans le chaîne PPS) (Schéma 4.7).

[107] T. Baird, J. H. Gall, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. R. Michie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1988**, 1471
[108] G. A. Downing, C. S. Frampton, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Angew. Chem*. **1994**, *106*, 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1994**, *33*, 1587
[109] J. H. R. Tucker, M. Gingras, H. Brand, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1303
[110] a) M. Gingras, A. Pinchart, C. Dallaire, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 3338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3149, b) M. Gingras, A. Pinchart, C. Dallaire, T. Mallah, E. Levillain, *Chem. Eur. J*. **2004**, *10*, 2895

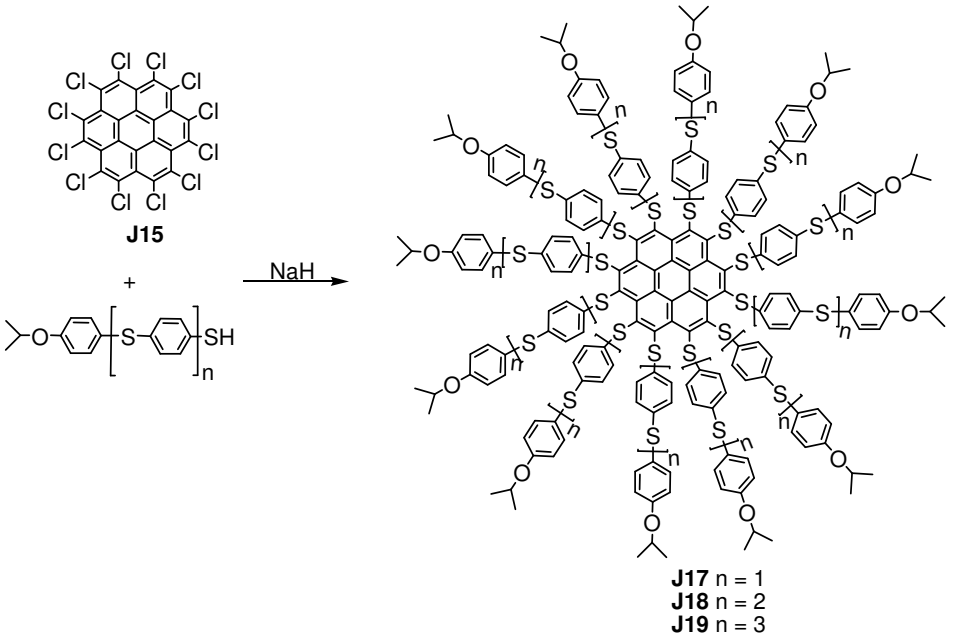
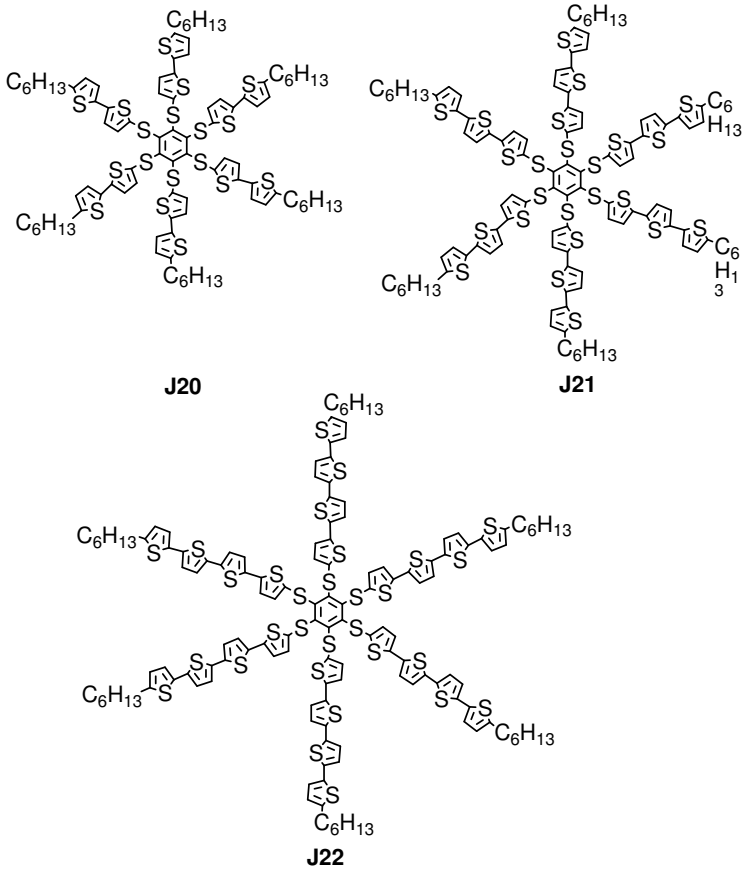


Schéma 4.7

Un autre groupe a préparé des astérisques moléculaires de première à troisième génération connectant le thiolate de poly(sulfure de thiophène) au cœur benzène (figure 4.2).[111] Les molécules **J20**, **J21** et **J22** possèdent des propriétés de cristal liquide. Ces systèmes π-conjugués étendus linéaires attachés aux cœurs rigides sont utilisés pour l'amélioration des propriétés de transporteurs des charges, la conductivité et le contrôle de l'interface entre le matériau soufré et une électrode.

[111] a) S. Inoue, S. Nishiguchi, S. Murakami, Y. Aso, T. Otsubo, V. Vill, A. Mori, S. Ujiie, *J. Chem. Res. Synop.* **1999,** 596, b) S. Inoue, S. Nishiguchi, S. Murakami, Y. Aso, T. Otsubo, V. Vill, A. Mori, S. Ujiie, , *J. Chem. Res. Miniprint* **1999**, 2546



J20 **J21**

J22

Figure 4.2

Il est connu que les arènes persulfurés sont accepteurs d'électrons.[106,112] Ainsi, la combinaison d'un cœur benzène persulfuré avec des ligands soufrés mixtes et des structures macrobicycliques comme le macrocycle tetraoxadiaza (1,4,10,13-tétraoxa-7,16-diazacyclooctadécane) donne naissance à un nouveau criptand **J23** utilisé comme capteur de cation par détection électrochimique (schéma 4.8).

Les dérivés aromatiques persulfurés mixtes contenant deux ligands soufrés divalents différents sont rares. Les deux méthodes utilisées en vue de la synthèse de ce type de noyau aromatique contenant un cœur benzène repose soit sur la chémosélectivité du benzène bromé *vs* le benzène fluoré pour le *p*-tolylthio-Cu[113] soit

[112] N. Gueguen-Simonet, J. Simonet, L. J. Klein, D. G. Peters, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E389
[113] R. Bolton, J. P. B. Sandal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 137

sur la substitution nucléophile sélective du fluor par des thiolates.[114]

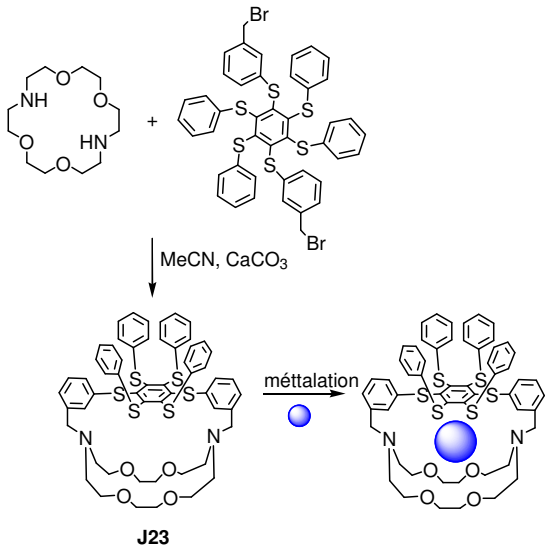


Schéma 4.8

Le schéma 4.9 présente la synthèse de **J24** basée sur la chémosélectivité du benzène bromé *vs* le benzène fluoré pour le *p*-tolylthio-Cu.

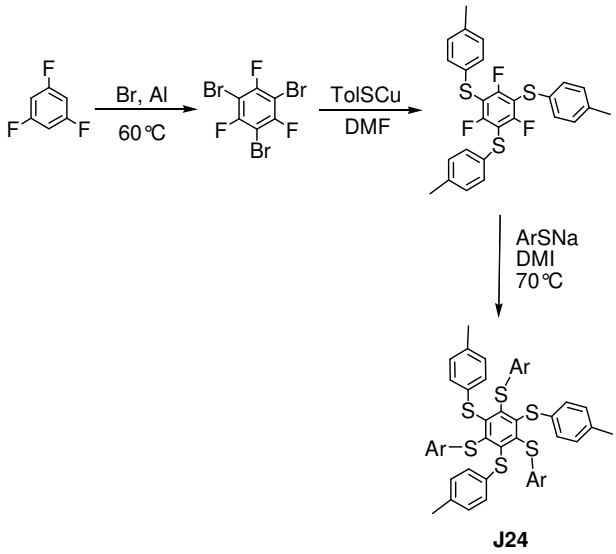
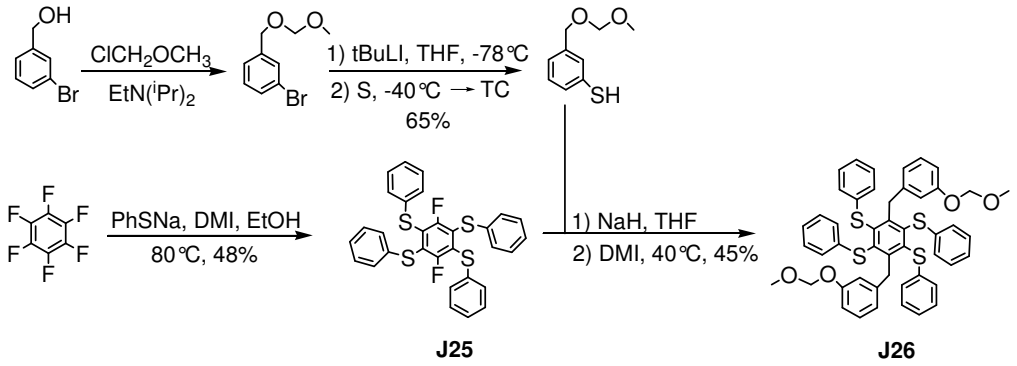


Schéma 4. 9

[114] M. Mayor, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2277

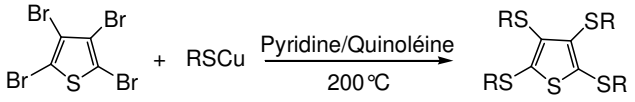
La deuxième stratégie se base sur la formation sélective de **J25** par la substitution nucléophile sélective des atomes de fluor par des aryles thiolates (schéma 4.10).



J25 **J26**

Schéma 4.10

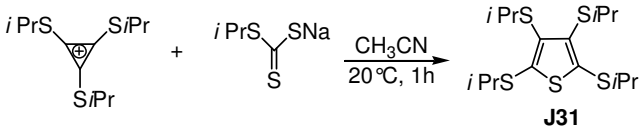
Les thiophènes tétrasoufrés ont été préparés pour la première fois à partir de tétrabromothiophène et des différentes alkylthio-Cu dans un mélange quinoléine/pyridine à température élevée (schéma 4.11).[115]



J27, R = iC_3H_7
J28, R = nC_4H_9
J29, R = $nC_{12}H_{25}$
J30, R = $nC_{24}H_{50}$

Schéma 4.11

Le tétra(isopropylsulfanyl)thiophène **J31** a été synthétisé à partir du cation cyclopropènyle en présence du thionocarbonate (schéma 4.12).[116]



J31

Schéma 4.12

[115] W. Reifschneider (Dow Chemical Co.), US 3, 250, 787, **1966** [Chem. Abstr. **1966**, *65*, 3928]
[116] H. Kojima, N. Nakamura, K. Yamamoto, H. Inoue, *Synthesis* **1996**, 1193

La réaction du bis(méthylsulfanyl)acétylène en présence de $S_2Cl_2/AlCl_3$ génère le cation du tétra(méthylsulfanyl)thiophène[117] qui subit une substitution électrophile avec le 1,2-(dichlorodithio)-éthylène pour donner naissance à des systèmes thiophènes éthylènedithio substitués.[118] Le tétra(méthylsulfanyl)thiophène peut être préparé par la thiométhylation directe du thiophène avec des disulfures de diméthyle avec un rendement de 50%.[119]

Une autre méthode d'introduction de soufre sur le thiophène, souvent utilisée, repose sur la formation de la fonction sulfure sur les positions β. La formation des sulfures est réalisée par réaction d'un halogénoalcane avec les motifs 3-thiophène thiolate et/ou 3,4-thiophène thiolates.[120] L'utilisation du 3-bromopropionitrile permet d'introduire le groupe 2-cyanoéthyle qui représente un groupement protecteur efficace du groupe thiolate, comme démontré dans la chimie du tétrathiafulvalène (schéma 4.13).[121]

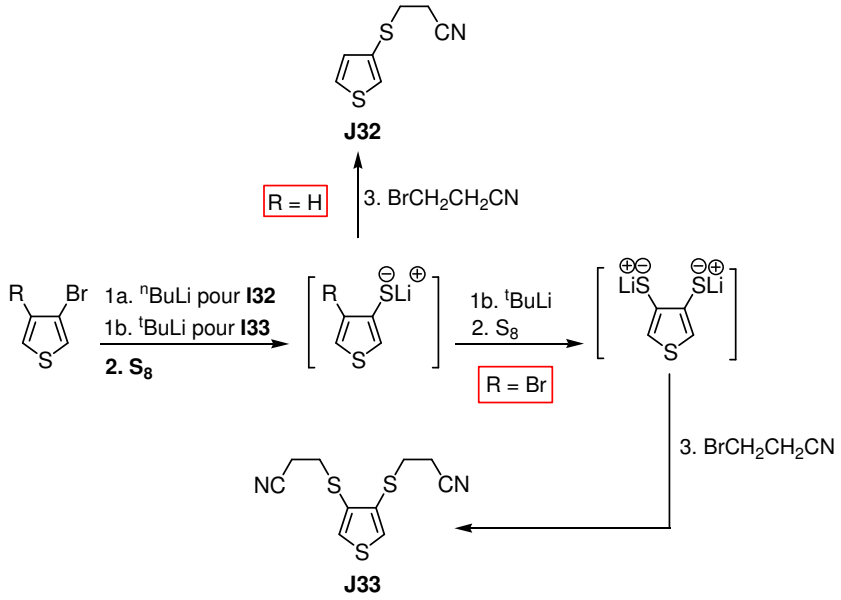


Schéma 4.13

[117] H. Bock, P; Rittmeyer, *Z. Naturforsh.* **B 1988**, *43*, 419
[118] F. Allared, J. Blid, J. Hellberg, T. Remonen, M. Svensson, *Synth. Met.* **2001**, *120*, 1061
[119] P. D. Clark, S. Mesher, T. E. Shaun, A. Primark, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *114*, 99
[120] P. Blanchard, B. Jousselme, P. Frère, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3961
[121] a) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis* **1994**, 809, b) M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153

Cette méthode conduit à des rendements supérieurs à ceux décrits dans la littérature pour la synthèse de 3,4-bis(alkylsulfany)thiophène[122]. La déprotection des groupements thiolates du composé **J33** en milieu basique suivie par des réactions d'alkylation donne naissance aux alkylesulfanylthiophènes correspondants avec des bons rendements. D'autre part, la déprotection sélective d'un des groupements thiolates est possible ce qui a ouvert l'accès pour la première fois aux dérivés 3,4-dialkylsulfanylthiophènes symétriques et dissymétriques.

4.2 Synthèse

Le dérivé bithiophène **5**, utilisé en vue de l'obtention des macrocycles **1** et **2** présentés dans le chapitre **2**, peut être préparé classiquement par réactions successives d'échange métal-halogène, d'addition de soufre et de 3-bromopropionitrile (schéma 2.4).[117,123] Le rendement assez faible en composé désiré (9%) suivant la méthode classique nous a incité à développer une autre stratégie de synthèse.

Nous avons montré que l'introduction du groupement protecteur de thiolate 2-cyanoéthyle peut être réalisée par une méthode basée sur l'utilisation du 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile ($Bu_3SnSCH_2CH_2CN$). En effet, le bithiophène **5** peut être synthétisé en une seule étape avec un rendement de 62% à partir du 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophène par action du 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile en présence de quantité catalytique de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) (schéma 2.5).

Ce résultat nous a conduit à étendre cette approche à d'autres dérivés thiophéniques et benzéniques.

Le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** a été synthétisé à partir de 3-bromopropionitrile en trois étapes, les deux premières comprenant la synthèse du 2-mercaptopropionitrile à partir du 3-chloropropionitrile sont déjà décrites dans la littérature.[68] L'utilisation du dérivé bromé à la place du dérivé chloré permet d'augmenter les rendements. Les rendements décrits dans la littérature sont de η_{1lit} = 83.2% pour l'obtention du sel isothiouronium et de η_{2lit} = 55% respectivement pour le

[122] a) L.-Y. Chang, P. Shu, D. Holt, D. Cowan, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4713, b) C. Wang, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 58
[123] M. Gingras, J.-M. Raimundo, Y. M. Chabre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1686

mercaptopropionitrile, alors que les rendements obtenus avec le bromopropionitrile sont de η_1 = 100% et η_2 = 67% respectivement (schéma 4.14).

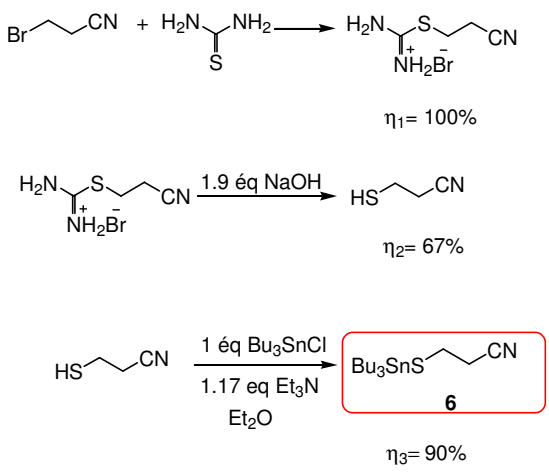


Schéma 4.14

Le réactif **6** ainsi obtenu a été ensuite testé sur plusieurs substrats (le 2- et 3-bromothiophène, le 2,3- et 3,4-dibromothiophène, le 1,3,5-tribromobenzène et l'hexabromobenzène) en vue de la synthèse des dérivés (2-cyanoéthylsulfanyl)thiophènes et (2-cyanoéthylsulfanyl)benzènes correspondants suivant le mécanisme de la réaction de Stille présenté ci-dessous (figure 4.3).

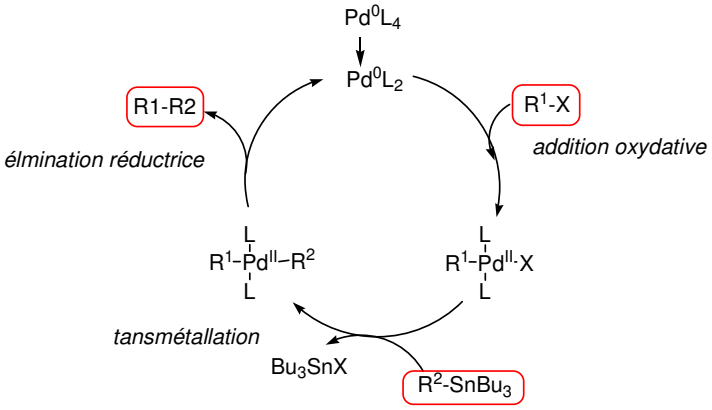


Fig. 4.3

Cette réaction consiste dans la rupture de la liaison C-X (X = Br) et la formation d'une liaison C-Pd (phase d'addition oxydative), puis il y a la transméttalation et l'élimination réductrice qui conduit à la formation de la liaison C-C et à la régénération du catalyseur.

Les premiers essais ont été effectués sur les 2- et 3-bromothiophène en vue de la synthèse des composés **55** et **56**. La première réaction a été réalisée avec un léger excès de 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** et 7% molaire de $Pd(PPh_3)_4$ (schéma 4.15).

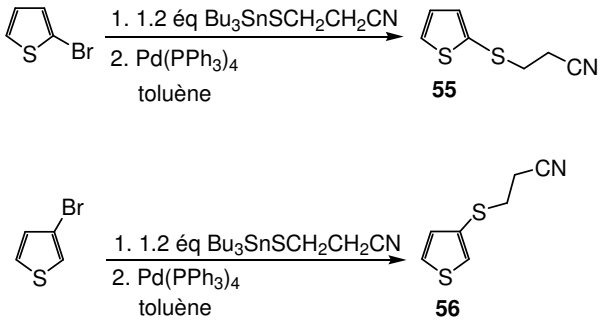


Schéma 4.15

L'utilisation d'un léger excès de 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** a donné les produits désirés avec l'excès de **6** utilisé. Malheureusement les produits n'ont pu être purifiés ni par chromatographie sur gel de silice car le réactif **6** présente le même R_f que les produits d'arrivée **55** et **56**, ni par distillation par suite de la température élevée nécessaire pour la distillation du stannique **6** (T = 120-140°C, 50 mbar), ce risque de conduire à la dégradation des produits d'arrivée.

Dans ces conditions, nous avons réalisé la synthèse en utilisant un léger défaut de réactif **6**. Les composés attendus **55** et **56** ont pu ainsi être purifiés plus facilement par chromatographie sur gel de silice. Le 3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **56** a été ainsi obtenu avec un rendement de 71% et le 2-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **55** avec un rendement vers 30%. Dans le dernier cas, la purification a été plus difficile en raison de la difficulté à séparer le mercaptopropionitrile issu de la dégradation du 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6**. Le mercaptopropionitrile est finalement éliminé par lavage avec une solution aqueuse de NaOH.

Nos résultats montrent une différence de réactivité importante entre le 3-bromothiophène et le 2-bromothiophène, ce dernier possédant une réactivité plus faible. On peut dire que la méthode fonctionne très bien pour le 3-bromothiophène (η = 71%), qui a été déjà obtenu avec des rendements similaires par une autre voie multi-étapes.[118]

La réactivité du composé **6** a été testée sur le 2,3- et 3,4-dibromothiophène en utilisant un léger excès du réactif et 16% molaire de $Pd(PPh_3)_4$. Encore une fois une grande différence de réactivité est observée suivant l'isomère de position utilisé (schéma 4.16).

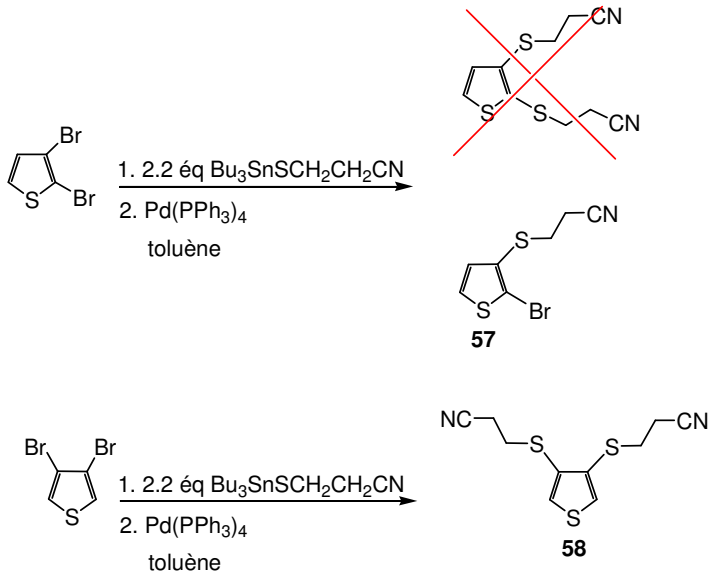


Schéma 4. 16

Dans le cas du 2,3-dibromothiophène, on observe essentiellement la formation du 2-bromo-3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **57**, qui n'a pas pu être purifié, le produit étant *en* mélange avec le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6**. L'obtention du composé monosoufré au lieu du disoufré montre encore une fois que la réactivité des bromes en positions 2 et 3 est très différente.

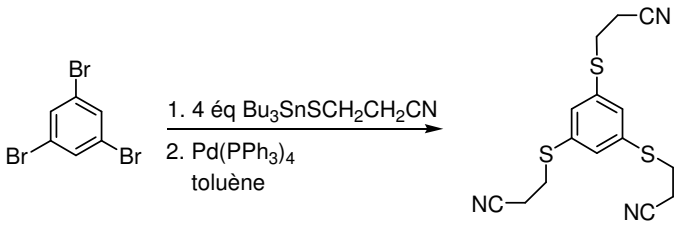
La synthèse de **58** a ensuite été réalisée en utilisant un léger défaut du stannique pour faciliter ainsi l'étape de purification. Après la purification on récupère le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** ainsi que le mercaptopropionitrile comme

dans le cas du 2-bromothiophène. Le thiol a été éliminé par lavage avec une solution de NaOH mais le produit cible contient toujours du dérivé stannique.

En revanche, le 3,4 bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **58** est obtenu beaucoup plus facilement avec un rendement de 80% par la même méthode à partir du 3,4-dibromothiophène avec un léger excès de stannique et 16% de catalyseur. L'obtention et la purification facile du **58** montre la réactivité plus élevée des positions 3,4 relativement aux positions 2,3 du thiophène dibromé dans ce type de couplage. Le 3,4 bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **58** a été déjà obtenu avec un rendement de 62% par une synthèse multi-étape.[120]

Au vu des résultats positifs obtenus sur la synthèse des dérivés thiophéniques **56** (η = 71%), **58** (η = 80%) cette méthode a été étendue aux dérivés benzéniques.

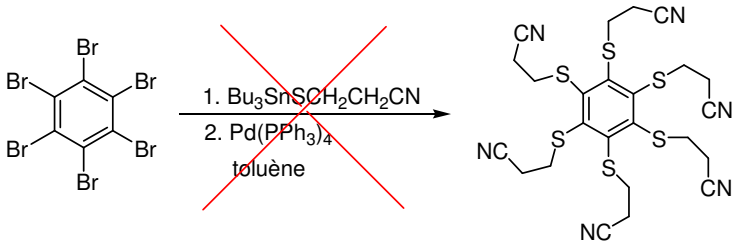
Un premier essai sur le 1,3,5-tribromobenzène avec un léger excès de stannique et 5% de catalyseur par atome de brome a conduit au 1,3,5 tri-(2-cyanoéthylsulfanyl)benzène **59** avec un rendement de 77%, sans problème de purification (schéma 4.17). Le temps de réaction plus court nécessité par le benzène 1,3,5 trisubstitué et l'obtention du produit cible **59** est en accord avec la plus grande réactivité de ce type de substrat.



59

Schéma 4.17

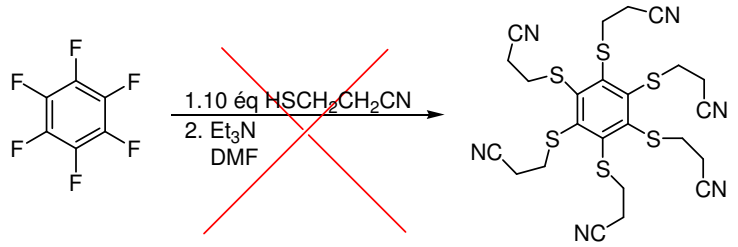
Deux tentatives d'extension de cette réaction à l'hexabromo et l'hexafluorobenzène ont été effectuées pour conduire en principe à l'hexa-(2-cyanoéthylsulfanyl)benzène **60**. Le premier essai à partir d'hexabromobenzène et utilisant le couplage de Stille n'a pas permis d'obtenir le produit désiré. (schéma 4.18).



60

Schéma 4.18

Une méthode alternative a consisté à faire réagir l'hexafluorobenzène sur un excès de mercaptopropionitrile en présence d'Et_3N dans le DMF (Schéma 4.19). Malheureusement, nous n'avons pu isoler le produit attendu.



60

Schéma 4.19

Les échecs de la synthèse du dérivé **60** peuvent avoir comme explication les conditions assez dures nécessitées par la réaction de persulfuration. Cependant, les succès obtenus dans les autres cas laissent envisager des perspectives intéressantes. La déprotection sélective des groupements 2-cyanoéthyle donne la possibilité d'obtenir des dérivés aromatiques persulfurés mixtes, qui sont encore assez rares.

4.3 Conclusion

Le nombre limité de méthodes d'introduction de soufre sur différents dérivés aromatiques et les rendements assez faibles correspondant à ce type de réaction, nous ont conduit à développer une nouvelle méthode d'introduction de fonctions sulfure.

Le nouveau réactif d'introduction de groupe 2-cyanoéthylsulfanyle sur les dérivés du thiophène et benzène est le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile qui peut être utilisé à la fois comme groupement d'introduction de soufre et comme groupement protecteur.

La réactivité de ce groupement protecteur a été testée sur le 2- et 3-bromothiophène, le 2,3- et 3,4-dibromothiophène, Nos résultats montrent une différence importante de réactivité entre les isomères de position du 3- et 2-bromothiophène, ce dernier possédant une réactivité plus faible. Les mêmes résultats sont observés pour les 2,3- et 3,4-dibromothiophènes. Les essais effectués sur le 1,3,5-tribromobenzène se sont révélés également concluants en revanche les tentatives de substitution de l'hexabromobenzène par couplage de Stille ou sur l'hexafluorobenzène par substitution nucléophile sont demeurés infructueux.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons cherché à développer de nouvelles voies de fonctionnalisation des oligo- et poly-thiophènes en vue leurs applications potentielles comme capteurs ou comme actionneurs moléculaires dans des nanosystèmes dynamiques.

La première partie de ce travail a été consacré à la synthèse de nouveaux bi- et terthiophène fonctionnalisés comportant des boucles oligo(oxyéthylène). Deux nouvelles séries de macrocycles ayant à base d'unités bithiophène ont été synthétisée par introduction de groupements *thio* et *méthoxy* comme espaceur entre l'unité bithiophène et la chaîne polyéther. Ces systèmes macrocycliques ont été polymérisés électrochimiquement donnant des polymères possédant plusieurs cavités éther couronne reliées au système conjugué et présentant une certaine sélectivité *vis-à-vis* des cations Li^+. La complexation du cation par la cavité macrocyclique entraîne un important changement conformationel au coeur du système conjugué. Ces changements sont contrôlables par le processus de complexation et peuvent être utilisés pour créer des mouvements contrôlés à l'intérieur des molécules. Un des macrocycles de la nouvelle série de terthiophène hybride contenant l'unité EDOT présente une sélectivité pour le cation de Pb^{2+}. Ces propriétés ont été mises en évidence par des techniques spectroscopiques, électrochimiques et par RMN.

Au cours de la seconde partie de ce travail nous avons développé la synthèse d'une série de molécules cyanées. Au cours de leurs synthèses nous avons mis au point deux nouvelles voies de fonctionnalisation des dérivés de thiophène:

La réaction utilisant le TosMIC qui a permis le remplacement des groupements carboxyliques par des groupements acétonitrile en une seule étape avec des rendements élevés.

La synthèse du 5-(tributylstannyl)-3-thiophènecarboxaldehyde à partir de 3-thiophènecarboxaldehyde qui permet d'éviter la protection/déprotection du groupement aldéhyde.

Au cours de la dernière partie de ce travail nous avons synthétisé le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile, un nouveau réactif d'introduction de groupe 2-cyanoéthylsulfanyle sur les dérivés du thiophène et benzène. Ce groupement peut être utilisé à la fois comme groupement d'introduction de soufre et comme groupement protecteur. On a testé l'efficacité du nouveau groupement sur plusieurs substrats

obtenant des bons rendements pour les (3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène), 3,4 bis-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène et 1,3,5 tri-(2-cyanoéthylsulfanyl)benzène

Bien que le rôle du 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile comme groupement protecteur nécessite des études plus poussées ces premiers résultats constituent une forte incitation à la poursuite de l'étude de cette nouvelle méthode d'introduction du soufre sur différents substrats.

Conditions générales

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 (^{1}H 500MHz, ^{13}C 125,7MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour ^{1}H et ^{13}C. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes: s: singulet, d: doublet, dd: doublet dédoublé, t: triplet, q: quadruplet, quint: quintuplet, m: multiplet. Les spectres ^{1}H sont décrits selon: δ (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage, attribution), les spectres ^{13}C, découplés proton, mentionnent les δ.

Les points de fusion (F) ont été pris sur un banc *Köfler* ou sur un microscope à platine chauffante Reichert-Thermovar. Les températures de fusion instantanée sont données en degré Celsius (°C).

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur le spectrophotomètre FT/IR BIO-RAD FTS 155. Les produits solides sont dispersés dans KBr, les huiles sont sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} (attribution).

Les spectres de masse (SM) de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III ^{TM}, équipé d'un laser N_2 à 337nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol en solution dans le dichlorométhane, en mode positif avec réflectron (R+). Les principaux pics des spectres de masses obtenus par impact électronique (EI) sont décrits selon: m/z. Le pic moléculaire est noté [$M^{+\cdot}$].

Les spectres ultraviolets-visible (UV) ont été enregistrés sur les appareils Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm et les coefficients d'extinction molaire ε en $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$. L'abréviation "ép." signifie épaulement.

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PARC modèle 273. Le composé à analyser

(concentration de 10^{-3} mol·L^{-1}) est dissous dans un solvant contenant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support (0.1 mol·L^{-1}). La cellule d'électrolyte utilisée comporte trois électrodes: une électrode de travail en platine (disque platine de section connue $7.85 \cdot 10^{-3}$ cm^2), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence (Ag/AgCl). La vitesse de balayage est de 100 mV·s^{-1}.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service de Microanalyses du CNRS à Gif sur Yvette, les résultats sont exprimés en pourcentage.

Les chromatographies en couche mince (CCM) ont été réalisées sut feuille d'aluminium avec du gel de silice $60F_{254}$. Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice 60A de granulométrie 35-70 µm.

Les solvants sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels.

Mode opératoire de la complexation des cations métalliques par les macrocycles

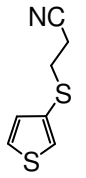
Par RMN ^1H: Dans un tube RMN, 8 µL d'une solution à 0.15 mol·L^{-1} (soit 0.2 éq par ajout) de sel métallique ($Pb(ClO_4)_2$) dans CD_3CN sont ajoutés successivement à une solution de 0.8 µL de macrocycle **21** ($7.5\ 10^{-3}$ mol·L^{-1}) dans un mélange $CDCl_3$-CD_3CN (1:1).

Par UV-visible: Dans une cellule de quartz de 1 mm de chemin optique, 0.2 µL d'une solution à 0.075 mol·L^{-1} (soit 0.1 éq par ajout) de sel métallique ($Pb(ClO_4)_2$) dans CH_3CN sont ajoutés successivement à une solution de 3 mL de macrocycle **21** ($5 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1}) dans un mélange $CHCl_3$-CH_3CN (1:1).

Par voltampérométrie cyclique: L'étude de complexation a été effectuée à partir de 5 mL de solution de macrocycles **1**, **2**, **8**, **9**, **19**, **21** et **22** ($5 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}) dans un milieu $CHCl_3$-CH_3CN (1:1) en utilisant le hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) comme électrolyte support (0.1 mol·L^{-1}). L'ajout de cations métalliques s'effectue par addition successive de 2 µL d'une solution à 0.1 mol·L^{-1} (soit 0.2 éq par ajout) de sel métallique ($LiClO_4$, $Pb(ClO_4)_2$) dans un mélange $CHCl_3$-CH_3CN (1:1) contenant du Bu_4NPF_6 (0.1 mol·L^{-1}).

Modes opératoires

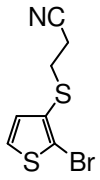
3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (23)



Une solution de butyllithium (13.1 mL, 2.5 M dans l'hexane, 1.05 éq.) est additionnée goutte à goutte pendant 30 min à une solution de 3-bromothiophène (3 mL, 32 mmol) dans 25 mL d'éther anhydre sous atmosphère inerte (N_2) à -78°C. Après 30 min d'agitation supplémentaire, du soufre (1.05 g, 1.05 éq.) est additionné en une fois à -78°C. Une fois le soufre dissous, la solution est réchauffée à température ambiante et agitée encore pendant 20 min. Le mélange est alors refroidi à 0°C avant l'addition de 3-bromopropionitrile (5.1 mL, 2 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à température ambiante. Après addition d'une solution aqueuse de HCl 0.5 M (40 mL) et extraction par du CH_2Cl_2, les phases organiques sont rassemblées et séchées par Na_2SO_4. Après évaporation des solvants, l'excès de 3-bromopropionitrile est séparé par distillation à l'aide d'un Kugelrhor (1 mbar, 78°C). L'huile résiduelle est ensuite chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2/EP (1:1)) pour donner ce composé sous forme d'une huile jaune (4.5 g; rdt = 83%).

IR (KBr)	2249 (CN)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.38 (dd, 1H, J=4.9Hz, J=3.0Hz); 7.37 (dd, 1H, J=3.0Hz, J=1.3Hz); 7.08 (dd, 1H, J=4.9Hz, J=1.3Hz); 3.01 (t, 2H, J=7.5Hz, CH_2-S); 2.57 (t, 2H, J=7.5Hz, CH_2-CN)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	130.6; 128.4; 128.0; 127.1; 118.0 (CN); 31.3 (CH_2-S); 18.4 (CH_2-CN)
SM IE m/z (I%)	169 [$M^{+\cdot}$] (53); 129 (54); 116 (29); 85 (50); 71 (100)

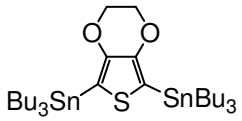
2-Bromo-3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène (24)



En absence de lumière, une solution de NBS (3.15 g, 1 éq.) dans 10 mL de DMF est additionnée goutte à goutte à une solution de **7** (3 g, 17.72 mmol) dans 10 mL de DMF sous atmosphère inerte (N_2) à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 4 h à température ambiante. La solution est ensuite concentrée et le résidu est repris par du CH_2Cl_2. Après lavage à l'eau, la phase organique est séchée par Na_2SO_4 puis concentrée. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: EP/CH_2Cl_2: 1/1) pour conduire à **8** sous forme d'un solide blanc (3.71 g; rdt = 84%).

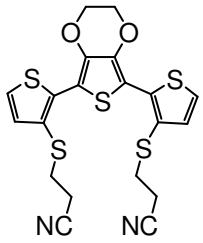
P.f.	40–41°C
IR (KBr)	2246 (CN)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.32 (d, 1H, J=5.5Hz); 7.00 (d, 1H, J=5.5Hz); 3.05 (t, 2H, J=7.5Hz, CH_2-S); 2.57 (t, 2H, J=7.5Hz, CH_2-CN)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	131.5; 129.6; 126.8; 118.5; 117.8; 30.8; 18.6

2,5-Bis(tributylstannio)-3,4-éthylènedioxythiophène (27)



Sous atmosphère inerte (N_2) à -20°C, du n-BuLi (2.5 M ou 1.6 M dans l'hexane) est additionné goutte à goutte à une solution contenant le dérivé **9** dans du THF anhydre. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à la même température. Ensuite, du chlorure de tributylétain est ajouté goutte à goutte et l'ensemble est maintenu à -20°C pendant 1/2h puis on laisse la solution revenir à température ambiante. Après dilution avec de l'éther éthylique, on lave la phase organique successivement par une solution saturée de $NaHCO_3$ puis à l'eau.
Après séchage sur $Mg SO_4$ et évaporation du solvant, le produit obtenu est utilisé sans autre purification dans la réaction suivante.

3,3''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-3',4'-éthylènedioxy-2,2':5',2''-terthiophène (18)



Sous atmosphère inerte (N_2), le dérivé distannique **10** (7140 mg, 9.92 mmol), le dérivé bromé **8** (4700 mg, 18.95 mmol) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (1000mg, 5% molaire)

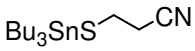
sont portés à reflux dans du toluène anhydre (100 mL) pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour obtenir un huile de couleur orangée qui cristallise pendant la nuit. (Masse = 1.83g, rdt = 55,5%).

P.f.	92-93°C
IR (KBr)	2248 (CN); 1091 (C-O)
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.31 (d, 2H, J=5.5 Hz); 7.07 (d, 2H, J=5.5 Hz); 4.43 (s, 4H, CH_2-O); 3.05 (t, 4H, J=7.5 Hz, CH_2-S); 2.58 (t, 4H, J=7.5 Hz, CH_2-CN)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	138.8; 136.5; 132.7; 124.8; 123.3; 118.1; 110.2; 64.8; 32.0; 18.3
SM MALDI	476.26 [$M^{+\cdot}$]

Analyse élémentaire ($C_{20}H_{16}N_2O_2S_5$):

	C	H
Calculée (%):	50.40	3.38
Trouvée (%):	50.66	3.41

3-(Tributylstannylsulfanyl)propanenitrile (6)

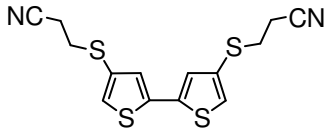


Le composé **14** a été synthétisé à partir du 3-mercaptopropionitrile, la synthèse est décrite dans la littérature, la seule différence est qu'on a utilisé comme produit de départ le 3-bromopropionitrile et non le 3-chloropropionitrile. Le 3-mercaptopropionitrile ainsi obtenu est engagé dans la réaction suivante sans autre méthode de purification. (m = 3.5 g, 40,91 mmol, rdt = 47%)

Sous atmosphère inerte (N_2), le chlorure de tributylétain (1 éq., 13.3 g, 40.91 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une solution sous forte agitation de 3-mercaptopropionitrile (m = 3.5 g, 40,91 mmol), triéthylamine, (1.17 éq., 4.84 g, 47.86 mmol) et 200 mL Et_2O anhydre. Le précipité blanc formé est agité à la température ambiante pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le sel de Et_3N et le filtrat est lavé par une solution d'acide acétique 5% puis à l'eau. Une distillation à l'aide d'un Kugelrhor (78 mbar, 70°C) permet de purifier le composé final en éliminant une fraction qui passe en tête de distillation. L'huile résiduelle (8. g, 21.42 mmol, rdt = 53%) est directement engagée dans la suite des réactions.

RMN ^1H ($CDCl_3$)	2.82 (t, 2H, J=7.5 Hz,); 2.61 (t, 2H, J=7.5 Hz), 1.63-1.57 (m, 6H), 1.41-1.34 (m, 6H), 1.32-1.19 (m, 6H), 0.94 (t, 9H, J=7.5 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	118.4; 28.6; 27.1; 22.7; 22.5; 13.8; 13.7

4,4'-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (5)

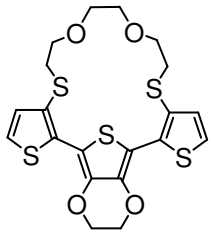


Un mélange de dibromé **13** (1000mg, 3.086 mmol), de $Bu_3SnSCH_2CH_2CN$ (4656 mg, 12.344 mmol,) et $Pd(PPh_3)_4$ (550mg, 7% molaire par couplage) dans du toluène anhydre (50 mL) est porté à reflux pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour obtenir un huile de couleur orangée qui cristallise pendant la nuit (Masse = 0.62 g, rdt = 62%).

P.f.	118°C–119°C
IR	2247 (CN)
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.27 (s, 2H); 7.13 (s, 2H); 3.05 (t, 4H, J=7.5 Hz, CH_2-S), 2.62 (t, 4H, J=7.5 Hz, CH_2-CN)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	137.8; 129.5; 127.3; 127.2; 117.8 (CN); 31.13 (CH_2-S); 18.4 (CH_2-CN)
SM IE m/z (I%)	336 [$M^{+\cdot}$] (100); 283 (45); 230 (39)

PROTOCOLE GENERALE DE LA SYNTHESE DES MACROCYCLES

3,3''-(1,10-Dithia-4,7-dioxadecyl-1,10-diyl)-3',4'-éthylènedioxy-2,2':5',2''-terthiophène (19)



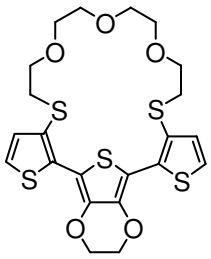
Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de CsOH (2.2 éq., 2.3 mmol, 387 mg) dans 5 mL de méthanol dégazé est additionnée goutte à goutte à une solution de dérivé terthiophénique **1** (500 mg, 1.05 mmol) dans 20 mL de DMF dégazé par l'azote. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à 20°C pendant une heure. Ce mélange réactionnel et une solution de dérivé diiodé **17** (388.4 mg, 1.05 mmol, 1 éq,) dans 25 mL de DMF sont additionnés simultanément à la vitesse de 6 mL/heure sous atmosphère inerte (N_2) dans un tricol contenant 100 mL de DMF dégazé. Une fois

l'addition terminée, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 20°C. La solution est diluée avec CH_2Cl_2 et lavée plusieurs fois par de l'eau, séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: AcOEt / CH_2Cl_2 : 1 : 9) pour donner une huile qui devient solide avec le temps (masse = 460 mg, rdt = 86%).

P.f.	125-126°C
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.24 (d, 2H, J=5 Hz); 7.06 (d, 2H, ^{3}J=5 Hz); 4.41 (s, 4H); 3.81 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-O); 3.61 (s, 4H); 3.01 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-S)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	138.3; 135.2; 132.2; 125.8; 124.0; 110.8; 71.1 (CH_2-O); 69.7, 64.9; 37.6 (CH_2-S)
SM MALDI	483.96 [$M^{+\cdot}$]

Analyse élémentaire ($C_{20}H_{20}O_4S_5$) :	C	H
Calculée (%):	49.56	4.16
Trouvée (%):	49.39	3.98

3,3''-(1,13-Dithia-4,7,10-trioxatridecyl-1,13-diyl)-3',4'-éthylènedioxy-2,2':5',2''-terthiophène (21)



Suivant le protocole général de la synthèse de macrocycle:

CsOH (2.3 mmol, 387 mg)

1 (1.05 mmol, 500 mg)

18 (2.62 mmol, 1076 mg)

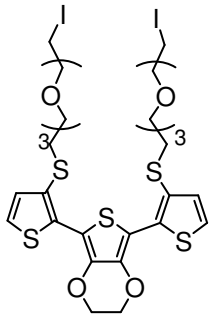
L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: AcOEt / CH_2Cl_2 : 1 : 9) pour donner une huile qui devient un solide jaune avec le temps (masse = 270 mg, rdt = 41.37%).

P.f.	147-148°C
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.24 (d, 2H, J=5 Hz); 7.05 (d, 2H, ^{3}J=5 Hz); 4.41 (s, 4H); 3.77 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-O); 3.62 (s, 8H); 3.11 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-S)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	138.3; 134.8; 132.4; 125.8; 123.9; 110.8; 71.0 (CH_2-O); 70.7; 70.11; 64.9; 36.7 (CH_2-S)
SM MALDI	527.94 [$M^{+\cdot}$]

Analyse élémentaire ($C_{22}H_{24}O_5S_5$):	C	H

Calculée (%):	49.98	4.58
Trouvée (%):	49.56	4.36

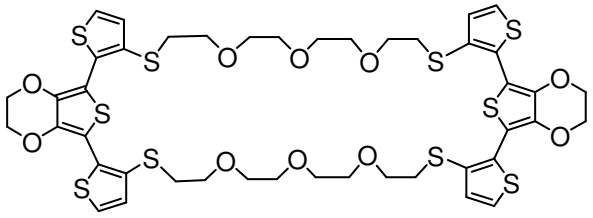
3,3''-Bis(11-iodo-3,6,9-trioxaundecylsulfanyl)-3',4'-éthylènedioxy-2,2':5',2''-terthiophène (20)



Les produits **2** et **11** ont été obtenus dans la même synthèse. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt / CH_2Cl_2 : 1 : 9). Le composé **11** est une huile marron (masse = 140 mg, rdt = 15.55%).
Sur la plaque chromatographique le podand est plus bas comme le couronne.

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.25 (d, 2H, J=5 Hz); 7.06 (d, 2H, J=5 Hz); 4.41 (s, 4H); 3.72 (t, 4H, J=5 Hz); 3.64-3.55 (m, 20H); 3.23 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-I); 3.03 (t, 4H, J=5 Hz, CH_2-S)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	138.3; 134.5; 132.4; 125.9; 124.0; 110.6; 71.9; 70.6; 70.3; 70.19, 70.16, 64.8; 35.7 (CH_2-S); 3.0 (CH_2-I)
SM MALDI	941.79 [$M^{+\cdot}$]

3,7,19,23,34,38,50,54,63,64 decathia-10,13,16,27,30,41,44,47,58,61-decaoxa-nonacyclo [54,6,$1^{1,56}$,$1^{25,32}$,$0^{2,6}$,$0^{20,24}$,$0^{26,31}$,$0^{33,37}$,$0^{51,55}$,$0^{76,62}$] tétrahexaconta-1(62),2(6),4,20(24),25,31,33(37),35,51(55),52,56 dodecaène (22)

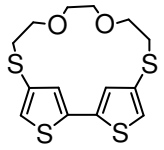


Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de CsOH (2.2 éq., 0.23 mmol, 39.16 mg) dans 5 mL de méthanol dégazé est additionnée goutte à goutte à une solution de dérivé terthiophénique **1** (50.51 mg, 0.105 mmol) dans 15 mL de DMF dégazé par l'azote. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à 20°C pendant une

heure. Ce mélange réactionnel et une solution du podand **11** (100 mg, 0.105 mmol, 1 éq,) dans 20 mL de DMF sont additionnés simultanément à la vitesse de 6 mL/heure sous atmosphère inerte (N_2) dans un tricol contenant 100 mL de DMF dégazé. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 20°C. La solution est diluée avec CH_2Cl_2 et lavée plusieurs fois par de l'eau, séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: AcOEt / CH_2Cl_2 : 1.5 : 8.5) pour donner une huile qui devient solide jaune avec le temps (masse = 40 mg, rdt = 36%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.22 (d, 4H, J=5 Hz); 7.04 (d, 4H, J=5 Hz); 4.40 (s, 8H); 3.63 (t, 8H, J=5 Hz); 3.57-3.54 (m, 16H); 3.02 (t, 8H, J=5 Hz, CH_2-S)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	138.3; 134.7; 132.5; 125.8; 123.9; 110.7; 70.5; 70.4; 70.1; 64.8; 36.0 (CH_2-S)
SM MALDI	1056.67 [$M^{+\cdot}$]

4,4'-Bis(1,10-dithia-4,7-dioxadecyl-1,10-diyl)-2,2'-bithiophène (1)



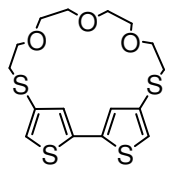
Suivant le protocole général de la synthèse de macrocycle:

CsOH (1.48 mmol, 250 mg)
16 (0.594 mmol, 200 mg)
17 (0.594. mmol, 549 mg)

L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour donner le produit attendu sous forme d'une huile qui cristallise pendant la nuit pour donner un solide jaune (Masse = 130 mg, rdt = 39%).

P.f.	139–140°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.84 (s, 2H); 6.87 (s, 2H); 3.81 (t, 4H, J=5 Hz; O-CH_2); 3.70 (s, 4H); 3.17 (t, 4H, J=5 Hz, S-CH_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	136.9; 133.5; 126.6; 118.3; 73.0; 70.9; 33.9 (S-CH_2)
SM MALDI	343.94 [$M^{+\cdot}$]

4,4'-Bis(1,12-dithia-4,7,10-trioxatridecyl-1,12-diyl)-2,2'-bithiophène (2)



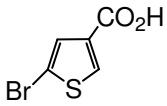
Suivant le protocole général de la synthèse de macrocycle:

CsOH (1.18 mmol, 199 mg)
16 (0.475 mmol, 160 mg)
18 (0.475. mmol, 196.6 mg)

L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour donner le produit attendu sous forme d'une huile marron. (Masse = 70 mg, rdt = 38%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.55 (s, 2H); 7.14 (s, 2H); 3.65-3.59 (m, 12H); 2.98 (t, 4H, J=5 Hz, S-CH_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	137.4; 131.9; 128.3; 125.3; 70.53; 70.4; 70.1; 35.3 (S-CH_2)
SM MALDI	388.89 [$M^{+\cdot}$]

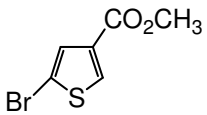
Acide 5-bromothiophène 3-carboxylique (15)



Une solution de brome (1.35 mL, 0.97 éq. Br) dans 24 mL d'acide acétique est additionnée goutte à goutte à une solution d'acide thiophène-3-carboxylique (3.5 g, 27.31 mmol) dans 40 mL d'acide acétique à la température ambiante. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 minutes à cette température et après ajouté sur 300 mL d'eau froide et le solide ainsi formé est recristallisé dans l'eau pour conduire à **15** sous forme de cristaux blanc (1.83 g; rdt = 43%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	8.09 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.05 (d, 1H, J=1.5Hz)

5-bromothiophène 3-carboxylate de méthyle (14)

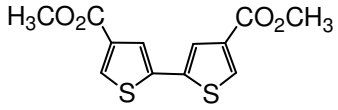


Un mélange d'acide 5-bromothiophène 3-carboxylique **15** (2.4 g, 11.59 mmol), du dichlorure de thionyle (1 éq., 0.84 mL) dans du méthanol anhydre (100 mL) est porté à

reflux pendant 7 h. Après concentration, le résidu est repris par d'AcOEt. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution aqueuse 5% de $NaHCO_3$ puis avec une solution aqueuse de NaCl. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: EP) pour obtenir un solide blanc (Masse = 1.94 g, rdt = 72%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 7.98 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.46 (d, 1H, J=1.5Hz), 3.85 (s, 3H)

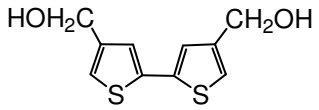
4,4'-Bis(carboxylate de méthyle)-2,2'-bithiophène (13)



Sous atmosphère inerte (N_2), l'ester bromé **15** (1.94 g, 8.29 mmol) et le cuivre (4 éq., 2.10 g) sont portés à reflux dans du DMF anhydre (50 mL) pendant 48 h. Après refroidissement, on ajoute 100 mL de méthanol, on filtre le cuivre, on sèche la solution de méthanol sur $MgSO_4$ et on évapore le solvant. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt / Hexane: 1: 4) pour obtenir un solide blanc. (Masse = 0.25 g, rdt = 22%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 8.02 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.60 (d, 2H, J=1.5Hz); 3.90 (s, 6H)

4,4'-Bis(hydroxyméthyl)-2,2'-bithiophène (12)

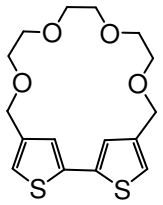


Le 4,4'-bis(carboxylate de méthyle)-2,2'-bithiophène **13** (100 mg, 0.354 mmol) dans THF anhydre est ajouté à un mélange du $LiAlH_4$ (5 éq, 67.28 mg) dans 20 mL THF anhydre refroidi à 0 °C. La température est laissée revenir à 20 °C pendant la nuit. Le solide blanc formé après la neutralisation de l'excès du $LiAlH_4$ (0.07 mL d'eau, 0.07 mL solution aqueuse 15% de NaOH et 0.21 mL d'eau) est filtré sur célite. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt / Hexane: 1: 4) pour obtenir un solide blanc. (Masse = 72 mg, rdt = 90%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 7.15 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.10 (d, 2H, J=1.5Hz); 4.66 (d, 4H, J=3Hz); 1.77 (t, 2H, J=6Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) 139.7; 137.4; 122.7; 121.6; 63.5

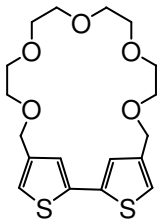
4,4'-Bis(2,5,8,11-tetraoxadodecyl-1,12-diyl)-2,2'-bithiophène (8)



Sous atmosphère inerte (N_2), à une solution du 4,4'-bis(hydroxyméthyl)-2,2'-bithiophène **12** (63 mg, 0.278 mmol) dans 50 mL de DMF dégazé par l'argon est ajouté le NaH ((2.5 éq., 0.7 mmol, 16.8 mg) par portions. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est agité à 20°C pendant une heure. Ensuite une solution du triéthylènglycole ditosylés **11a** (1 éq., 127.35 mg) dans 20 mL de DMF est additionnée goutte à goutte sur le mélange réactionnel. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est laissé 72 heures à 20°C sous agitation. Le mélange réactionnel est dilué avec du CH_2Cl_2 et lavé plusieurs fois par de l'eau, séché sur $MgSO_4$ puis concentré. Le solide obtenu est chromatographiée sur gel de silice (éluant: AcOEt) pour donner le produit attendu sous forme d'un solide blanc (Masse = 30 mg, rdt = 32%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.61 (d, 2H, J=1.5Hz); 6.86 (d, 2H, J=1.5Hz); 4.59 (s, 4H); 3.74 (s, 4H); 3.69-3.63 (m, 8H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	141.5; 137.6; 124.3; 118.9; 71.5; 71.2; 69.2; 65.8
SM MALDI	340.13 [$M^{+\cdot}$]

4,4'-Bis(2,5,8,11,14-pentaoxpentadecyl-1,15-diyl)-2,2'-bithiophène (9)



Suivant le protocole utilisé pour la synthèse de macrocycle **8**:

12 (0.278 mmol, 63 mg)
NaH (0.7 mmol, 16.8 mg)
11b (0.278 mmol, 130.7 mg)

Le solide obtenu est chromatographiée sur gel de silice (éluant: AcOEt) pour donner le produit attendu sous forme d'un solide blanc (Masse = 33 mg, rdt = 31%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.37 (s, 2H); 6.96 (s, 2H); 4.53 (s, 4H); 3.71-3.59 (m, 16H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	140.8; 137.9; 124.1; 121.0; 70.9; 70.7; 70.5; 69.2; 68.4
SM MALDI	384.06 [$M^{+\cdot}$], 407.05 [M+Na]$^+$, 422.99 [M+K]$^+$

PROTOCOL GENERAL DE SYNTHESE DES POLÉTHYLÈNESGLYCOLS DITOSYLÉS (**11a** et **11b**)

Dans un tricol on introduit le NaOH (1.42 éq, 0.5 mol) dans une solution d'eau (75 mL) et on refroidit le mélange réactionnel à 0 °C. Après on ajoute une solution de polyéthylène glycol (1 éq.) dans une mélange de THF (100 mL) et d'eau (25 mL). Une solution de chlorure de tosyle (2 éq., 0.385 mol) dans 100 mL THF est ajoutée goutte à goutte pendant 4 heures au mélange réactionnel maintenant le température entre 0-10 °C. Le milieu est versé sur un mélange de glace et d'eau (200 mg dans 100 mL) et on ajoute 300 mL de toluène en laissant la glace fondre. La phase organique est lavée deux fois par 100 mL d'eau, séchée sur $CaCl_2$ anhydre pour éliminer le monotosylé, puis concentré, extrait avec EP pour éliminer le chlorure de tosyle résiduel.

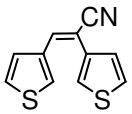
(11a)

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.79 (d, 4H, J=9Hz); 7.35 (d, 4H, J=9Hz); 4.12 (t, 4H J=4.5Hz); 3.64 (t, 4H, J=4.5Hz); 3.51 (s, 4H); 2.43 (s, 6H)

(11b)

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.75 (d, 4H, J=9Hz); 7.31 (d, 4H, J=9Hz); 4.11 (t, 4H J=4.5Hz); 3.63 (t, 4H, J=4.5Hz); 3.51 (s, 8H); 2.40 (s, 6H)

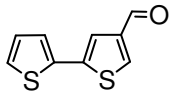
1,2-Bis(3-thiényl)-1-cyanoéthène (30)



Sous atmosphère inerte (N_2), le thiophène-3-carboxaldéhyde, le thiophène-3-acétonitrile et le tertiobutylate de potassium (1.5éq) sont portés au reflux dans un mélange de ^{t}BuOH:THF (3:1) pendant la nuit. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/éther de pétrole: 1:1) pour obtenir un solide vert. (Masse = 1.83g, rdt = 32%).

P.f.	72°C		
IR (KBr)	2217 (CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.89 (m, 1H); 7.75 (dd, 1H, J=5.0Hz); 7.55 (dd, 1H, J=1.5Hz, J=3.0Hz); 7.45 (s, 1H); 7.42-7.38 (m, 2H), 7.33 (dd, 1H, J=1.5Hz, J=5.0Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	136.2; 135.8; 133.7; 128.9; 127.3; 127.1; 126.7; 123.9; 123.2; 118.3; 105.2		
SM IE m/z (I%)	217 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{11}H_7NS_2$):		C	H
	Calculée (%):	60.80	3.25
	Trouvée (%):	61.51	3.21

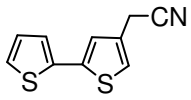
2,2'-bithiophène-4-carboxaldéhyde (32)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 2-(tributylstannyl)thiophène **33**, le 5-bromothiophène-3-carboxaldéhyde **34** et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (100 mL) pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour obtenir le produit désiré. (Masse =0.2g, rdt = 80%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	9.86 (s, 1H); 7.98 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.57 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.29 (dd, 1H, J=5Hz, J=1.5Hz); 7.23 (dd, 1H, J=5Hz, J=1.5Hz), 7.04 (dd, 1H, J=5.0Hz, J=3.5Hz)

2,2'-bithiophène-4-acétonitrile (35)

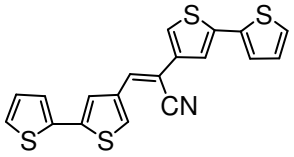


Sous atmosphère inerte (N_2), 121 mg (1.08 mmol) de tertiobutylate de potassium sont introduit dans 4 mL de THF anhydre. 151 mg (0.77 mmol) de TosMIC dans 4 mL de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte au mélange refroidi à -20°C. Après 30 minutes d'agitation à -20°C, 100 mg (0.515 mmol) le 2,2'-bithiophène-4-carboxaldéhyde **(32)** dans 8 mL de THF anhydre est ajouté. Après 30 minutes d'agitation à -20°C, 4 mL de méthanol sont ajoutés. Le mélange est alors chauffé jusqu'au reflux pendant 2 heures, puis évaporé à sec. Le résidu obtenu est repris par 9

mL d'eau et 0.4 mL d'acide acétique, puis extrait 3 fois par du dichlorométhane. La phase organique est lavée au bicarbonate de sodium puis séchée sur du $MgSO_4$. Le produit pur est obtenu après purification sur colonne de silice (éluant: CH_2Cl_2) avec un rendement du 95%.

RMN ^1H ($CDCl_3$) 7.25 (d, 1H, J=5Hz); 7.18 (d, 1H, J=3.5Hz); 7.11 (s, 1H); 7.08 (s, 1H); 7.02 (dd, 1H, J=5.0Hz, J=4.0Hz); 3.70 (s, 2H)

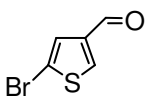
1,2-Bis[3-(2,2'-bithiényl)]-1-cyanoéthène (31)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 2,2'-bithiophène-4-carboxaldéhyde **32**, le 2,2'-bithiophène-4-acétonitrile **35** et le tertiobutylate de potassium (1.5éq) sont portés au reflux dans une mélange de ^{t}BuOH:THF (3:1) pendant la nuit. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées et lavées à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/éther de pétrole: 1:1) pour obtenir un solide vert. (Masse = 103mg, rdt = 95%).

P.f.	136°C		
IR (KBr, cm^{-1})	2210 (CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.79 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.77 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.44 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.37 (s, 1H); 7.36 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.28 (d, 2H, J=5Hz); 7.24 (dd, 1H, J=3.5Hz, J=1.5Hz); 7.23 (dd, 1H, J=3.5Hz, J=1.5Hz); 7.05 (dd, 2H, J=5Hz, J=1.5Hz).		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	139.3; 138.6; 136.5; 136.3; 136.2; 133.5; 128.0; 127.95; 127.93; 125.3; 125.2; 124.65; 124.61; 123.0; 122.2; 119.85; 117.9; 105.2		
SM MALDI	388.9 [M^+.]		
Analyse ($C_{19}H_{11}NS_4$)		C	H
	Calculée (%):	59.81	2.91
	Trouvée (%):	59.85	2.81

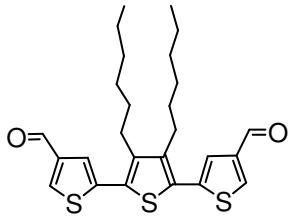
5-bromothiophène-3-carboxaldéhyde (34)



En absence de lumière, une solution de NBS (15.6g, 1 éq.) dans 100 mL de DMF est additionnée goutte à goutte à une solution de thiophène-3-carboxaldéhyde (10g, 88.88 mmol) dans 50 mL de DMF sous atmosphère inerte (N_2) à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. La solution est ensuite concentrée et le résidu est repris par du CH_2Cl_2. Après lavage à l'eau, la phase organique est séchée par Na_2SO_4 puis concentrée. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant: EP/CH_2Cl_2: 2/1) pour conduire à **6** sous forme d'un huile (4.5 g; rdt = 28%)

RMN ^1H ($CDCl_3$) 9.77 (s, 1H); 7.99 (d, 1H, J=1.5Hz); 7.49 (s, 1H)

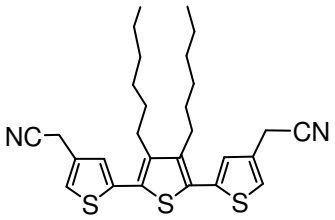
3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-carboxaldéhyde)-thiophène (37)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 5-(tributylstannyl)thiophène-3-carboxaldéhyde **40** (1.96g, 4.88mmol), le 3,4-dihexyl-2,5-dibromothiophéne **41** (1g, 2.44mmol) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) (0.56g) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (100 mL) pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). (Masse = 0.8g, rdt = 34%).

P.f.	58°C		
IR (KBr)	1684 (CHO) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	9.89 (s, 2H); 8.09 (s, 2H); 7.53 (s, 2H); 2.68 (t, 4H, J=8Hz); 1.56-1.51 (m, 4H), 1.41-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	184.8; 143.0; 141.4; 138.0; 136.4; 129.3; 123.5; 31.4; 30.7; 29.5; 28.0; 22.6; 14;0		
SM IE m/z (I%)	472 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{26}H_{32}O_2S_3$)		C	H
	Calculée (%):	66.06	6.82
	Trouvée (%):	66.07	6.76

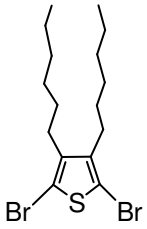
3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-acétonitrile)-thiophène (38)



Sous atmosphère inerte (N_2), 0.5 g (4.47 mmol) de tertiobutylate de potassium sont introduit dans 10 mL de THF anhydre. 0.52 g (2.64 mmol) de TosMIC dans 10 mL THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte au mélange refroidi à –30°C. Après 30 minutes d'agitation à -30°C, 0.5 g (1.05 mmol) le 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-carboxaldéhyde)-thiophène **37** dans 10 mL de THF anhydre sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation à -30°C, 10 mL de méthanol sont ajoutés. Le mélange est alors chauffé jusqu'au reflux pendant 15 minutes, puis évaporé à sec. Le résidu obtenu est repris par 9 mL d'eau et 0.4 mL d'acide acétique, puis extrait 3 fois par du dichlorométhane. La phase organique est lavée au bicarbonate de sodium puis séchée sur du $MgSO_4$. Après séchage et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). (Masse = 0.36g, rdt = 68%).

P.f.	49°C		
IR (KBr, cm^{-1})	2210 (CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.23 (s, 2H); 7.02 (s, 2H); 3.73 (s, 4H); 2.48 (t, 4H, J=8.5Hz); 1.56-1.51 (m, 4H), 1.41-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	140.7; 137.9; 129.6; 129.3; 125.6; 123.0; 117.3; 31.4; 30.7; 29.5; 28.0; 22.6; 19.0; 14;0		
SM IE m/z (I%)	494 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{28}H_{34}N_2S_3$)		C	H
	Calculée (%):	67.97	6.93
	Trouvée (%):	67.68	6.92

3,4-dihexyl-2,5-dibromothiophène (41)

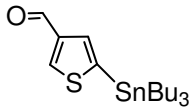


2.2 éq (3.4g) de Br_2 sont additionnés goutte à goutte pendant 30 minutes à une solution de 3,4-dihexylthiophène **42** (2.41g, 9.54 mmol) dans 16 mL mélange d'acide acétique/dichlorométhane : 3 :1 sous atmosphère inerte (N_2) à température ambiante. Après 30 minutes on ajoute de l'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite

avec Et_2O. Après séchage de la phase organique sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: hexane) pour obtenir le produit désiré. (Masse = 3.3g, rdt = 81%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 2.50 (t, 4H, J=7.5Hz); 1.49-1.43 (m, 4H), 1.37-1.25 (m, 12H), 0.89 (t, 6H, J=7Hz)

5-(tributylstannyl)thiophène-3-carboxaldéhyde (40)



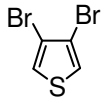
Une solution de butyllithium (19.55 mL, 2.5 M dans l'hexane, 1.1 éq.) est additionnée goutte à goutte à une solution de N-méthylpiperazine (5.19mL, 1.2éq) dans 100 mL THF anhydre sous atmosphère inerte (N_2) à -78°C. Après 30 min d'agitation à -78°C, le thiophène-3-carboxaldéhyde **36** (5 g, 1éq.) est ajouté goutte à goutte et le mélange est agité pendant 30 minutes à -78°C. Après le TMEDA (tetraméthyléthylenediamine) (2éq) et une solution de butyllithium (21.33mL, 2.5 M dans l'hexane, 1.2 éq.) sont successivement ajoutés à la même température. Après 2 heures d'agitation à -78°C le Bu_3SnCl (3éq) est ajouté goutte à goutte et la solution est laissé revenir à température ambiante pendant la nuit. Le mélange réactionnel est versé sur de l'eau froide puis la solution est extraite par Et_2O. La phase aqueuse est extraite 3 fois par Et_2O. Les phases organiques sont rassemblées. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, l'huile est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt/Hexane: 1:15) pour obtenir un huile jaune. (Masse = 5.48g, rdt = 44%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 9.91 (s, 1H); 8.38 (s, 1H); 7.59 (s, 1H); 1.57-1.52 (m, 6H), 1.37-1.29 (m, 6H), 1.14-1.11 (m, 6H), 0.89 (t, 9H, J=7.5Hz)

Lors de cette réaction on obtient aussi le 2-(tributylstannyl)thiophène-3-carboxaldéhyde **(39)**. (Masse = 3.07g, rdt = 17%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 9.91 (s, 1H); 7.67 (d, 1H, J=5Hz); 7.63 (d, 1H, J=5Hz); 1.57-1.52 (m, 6H), 1.37-1.29 (m, 6H), 1.14-1.11 (m, 6H), 0.89 (t, 9H, J=7.5Hz)

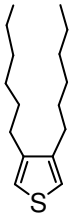
3,4-dibromothiophène (43)



30g (75.05 mmol) de tétrabromothiophène et 100 mL d'acide acétique sont placés dans un tricol de 500 mL. On chauffe à reflux jusqu'à dissolution, puis 14.7 g (3éq) de zinc sont ajoutés par petites quantités. Le reflux est maintenu pendant 2 heures. 200 mL d'eau sont ajoutés puis la solution est extraite 3 fois par 100 mL d'éther diéthylique. 40 mL d'une solution saturée de K_2CO_3 sont alors additionnés ; Après décantation, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et le solvant est évaporé. Une distillation au four rotatif est alors réalisée (120-160°C, 90 mbar). On obtient une huile incolore (14.31g) avec un rendement du 80%.

RMN ^1H ($CDCl_3$) 7.30 (s, 2H)

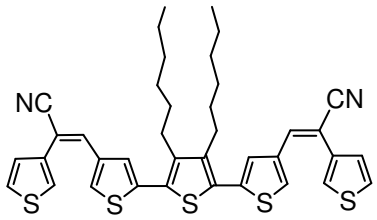
3,4-dihexylthiophène (42)



Sous atmosphère d'azote, le bromure de n-hexylmagnésium est préalablement préparé par addition lente d'une solution de 31.54 mL de bromohexane (223.6 mmol) dans 60 mL d'Et_2O anhydre, sur une suspension de 4.98 g (207.6 mmol) de magnésium dans 30 mL d'Et_2O anhydre. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 1 heure. L'organomagnésien est ensuite additionné, à température ambiante goutte à goutte à 14.31 g (59.15 mmol) de 3,4-dibromothiophéne **43** et 0.31 g de $NidpppCl_2$ en solution dans 60 mL d'Et_2O anhydre. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 12 heures. Après refroidissement, il est lentement versé sur de la glace, puis acidifié avec HCl (2M, 10%). Après décantation et séparation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite par Et_2O. Les phases organiques sont rassemblées, lavées successivement avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$, filtration et évaporation du solvant, le résidu obtenu est distillé sous vide pour fournir une huile jaune (m_{obtenu}=8.48g, η= 60%).

RMN ^1H ($CDCl_3$) 6.89 (s, 2H); 2.50 (t, 4H, J= 7.5Hz); 1.64-1.58 (m, 4H); 1.41-1.26 (m, 12H); 0.90 (t, 6H, J= 7Hz)

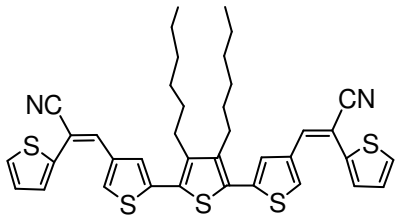
3',4'-dihexyl-4,4''-bis [2-cyano-2-(3-thiényl)éthène-1-yl]-2,2':5',2''-terthiophène (45)



Sous atmosphère inerte (N_2), le tertiobutylate de potassium (3éq, 60 mg) est ajouté sur une solution du thiophène 3-acétonitrile (0.424mmoL, 52.17mg) dans 50 mL tBuOH/THF: 3/1, laissé réagir 15 minutes pour la formation de l'anion et après le 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-carboxaldéhyde)-thiophène **37** (100mg, 0.212mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant $1^{1/2}$ heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées plusieurs fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP: 1/1) pour obtenir une solide jaune pale. (Masse = 60mg, rdt = 42%).

P.f.	72°C		
IR (KBr, cm^{-1})	2217 (CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.88 (d, 2H, J=1Hz); 7.72 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.58 (dd, 2H, J=3Hz, J=1.5Hz); 7.41 (dd, 2H, J=5Hz, J=3Hz); 7.39 (s, 2H); 7.35 (dd, 2H, J=5Hz, J=1.5Hz); 2.72 (t, 4H, J=8Hz); 1.58-1.56 (m, 4H); 1.44-1.28 (m, 12H); 0.89 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	141.1; 137.2; 136.1; 135.9; 133.4; 129.4; 128.6; 127.4; 125;5; 123;9; 123.4; 118.1; 105.5; 31.4; 30.7; 29.5; 28.1; 22.6; 14.0		
SM IE m/z (I%)	682 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{38}H_{38}N_2S_5$)		C	H
	Calculée (%):	66.82	5.61
	Trouvée (%):	66.19	5.71

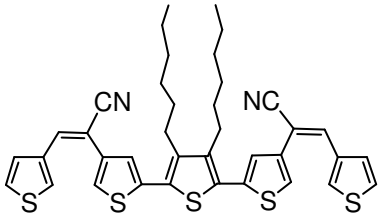
3',4'-dihexyl-4,4''-bis [2-cyano-2-(2-thiényl)éthène-1-yl]-2,2':5',2''-terthiophène (46)



Sous atmosphère inerte (N_2), le tertiobutylate de potassium (3éq, 59mg) est ajouté sur une solution du thiophène 2-acétonitrile (0.424mmoL, 52.17mg) dans 50 mL tBuOH/THF: 3/1, laissé réagir 15 minutes pour la formation de l'anion et après le 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-carboxaldéhyde)-thiophène **37** (100mg, 0.212mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant $1^{1/2}$ heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées plusieures fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP: 1/1)) pour obtenir une huile jaune-vert. (Masse = 15.8mg, rdt = 11%).

IR (KBr, cm^{-1})	2217 (CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.88 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.72 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.37 (dd, 2H, J=3.5Hz, J=1Hz); 7.32 (s, 2H); 7.30 (dd, 2H, J=5Hz, J=1Hz); 7.07 (dd, 2H, J=5Hz, J=3.5Hz); 2.72 (t, 4H, J=8Hz); 1.58-1.56 (m, 4H); 1.44-1.28 (m, 12H); 0.89 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	141.1; 138.8; 137.4; 135.7; 132.7; 131;6; 129.4; 128.9; 127.4; 126.0; 125.4; 117.0; 104.8. 31.4; 30.7; 29.5; 28.1; 22.6; 14.0		
SM IE m/z (I%)	682 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{38}H_{38}N_2S_5$)		C	H
	Calculée (%):	66.82	5.61
	Trouvée (%):	66.79	5.69

3',4'-dihexyl-4,4''-bis [1-cyano-2-(3-thiényl)éthène-2-yl]-2,2':5',2''-terthiophène (47)

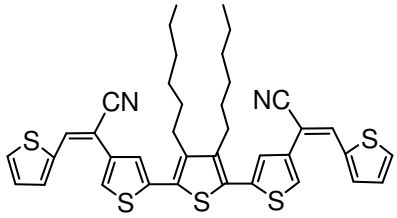


Sous atmosphère inerte (N_2), le tertiobutylate de potassium (3éq, 68mg) est ajouté sur une solution du 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-acétonitrile)-thiophène **38** (0.202mmoL, 100mg) dans 50 mL tBuOH/THF: 3/1, laissé réagir 15 minutes pour la formation de l'anion et après le thiophène 3-carboxaldéhyde (45.53mg, 0.405mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant $1^{1/2}$ heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le

produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP: 1/1)) pour obtenir un solide jaune. (Masse = 50mg, rdt = 35%).

P.f.	127-128°C		
IR (KBr, cm^{-1})	2217(CN) (cm^{-1})		
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.91 (d, 2H, J=2Hz); 7.76 (dd, 2H, J=5Hz, J=1Hz); 7.54 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.46 (s, 2H); 7.42 (dd, 2H, J=5Hz, J=3Hz); 7.34 (d, 2H, J=1.5Hz); 2.72 (t, 4H, J=8Hz); 1.58-1.56 (m, 4H); 1.44-1.28 (m, 12H); 0.89 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	141.0; 137.8; 136.2; 135.7; 133.9; 129.4; 129.1; 127.15; 126.8; 123;1; 122.4; 118.1; 105.0, 31.5; 30.7; 29.5; 28.1; 22.6; 14.1		
SM IE m/z (I%)	682 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{38}H_{38}N_2S_5$)		C	H
	Calculée (%):	66.82	5.61
	Trouvée (%):	67.14	5.78

3',4'-dihexyl-4,4''-bis [1-cyano-2-(2-thiényl)éthène-2-yl]-2,2':5',2''-terthiophène (48)

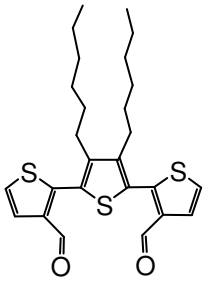


Sous atmosphère inerte (N_2), le tertiobutylate de potassium (3éq, 68.11mg) est ajouté sur une solution du 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-4-acétonitrile)-thiophène **38** (0.202mmoL, 100mg) dans 50 mL tBuOH/THF: 3/1, laissé réagir 15 minutes pour la formation de l'anion et après le thiophène 2-carboxaldéhyde (45.53mg, 0.405mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant $1^{1/2}$ heure. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de l'eau puis la solution est extraite par CH_2Cl_2. La phase aqueuse est extraite 3 fois par CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP: 1/1)) pour obtenir un solide jaune. (Masse = 21.6mg, rdt = 15%).

P.f.	138°C
IR (KBr, cm^{-1})	2217 (CN) (cm^{-1})
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.64 (d, 2H, J=3Hz); 7.57 (s, 2H); 7.55 (d, 2H, J=5Hz); 7.53 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.33 (d, 2H, J=1.5Hz); 7.15 (dd, 2H, J=5Hz,

	J=3Hz); 2.72 (t, 4H, J=8Hz); 1.57-1.55 (m, 4H); 1.43-1.32 (m, 12H); 0.90 (t, 6H, J=7Hz)		
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	141.0; 137.9; 137.6; 135.9; 132.8; 132.0; 129.9; 129.3; 127.9; 123;1; 122.3; 117.8; 103.4, 31.4; 30.7; 29.5; 28.1; 22.6; 14.0		
SM IE m/z (I%)	682 [$M^{+\cdot}$] (100)		
Analyse ($C_{38}H_{38}N_2S_5$)		C	H
	Calculée (%):	66.82	5.61
	Trouvée (%):	66.36	5.48

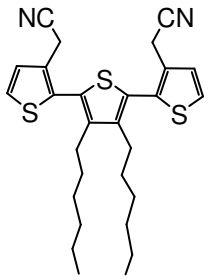
3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-3-carboxaldéhyde)thiophène (49)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 2-(tributylstannyl)thiophène-3-carboxaldéhyde **39** (2 g, 4.98 mmol), le 3,4-dihexyl-2,5-dibromothiophéne **41** (0.5 g, 1.22 mmol) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) (0.57 g) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (100 mL) pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). (Masse = 0.12 g, rdt = 15%).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	9.83 (s, 2H); 7.57 (d, 2H, J=5Hz); 7.40 (d, 2H, J=5Hz); 2.85 (t, 4H, J=8Hz); 1.46-1.38 (m, 4H), 1.24-1.20 (m, 12H), 0.83 (t, 6H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	185.2; 145.9; 144.1; 139.6; 127.5; 127.0; 126.0; 31.3; 30.6; 29.3; 28.0; 22.5; 14.0

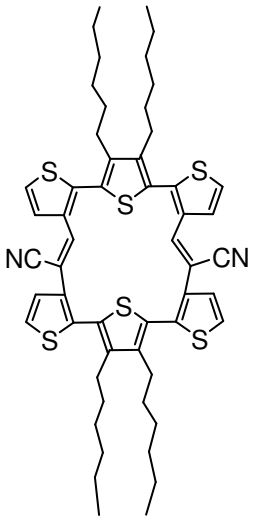
3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-3-acétonitrile)thiophène (50)



Sous atmosphère inerte (N_2), 0.165 g (1.47 mmol) de tertiobutylate de potassium sont introduit dans 10 mL de THF anhydre. 0.17 g (0.87 mmol) de TosMIC dans 10 mL THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte au mélange refroidi à –30°C. Après 30 minutes d'agitation à -30°C, 0.164 g (0.347 mmol) le 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-3-carboxaldéhyde)-thiophène **49** dans 10 mL de THF anhydre sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation à -30°C, 10 mL de méthanol sont ajoutés. Le mélange est alors chauffé jusqu'au reflux pendant 15 minutes, puis évaporé à sec. Le résidu obtenu est repris par 9 mL d'eau et 0.4 mL d'acide acétique, puis extrait 3 fois par du dichlorométhane. La phase organique est lavée au bicarbonate de sodium puis séchée sur du $MgSO_4$. Après séchage et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). (Masse = 0.10 g, rdt = 54%).

RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.44 (d, 2H, J=5Hz); 7.17 (d, 2H, J=5Hz); 3.63 (s, 4H); 2.48 (t, 4H, J=8.5Hz); 1.45-1.37 (m, 4H), 1.27-1.22 (m, 12H), 0.84 (t, 6H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	143.6; 131.9; 128.9; 127.9; 127.9; 127.2; 117.4; 31.3; 30.7; 29.4; 28.0; 22.5; 17.7; 14.0

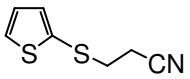
15,16,31,32 tétrahexyle-8,23 dinitrile-3,12,19,28,33,34 hexathia-heptaciclo [28,6,$1^{1,30}$,$1^{14,17}$,$0^{2,6}$,$0^{9,13}$,$0^{18,22}$,$0^{25,29}$] tétratriconta 1(32),2(6),4,7,10,13,(9),14,16,18(22),20,23,31,25(29),26,30-tetradecaène (52)



Sous atmosphère inerte (N_2), le tertiobutylate de potassium (3 éq, 9.51 mg) est ajouté sur une solution du 3,4-dihexyl-2,5-bis(2-thiényl-3-acétonitrile)-thiophène **50** (0. 084 mmol, 41.86 mg) dans 50 mL tBuOH, laissé réagir 15 minutes pour la formation du dianion et après le terthiophènedialdehydes **49** (40 mg, 0.084 mmol) est ajouté à la vitesse de 6 mL/heure utilisant un pousse-seringue. Le mélange est laissé au reflux pendant la nuit. On élimine le tBuOH et le résidu obtenu est dilué dans de dichlorométhane et lavé avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt/Hexane: 1/12)) pour obtenir un solide jaune. (Masse = 56mg, rdt = 71.5%).
Remarque: Car le produit est caractérisé par SM MALDI, les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ne sont pas utilisables dans la caractérisation du cette produit par suite des impurités trouvés dans le produit malgré les plusieurs essais de purifications.

SM MALDI 931.03 [$M^{+\cdot}$]

2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (55)

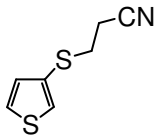


Sous atmosphère inerte (N_2), le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** (0.8éq, 0.55g), le 2-bromothiophène (1éq, 0.3g) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (40 mL) pendant 12 h. Le produit désiré commence à se former et pendant le deuxième jour on a ajouté encore 2% molaire du $Pd(PPh_3)_4$. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant le deuxième soir et après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et

évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP:1/1) pour obtenir un huile. Dans le produit récupéré il y a encore du $HSCH_2CH_2CN$ obtenu par la dégradation du $Bu_3SnSCH_2CH_2CN$, mais après un lavage avec une solution aqueuse du NaOH (5-6 pastilles pour 100 mL d'eau) on a éliminé le thiol complètement. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP:1/1) pour obtenir un huile. (Masse = 70 mg, rdt = 15%)

IR (KBr)	2253 (CN)
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.44 (dd, 1H, J=5.5Hz, J=1.5Hz); 7.22 (dd, 1H, J=3.5Hz, J=1.5Hz); 7.02 (dd, 1H, J=5.5Hz, J=3.5Hz); 2.96 (t, 2H, J=7.2Hz); 2.60 (t, 2H, J=7.2Hz)

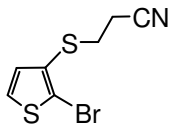
3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (56)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** (0.8éq, 0.55g), le 3-bromothiophène (1éq, 0.3g) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (40 mL) pendant 12 h. Le produit désiré commence à se former et pendant le deuxième jour on ajoute encore 2% molaire du $Pd(PPh_3)_4$. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant le deuxième soir et après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/EP:1/1) pour obtenir un huile jaune (m= 0.17g, rdt = 71%).

IR (KBr)	2253 (CN)
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.38 (dd, 1H, J=4.9Hz, J=3.0Hz); 7.37 (dd, 1H, J=3.0Hz, J=1.3Hz); 7.08 (dd, 1H, J=4.9Hz, J=1.3Hz); 3.01 (t, 2H, J=7.2Hz); 2.57 (t, 2H, J=7.2Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	130.6; 128.4; 128.0; 127.1; 118.0 (CN); 31.3 (CH_2-S); 18.4 (CH_2-CN)
SM IE m/z (I%)	169 [$M^{+\cdot}$] (53); 129 (54); 116 (29); 85 (50); 71 (100)

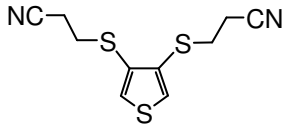
2-Bromo-3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène (57)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** (0.8éq, 0.62g), le 2,3-dibromothiophène (1éq, 0.5g) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (40 mL) pendant 12 h. Après concentration, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour obtenir un huile dans laquelle il reste encore du $HSCH_2CH_2CN$ obtenu par la dégradation du $Bu_3SnSCH_2CH_2CN$. Ce thiol a été éliminé par lavage avec une solution aqueuse du NaOH (5-6 pastilles pour 100 mL d'eau).
Remarque: *Dans l'huile obtenue il y a encore en tout petit peu de $Bu_3SnSCH_2CH_2CN$ à cause du temps de réaction trop court si on tient compte de la faible réactivité du substrat.*

IR (KBr)	2246 (CN)
RMN ^1H ($CDCl_3$)	7.42 (d, 1H, J=5.0Hz); 7.07 (d, 1H, J=5.0Hz); 3.04 (t, 2H, J=7.5Hz); 2.62 (t, 2H, J=7.5Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	131.5; 129.6; 126.8; 118.5; 117.8; 30.8; 18.6

3,4 Bis-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (58)

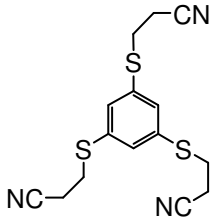


Sous atmosphère inerte (N_2), le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** (2.2éq, 1.7g), le 3,4-dibromothiophène (1éq, 0.5g) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (40 mL) pendant 12 h. Le produit désiré ne se forme pas. On ajoute alors 2% molaire du $Pd(PPh_3)_4$ pendant le deuxième jour pour permettre la formation du produit désiré. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant le deuxième soir et on ajoute encore 1% du catalyseur. On porte le mélange réactionnel à reflux encore 12 heures et après 3 jours on concentre le mélange et le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour obtenir un huile (m= 0.38g, rdt = 80%).

IR (KBr)	2249 (CN)

RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.45 (s, 2H); 3.11 (t, 4H, J=7Hz); 2.62 (t, 4H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	131.0; 129.6; 117.83 (-CN); 30.09 (CH_2-S); 18.21 (CH_2-CN)

1,3,5 tri-(2-Cyanoéthylsulfanyl)benzène (59)



Sous atmosphère inerte (N_2), le 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile **6** (4éq, 2.39g), le 1,3,5-tribromobenzène (1éq, 0.5g) et le catalyseur $Pd(PPh_3)_4$, (5% molaire par couplage) sont portés à reflux dans du toluène anhydre (40 mL) pendant 12 h. Le produit désiré se forme nettement pendant la nuit. Après concentration du mélange réactionnel, le résidu est repris par du CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 2 fois avec une solution de $NaHCO_3$ puis avec de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: AcOEt/EP: 1/1) pour obtenir une solide violet (m= 0.4g, rdt = 77%).

IR (KBr)	2253 (CN)
RMN ^{1}H ($CDCl_3$)	7.33 (s, 3H); 3.17 (t, 6H, J=7Hz); 2.67 (t, 6H, J=7Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$)	136.3; 131.1; 117.7 (-CN); 29.7 (CH_2-S); 18.6 (CH_2-CN)
SM MALDI	279 $[M]^{+\cdot}$

Résumé :

Ce travail porte sur le développement de nouvelles voies de fonctionnalisation des oligo- et poly-thiophènes en vue leurs applications potentielles comme capteurs ou comme actionneurs moléculaires dans des nanosystèmes dynamiques.

La première partie de ce travail est consacrée à la synthèse de trois nouvelles séries de macrocycles. Deux séries ont à la base l'unité bithiophène. Ces systèmes macrocycliques ont été polymérisés électrochimiquement donnant des polymères possédant plusieurs cavités éther couronne reliées au système conjugué et présentant une certaine sélectivité *vis-à-vis* de cation de Li^+. Cette approche a été utilisée pour la réalisation de nanosystèmes dynamiques capables de donner lieu à un mouvement moléculaire à l'aide d'une stimulation chimique. La troisième série se base sur l'unité terthiophène hybride contenant l'unité EDOT, qui empêche l'existence de changements conformationnels associés à la complexation du cation de Pb^{2+} par l'éther couronne reliées au système conjugué, au contraire du système parent sans l'unité EDOT.

La deuxième partie de ce travail décrit la synthèse d'une série de molécules cyanées en modifiant les conditions classiques de la condensation de Knoevenagel et la mise au point de deux nouvelles voies de fonctionnalisation des dérivés du thiophène.

Au cours de la dernière partie on a testé la réactivité du 3-(tributylstannylsulfanyl)propanenitrile, un nouveau réactif d'introduction de groupe 2-cyanoéthylsulfanyle, développé pendant la première partie de ce travail, sur les dérivés du thiophène et du benzène.

Mots clés:

Systèmes conjugués linéaires

Oligothiophène

Fonctionnalisation

Complexation

Nanosystèmes dynamiques

Capteurs moléculaires