



HAL
open science

Systemes Conjugues Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire

Truong Khoa Tran

► **To cite this version:**

Truong Khoa Tran. Systemes Conjugues Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire. Autre. Université d'Angers, 2006. Français. NNT : . tel-00338039

HAL Id: tel-00338039

<https://theses.hal.science/tel-00338039v1>

Submitted on 10 Nov 2008

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.

Systèmes Conjugués Linéaires Immobilisés sur Or pour l'Electronique Moléculaire

**Thèse de Doctorat
Chimie Organique**

Ecole Doctorale d'Angers

Présentée et soutenue publiquement
le 22 novembre 2006, à Angers

par **Truong Khoa TRAN**

Devant le jury ci-dessous :

D. FICHOU	Directeur de recherche CNRS, CEA Saclay	Rapporteur
J-L. POZZO	Professeur, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
M. LECLERC	Professeur, Université Laval de Québec	Examineur
M. OÇAFRAIN	Maître de conférences, Université d'Angers	Examineur
J. RONCALI	Directeur de recherche CNRS, Angers	Examineur
D. VUILLAUME	Directeur de recherche CNRS, Lille	Examineur
P. BLANCHARD	Chargé de recherche, CNRS, Angers	Directeur de thèse

Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire d'Angers
UMR CNRS 6200, Université d'Angers
2, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire de l'Université d'Angers, dirigé par Patrick Batail, Directeur de recherche au CNRS que je remercie pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier M. Jean Roncali, Directeur de recherche au CNRS responsable du groupe Systèmes Conjugués Linéaires pour m'avoir confié le thème de ce travail et pour l'intérêt constant qu'il a toujours manifesté tout au long de sa réalisation.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Philippe Blanchard, Chargé de Recherche au CNRS et Mme Maïténa Oçafrain, Maître de Conférence qui ont assuré la direction de cette thèse et m'ont accompagné durant ces trois années en me faisant partager leurs connaissances et leur grand enthousiasme pour la recherche.

Je remercie vivement M. Denis Fichou, Directeur de recherche au CNRS, CEA Saclay ainsi que M. Jean-Luc Pozzo, Professeur à l'université de Bordeaux 1 d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également M. Mario Leclerc, Professeur à l'université Laval de Québec et M. Dominique Vuillaume, Directeur de Recherche au CNRS à l'IEMN de Villeneuve d'Ascq pour leur participation au jury.

Merci à M. Stéphane Lenfant, Chargé de recherche au CNRS à l'IEMN, pour l'accueil qu'il m'a réservé à Lille et pour les analyses de surfaces qu'il a réalisées. Je remercie également Mme Sylvie Godey pour les analyses XPS.

Mes remerciements vont également à Eric Levillain, Directeur de Recherche au CNRS pour ses précieux conseils en électrochimie, à Jacques Delaunay pour les différentes caractérisations réalisées sur mes produits et les études de complexation par RMN ainsi que David Rondeau pour la spectrométrie de masse. J'adresse mes remerciements les plus chaleureux, à Stéphane Chesné et Olivier Alevêque pour la préparation des électrodes et des plaques d'or.

Je tiens à remercier Pierre Frère, Philippe Leriche, Gilles Mabon et Marc Sallé pour leurs précieux conseils scientifiques et leur grande disponibilité.

Je remercie Quentin Bricaud pour sa participation à une partie de ce travail de thèse lors de son stage de DEA.

Enfin, je tiens à remercier comme il se doit l'ensemble des personnes qui durant ces trois années, ont contribué, chacune à leur manière, à maintenir une sympathique ambiance au sein du laboratoire : M. Allain, N. Avarvari, J. Baffreau, J-Y. Balandier, M. Balog, A. Belyasmine, C. Bergeret, W. Bi, N. Blon, V. Bonnin, C. Certenais, B. Chesneau, J. Cousseau, M.R. Crahé, A. Cravino, D. Demeter, M. Dias, A. El-Ghayouri, M. Fourmingué, S. Fournier, N. Gallego-Planas, M. Giffard, A. Gorgues, Y. Gouriou, N. Hergué, P. Hudhomme, O. Jeannin, Y. Lakhdar, F. Le Derf, S. Lhez, N. Louvain, N. Mercier, C. Mézière, S. Roquet, L. Sanguinet, C. Sooambar, S. Sourisseau, M-T. Trumeau, D. Xiao.

Sans oublier bien sûr les amis vietnamiens à Angers et au Mans pour leur gentillesse et leurs encouragements pendant ces quatre années en France.

Luận án này tôi xin gửi tặng ông bà nội của tôi để tỏ lòng biết ơn của tôi về công dưỡng dục và lòng tin yêu của ông bà đã dành cho tôi.

Xin cảm ơn gia đình nhỏ của tôi đã luôn chung vai sát cánh với tôi trong mọi hoàn cảnh, là động lực rất lớn giúp tôi hoàn thành luận án này.

Những lời cảm ơn chân thành của tôi cũng xin được gửi đến tất cả các thành viên trong gia đình lớn (Trần Gia) của tôi về những sự giúp đỡ & những lời động viên rất quý báu của họ đã giúp tôi vượt qua những giây phút khó khăn nhất của quãng đường dài hơn 20 năm học tập.

Tôi không thể quên cảm ơn T., dù muôn ngàn khó khăn cách trở, đã luôn luôn tin tưởng & chờ đợi tôi trong bao nhiêu năm qua, là nguồn động viên cổ vũ lớn lao nhất giúp tôi hoàn thành luận án này.

Thanks all !!! Grand Merci !!! Xin cảm ơn !!!

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralités sur les monocouches auto-assemblées	3
1.1 Introduction	4
1.2 Elaboration et structure des SAMs	5
1.2.1 Différents types de substrats	6
1.2.2 Exemples de fonctions d'accroche sur l'or	7
1.2.3 Espaceur et organisation de la monocouche	11
1.2.4 Applications des SAMs	14
Chapitre 2 : Elaboration et électropolymérisation de monocouches d'un bithiophène comportant le motif EDOT	22
2.1 Introduction	23
2.2 Etat de la littérature	23
2.3 Conception d'un précurseur optimisé pour l'électropolymérisation de surface	25
2.4 Propriétés optique et électrochimique du précurseur en solution	28
2.5 Elaboration et analyse électrochimique des SAMs sur or	29
2.6 Analyse structurale des SAMs	32
2.6.1 Spectroscopie infrarouge	32
2.6.2 Mesures d'angle de contact	33
2.6.3 Détermination de l'épaisseur des monocouches par ellipsométrie	34
2.6.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	35
2.7 Conclusion	38
Chapitre 3 : Dérivés bifonctionnels du 2,2'-bithiophène pour l'élaboration de monocouches fonctionnalisables	39
3.1 Introduction	40
3.2 Synthèse des dérivés bifonctionnels du 2,2'-bithiophène	41
3.3 Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution	44
3.4 Elaboration et caractérisations de monocouches sur or	47
3.5 Conclusion	50
Chapitre 4 : Quaterthiophènes mono- et disubstitués par des alcanethiols : effet du mode de fixation sur les propriétés	51
4.1 Introduction	52
4.2 Synthèse des thiols	52
4.2.1 Oligothiophènes substitués en position(s) β par des chaînes alcanethiol	52
4.2.2 Quaterthiophène disubstitué en positions α par deux chaînes alcanethiol	56
4.3 Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution	56
4.3.1 Spectroscopie UV-visible	56
4.3.2 Comportement électrochimique des quaterthiophènes	56
4.3.3 Sexithiophènes	61
4.4 Monocouches immobilisées sur l'or	62
4.4.1 Elaboration et caractérisation électrochimique	62
4.4.2 Analyse structurale des monocouches	64
4.5 Conclusion	66
Chapitre 5 : Fonctionnalisation de monocouches de quaterthiophènes immobilisés sur or	67
5.1 Introduction	68

5.2	Synthèse des quaterthiophènes fonctionnalisés	68
5.2.1	Synthèse d'un dithiol pour l'élaboration de monocouches fonctionnalisables	69
5.2.2	Fonctionnalisation par des chaînes polyéther	70
5.2.3	Fonctionnalisation par des unités ferrocène	71
5.3	Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution	72
5.4	Etude des propriétés de complexation d'ions métalliques	77
5.4.1	Introduction	77
5.4.2	Complexation des ions Pb^{2+} par des dérivés quaterthiophène en solution	77
5.4.3	Elaboration et propriétés de complexation de monocouches sur or	84
5.5	Post-fonctionnalisation de monocouches	87
5.5.1	Elaboration, caractérisation et post-fonctionnalisation de monocouches	87
5.5.2	Elaboration et caractérisations de monocouches	89
5.6	Conclusion	91
	Conclusion	93
	Annexe Expérimentale	96

Introduction

Introduction

Depuis l'invention du transistor à la fin des années cinquante, la microélectronique constitue l'un des principaux moteurs du développement économique et industriel. L'essor considérable des technologies de l'information et de la communication au cours des dernières décennies repose en grande partie sur la miniaturisation continue des circuits électroniques qui a permis aux technologies de la microélectronique et de l'optoélectronique de gagner progressivement des domaines de plus en plus nombreux de l'activité des sociétés modernes.

Ce processus continu de réduction de la taille des composants et corollairement de l'accroissement de leur densité est illustré par la célèbre loi de Moore qui stipule que la densité des puces électroniques double tous les dix-huit mois.

Jusqu'à présent cette loi empirique a été vérifiée et le processus de réduction de la taille des composants se poursuit selon une approche dite « top-down » basée sur les progrès des procédés de microlithographie.

L'électronique moléculaire envisagée dès la fin des années soixante-dix par Carter constitue la limite ultime du processus de réduction de la taille des composants électroniques puisqu'elle vise à accomplir les fonctions élémentaires de traitement de l'information à l'aide de dispositifs constitués d'une ou de quelques molécules. Cette démarche est dite « bottom-up » car elle consiste à partir de l'élément de base à savoir la molécule, pour construire des dispositifs fonctionnels par assemblage. Si de nombreux exemples de dispositifs simples comme des interrupteurs moléculaires ont été décrits par les chimistes, l'essor réel de l'électronique moléculaire est lié au progrès et à la dissémination des techniques de microscopie à champ proche depuis le début des années 90. En particulier, la microscopie à effet tunnel qui permet à la fois d'observer et d'adresser une molécule unique a permis de franchir de nombreuses étapes importantes comme par exemple la mesure de la conductance de molécules ou de fils moléculaires uniques.

Les composants électroniques et optélectroniques basés sur des molécules conjuguées organiques sont développés selon deux approches. La première s'apparente à l'approche « top-down » de la technologie silicium et consiste à réaliser des dispositifs à partir de matériaux moléculaires ou polymères mis en forme à partir de solutions ou par sublimation sous vide tandis que la seconde approche relève de l'électronique moléculaire proprement dite.

Les monocouches auto-organisées ont été étudiées depuis de nombreuses années. Tout d'abord sous la forme des films de Langmuir-Blodgett produits à l'interface eau-air et plus récemment sous la forme de monocouches dites auto-assemblées ou SAMs déposées sur des surfaces métalliques à l'aide de groupes fonctionnels spécifiques. Ces couches représentent un état particulier de la matière qui peut être vu comme le point de rencontre

des approches top-down et bottom up. En effet elles présentent à la fois une dimension mono-moléculaire dans leur épaisseur tout en relevant de la chimie supra-moléculaire de part leur auto-organisation.

Initialement développées pour modifier les propriétés des surfaces métalliques ou de verre (balance hydrophile-lipophile, anti-adhésion, lubrification), les SAMs ont peu à peu évolué vers des applications plus sophistiquées comme les capteurs et les dispositifs électroniques moléculaires jonctions, interrupteurs, hétéro-jonctions entraînant ainsi une complexification parallèle de la chimie des précurseurs. La quasi-totalité de ces systèmes complexes possède cependant comme caractéristique commune d'être obtenus par fixation verticale d'une molécule par un point d'ancrage fixé à l'une de ses extrémités ce qui permet en travaillant à travers l'épaisseur de la couche de disposer d'une dimension mono-moléculaire.

L'objectif essentiel du travail présenté dans ce manuscrit est de contribuer à franchir une étape supplémentaire dans le domaine de la chimie des monocouches afin de tenter d'étendre leurs possibilités d'utilisation en direction de systèmes bidimensionnels fixés non plus comme précédemment verticalement sur la surface du substrat, mais horizontalement à l'aide de sites de fixation multiples. L'un des buts poursuivis consiste à étendre les possibilités d'utilisation des monocouches vers les capteurs, l'électronique moléculaires et les nano-systèmes électromécaniques (NEMS).

Après un rapide exposé de l'état de la littérature sur les SAMs, le second chapitre sera consacré à la mise au point de précurseurs de SAMs de type bithiophène permettant à la fois la réalisation de monocouches homogènes et leur électropolymérisation au sein des SAMs pour former des systèmes conjugués plus étendus.

Au cours du troisième chapitre, nous développerons différentes approches synthétiques axées sur la mise au point de précurseurs de type bithiophène possédant différents types de groupes de fonctionnalisation protégés et destinés à permettre à la fois la fixation des couches et leur fonctionnalisation après fixation.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'extension de cette approche à de systèmes conjugués plus étendus quater- et sexithiophènes, ainsi qu'à une analyse détaillée des possibilités de fixation de tels systèmes sur surface d'or.

Les résultats acquis précédemment seront mis a profit au cours du dernier chapitre pour l'élaboration de monocouches de quaterthiophènes fonctionnalisés.

Chapitre 1

Généralités sur les monocouches auto-assemblées

1.1 Introduction

La préparation de monocouches organiques a connu un essor considérable ces dernières années. Les premiers travaux dans ce domaine remontent à la fin du 19^{ème} siècle, lorsque Pockels décrit la formation de monocouches organiques à l'interface air/eau.¹ Selon ce principe, Langmuir développa quelques années plus tard des monocouches de molécules amphiphiles à la surface de l'eau.² Le transfert de ces films sur des supports solide réalisé par Blodgett³ dans les années 1930 est à l'origine du développement des films monocouche 2D ou multicouches 3D de Langmuir-Blodgett.⁴

Des techniques plus récentes ont été développées pour préparer des monocouches comme le dépôt par évaporation des molécules sous ultra-vide.^{5,6} Cette voie est d'ailleurs largement utilisée actuellement pour former des films plus épais afin d'élaborer des composants électroniques organiques tels que diodes électroluminescentes,⁷ transistors à effet de champ⁶ et cellules solaires.⁸

Tirant parti des performances de la microscopie à effet tunnel (STM), de nombreux travaux récents montrent que des monocouches auto-organisées peuvent se former spontanément sur des surfaces à l'interface solide/liquide.^{9,10,11} Ces monocouches auto-assemblées résultent de l'effet combiné de la physisorption des molécules sur la surface et des interactions supramoléculaires 2D dans le plan de la surface.

Parallèlement aux monocouches auto-assemblées physisorbées qui mettent en jeu des interactions relativement faibles entre la molécule et le substrat (~ 20 kJ/mol), les monocouches auto-assemblées obtenues par chimisorption de molécules sur le substrat (énergie de liaison de l'ordre de 200 kJ/mol) ont connu un développement considérable depuis une vingtaine d'années. En effet, l'intérêt pour ces monocouches, appelées couramment SAMs (*Self-Assembled Monolayers*), n'a cessé de croître depuis que Nuzzo et Allara ont montré la facilité d'obtention des SAMs d'alkanethiolate sur or par simple immersion du substrat d'or dans une solution diluée de dialkyldisulfure.¹² Alors que la recherche sur les SAMs s'est longtemps focalisée sur des propriétés macroscopiques des

¹ A. Pockels, *Nature*, **1891**, 43, 437; *ibid.*, **1892**, 46, 418; *ibid.*, **1893**, 48, 152; *ibid.*, **1894**, 50, 223.

² a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, 39, 1848. b) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, **1920**, 15, 62.

³ a) K. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 1007. b) K. Blodgett, *Phys. Rev.*, **1937**, 51, 964.

⁴ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**.

⁵ S.R. Forrest, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1793.

⁶ C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99.

⁷ U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1471.

⁸ a) C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183. b) P. Peumans, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 126.

⁹ a) S. de Feyter, A. Gesquière, M.M. Abdel-Mottaleb, P.C.M. Grim, F.C. de Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 520. b) S. Ito, M. Wehmeier, J. Diedrich Brand, C. Kübel, R. Epsch, J.P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 4327.

¹⁰ E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 447.

¹¹ a) N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13682. b) L. Piot, A. Marchenko, J. Wu, K. Müllen, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16245.

¹² R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4481.

surfaces modifiées comme la tension de surface et les propriétés de mouillabilité, des applications nouvelles liées à leurs propriétés optiques, électrochimiques, optoélectroniques, mécaniques ou chimiques se sont développées. Ces monocouches jouent par ailleurs un rôle important dans le domaine des biocapteurs. Différents articles de revues constituent des sources d'informations exhaustives sur la préparation, la structure et les applications des SAMs.^{4,13,14,15}

1.2. Elaboration et structure des SAMs

Les monocouches auto-assemblées sont des assemblages moléculaires ordonnés qui se forment spontanément par adsorption de molécules présentant une affinité spécifique pour un substrat donné. Elles sont généralement préparées par immersion du substrat dans une solution diluée de la molécule dans un solvant. La Fig. 1.1 montre la structure générale d'une SAM d'une molécule constituée d'une fonction d'accroche, d'un espaceur et d'un groupe fonctionnel terminal. Les SAMs présentent des épaisseurs monomoléculaires où toutes les molécules s'auto-assemblent pour adopter une orientation commune et tendre vers une structure cristalline. Le concept d'auto-assemblage peut être défini comme la formation spontanée de structures hiérarchiques complexes à partir de "briques" simples. Le plus souvent, ce sont des interactions de van der Waals entre chaînes alkyles, utilisées comme espaceur, qui favorisent l'auto-organisation.

Compte tenu des différents constituants d'une SAM, nombreux sont les différents types de SAMs décrits dans la littérature. On peut citer par exemple les SAMs résultant de l'adsorption d'alkylsilanes sur des surfaces hydroxylées ou bien d'acides gras sur des surfaces à caractère basique tel que Al_2O_3 .^{13,16} Cependant, les monocouches de composés organosoufrés sur or constituent le système le plus étudié.

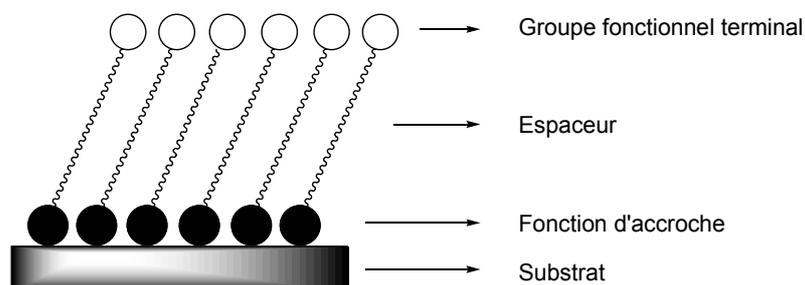


Fig. 1.1. Représentation idéale d'une SAM

¹³ A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 1533.

¹⁴ a) F. Schreiber, *Progress in Surface Science*, **2000**, 65,151. b) F. Schreiber, *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, R881.

¹⁵ J.C. Love, L.A. Estroff, J. K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103.

¹⁶ J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 92.

Avant de présenter nos résultats sur des monocouches d'oligothiophènes, la fin de ce chapitre va être consacrée à une présentation rapide des différents aspects de l'élaboration et des applications des SAMs.

1.2.1 Différents types de substrats

Les composés organosoufrés, notamment les alcanethiols, présentent la propriété de s'adsorber sur des surfaces métalliques telles que l'or,^{12,17} l'argent,^{17f,18} le cuivre,^{17f} le palladium,¹⁹ le platine,²⁰ le mercure²¹ et le fer.²² Les composés organosoufrés sont aussi connus pour s'adsorber sur des semi-conducteurs inorganiques tels que GaAs²³ ou InP.²⁴ Les dérivés organosoufrés s'adsorbent sur des substrats plans ou des nanoparticules : oxyde ferrique²⁵ ou or.^{26,27}

L'or est le substrat le plus utilisé pour la réalisation de SAMs. En effet, il est relativement aisé de préparer des couches minces d'or par évaporation ou par dépôt électrochimique. Les substrats d'or sont communément utilisés pour l'analyse de couches minces de composés organiques par différentes techniques : spectroscopie IR, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), spectroscopie de résonance de plasmons de surface ou ellipsométrie. Enfin, l'or est un métal noble et son absence de toxicité le rend compatible avec les milieux biologiques.

¹⁷ a) G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science*, **1996**, 272, 1145. b) Marc D. Porter, Thomas B. Bright, David L. Allara, Christopher E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3559. c) L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437. d) C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Science*, **1988**, 240, 62. e) H.A. Biebuyck, C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **1994**, 10, 1825. f) P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7152. g) L.H. Dubois, B.R. Zegarski, R.G. Nuzzo, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 678.

¹⁸ a) M.M. Walczak, C. Chung, S.M. Stole, C.A. Widrig, M.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2370. b) P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone, S. Bernasek, G. Scoles, T.A. Ramanarayanan, K.S. Liang, *Langmuir*, **1991**, 7, 2013.

¹⁹ a) J.C. Love, D.B. Wolfe, R. Haasch, M.L. Chabinyc, K.E. Paul, G.M. Whitesides, G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2597. b) A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Micel, E. Delamarche, *Langmuir*, **2002**, 18, 2406.

²⁰ a) Z. Li, S-C. Chang, R.S. Williams, *Langmuir*, **2003**, 19, 6744. b) D.Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, A. Opdahl, L.J. Richter, M.J. Tarlov, L.J. Whitman, *Langmuir*, **2006**, 22, 2578.

²¹ N. Muskal, D. Mandler, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 409, 131.

²² a) M. Stratmann, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 191. b) M. Volmer, M. Stratmann, H. Viefhaus, *Surf. Interface Anal.*, **1990**, 16, 278.

²³ Daniel R. Carcanague, Carolyn B. Knobler, and Francois Diederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1514.

²⁴ Y. Gu, Z. Lin, R. A. Butera, V. S. Smentkowski, and D. H. Waldeck, *Langmuir*, **1995**, 11, 1849.

²⁵ Q. Liu, Z. Xu, *Langmuir*, **1995**, 11, 4617.

²⁶ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.

²⁷ Pour des revues voir: a) R. Shenhar, V.M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 549. b) M-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293. c) L. Pasquato, P. Pengo, P. Scrimin, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3481.

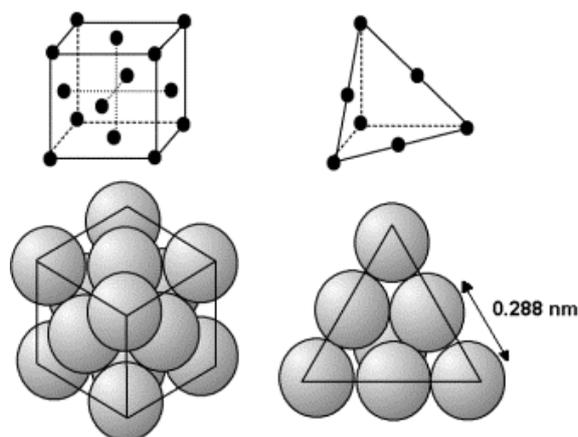


Fig. 1.2. Structure cubique à face centrée et plan (111) de l'or

La nature de la surface d'or joue également un rôle déterminant sur la formation et la structure des SAMs. La surface d'or (111) est la plus couramment étudiée. A partir de la structure cristalline cubique à faces centrées de l'or, le plan (111) repéré par les indices de Miller, coupe le cube selon sa diagonale définissant ainsi la surface Au (111) (Fig. 1.2). Les atomes d'or présentent alors sur ce plan une structure hexagonale compacte. La distance séparant deux atomes d'or est de 0.288 nm et la hauteur d'une marche est de ~ 0.250 nm. Ces surfaces d'or (111) sont généralement obtenues à partir de monocristaux ou par évaporation sur des surfaces planes suivie d'un recuit.

1.2.2 Exemples de fonctions d'accroche sur l'or

Bien que les trialkylphosphines,²⁸ les phosphinines,²⁹ les dérivés cyanés,³⁰ les composés organosélénisés (sélénols^{31,32} et disélénures³³) et même les organosilanes³⁴ présentent une affinité pour l'or, les composés organosoufrés constituent la famille la plus développée pour la fabrication de SAMs sur or (Fig. 1.3).

En dehors des alcanethiols largement développés, des chaînes alkyles peuvent être immobilisées sur une surface d'or en mettant à profit l'affinité de dérivés sulfure,³⁵ disulfure,¹² xanthate³⁶ ou thiocarbamates.³⁷ Le greffage de cycles aromatiques porteurs d'une fonction

²⁸ W.W. Weare, S.M. Reed, M.G. Warner, J.E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12890.

²⁹ A. Moores, F. Goetmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem. Commun.*, **2004**, 2842.

³⁰ S. Frey, A. Shaporenko, M. Zharkinov, P. Harder, D.L. Allara, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7716.

³¹ L.V. Protsailo, W.R. Fawcett, D. Russell, R.L. Meyer, *Langmuir*, **2002**, 18, 9342.

³² a) L. Patrone, S. Palacin, J-P. Bourgouin, J. Lagoute, T. Zambelli, S. Gauthier, *Chem. Phys.*, **2002**, 281, 325. b) S. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninaka, O. Takeuchi, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7746.

³³ K. Kim, S.W. Hans, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 240, 492.

³⁴ a) A. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou, C. Aubert, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9998. b) N. Katsonis, A. Marchenko, S. Taillemite, D. Fichou, G. Chouraqui, C. Aubert, M. Malacria, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 2574.

³⁵ a) B. Troughton, D. Bain, M. Whitesides, G. Nuzzo, L. Allara, D. Porter, *Langmuir* **1988**, 4, 365; b) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 336, 357.

³⁶ A. Ihs, K. Uvdal, B. Liedberg, *Langmuir*, **1993**, 9, 733.

thiol est également possible comme par exemple dans le cas du thiophénol,³⁸ de la mercaptopyridine,^{38b} de la mercaptoaniline³⁹ ou du mercaptoimidazole.⁴⁰

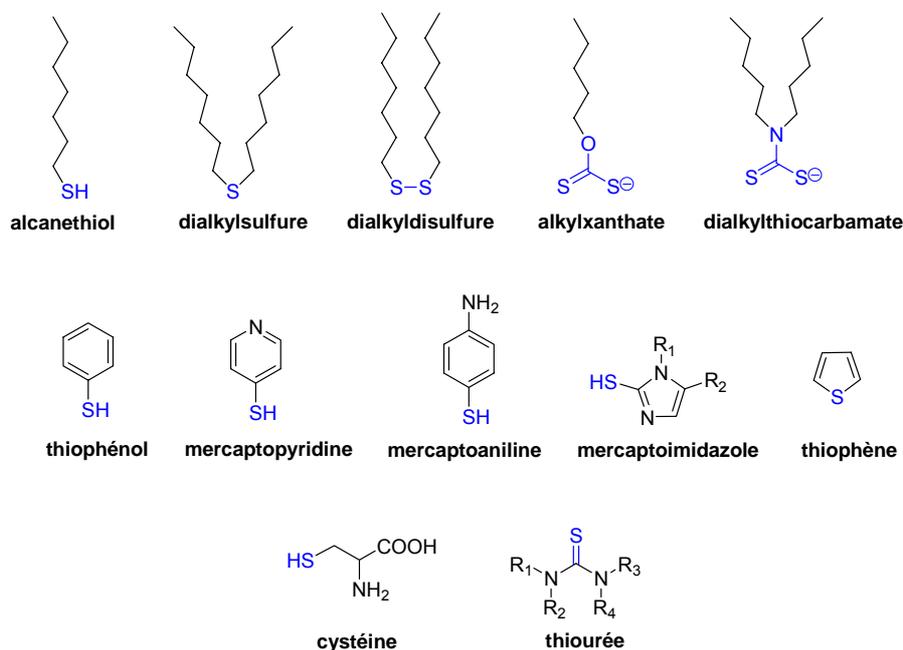


Fig. 1.3. Composés organosoufrés utilisés pour l'élaboration de SAMs sur or

Le cycle thiophénique présente également une affinité pour l'or *via* son atome de soufre comme en témoigne la réalisation de SAMs à partir du monomère ou d'oligomères correspondants.⁴¹ Cependant, lorsque le noyau thiophène est substitué par un groupe thiol, c'est ce dernier qui s'adsorbe en priorité sur l'or.⁴² Des molécules d'intérêt biologique comme la cystéine⁴³ et la thiourée⁴⁴ ont aussi été immobilisées sur des surfaces d'or.

Le mécanisme de formation des SAMs dépend de la fonction d'accroche. Les thiols et les disulfures conduisent à des SAMs similaires^{17e,45} soit par addition oxydante du groupement S-H sur l'or suivie d'une élimination réductrice d'hydrogène dans le premier cas, soit par réaction d'addition oxydante simple de la liaison S-S sur l'or dans le second cas. Le

³⁷ A. Mielczarski, H. Yoon, *Langmuir*, **1991**, 7, 101.

³⁸ a) E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir*, **1993**, 9, 2974; b) A. Bryant, S. Joa, E. Pemberton, *Langmuir*, **1992**, 8, 753.

³⁹ W. Hill, B. Wehling, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9451.

⁴⁰ J. Arduengo, R. Moran, J. Rodriguez-Paradu, D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6153; G. Xue, X.-Y. Huang, J. Dong, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 310, 139; S. Bharathi, V. Yegnaraman, P. Rao, *Langmuir*, **1993**, 9, 1614.

⁴¹ T. Li, Y. Liu, J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1233; b) J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7139.

⁴² Z. Peng, S. Dong, *Langmuir*, **2001**, 17, 4904.

⁴³ M. Cooper, R. Greenough, J. McNeil, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 347, 267; K. Uvdal, P. Bodö, B. Liedberg, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1992**, 149, 162.

⁴⁴ G. Edwards, J. Cunnane, R. Parsons, D. Gani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1041.

⁴⁵ a) D. Bain, A. Biebuyck, M. Whitesides, *Langmuir*, **1989**, 5, 723; b) L. Strong, M. Whitesides, *Langmuir*, **1988**, 4, 546; c) J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, Haiwon Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7411

groupe thiol S-H se lie à la surface d'or par formation d'une liaison thiolate S-Au. Les énergies de liaison de RS-H, H₂ et RS-Au (87, 104, et 40 kcal mol⁻¹, respectivement), indiquent que l'adsorption d'un thiol sur l'or correspond à un processus spontané exothermique (- 5 kcal mol⁻¹).¹³



Les sulfures ne s'adsorbent pas sur l'or de la même manière que les disulfures et les thiols. En effet, des analyses par électrochimie,⁴⁶ XPS,⁴⁷ spectrométrie de perte d'énergie des électrons (HREELS)^{41b} et spectrométrie de masse⁴⁸ indiquent qu'il n'y a pas de clivage de la liaison S-C lors de la formation des SAMs mais que le soufre forme une liaison dative avec l'or.⁴⁹ Cette interaction est plus faible que la liaison thiolate-métal formée entre un thiol ou un disulfure ce qui confère une moindre stabilité aux SAMs dérivées de sulfures.

Les disulfures sont souvent moins solubles que les thiols ce qui peut être un facteur limitant pour la réalisation de SAMs et conduire à la formation de multicouches par précipitation. En revanche, les thiols, doivent être conservés à l'abri de l'oxygène pour éviter la formation de disulfures. Ce problème récurrent de solubilité concerne en fait essentiellement les SAMs à base de systèmes aromatiques ou conjugués. Ainsi, des groupements protecteurs de la fonction thiolate facilement éliminables et de nouveaux systèmes d'accroche ont été développés dans le domaine des SAMs (Fig. 1.4

Fig. 1.4).

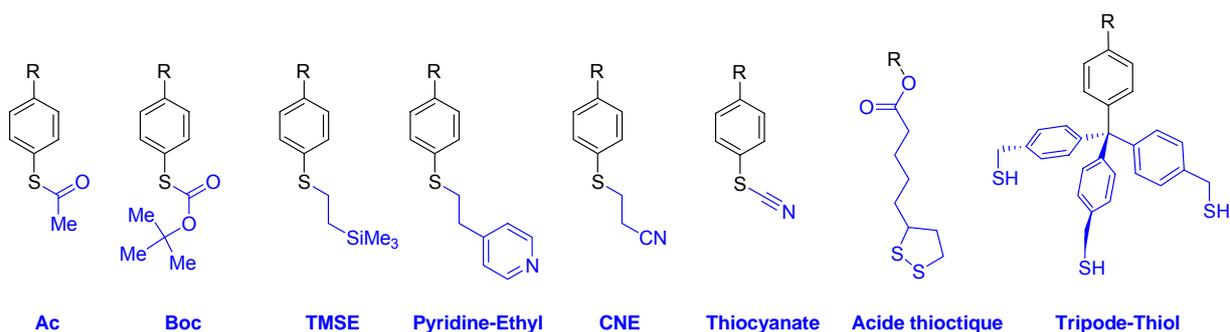


Fig. 1.4. Groupements protecteurs de thiolate et autres groupes d'accroche des SAMs sur or

⁴⁶ a) H. Lee, Z. He, Charles L. Hussey, Daniell L. Mattern, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 4148; b) Montray C. Leavy, Sukanta Bhattacharyya, W. E. Cleland, Jr., Charles L. Hussey, *Langmuir*, **1999**, 15, 6582.

⁴⁷ C. Jung, O. Dannenberger, Yue Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir*, **1998**, 14, 1103.

⁴⁸ Marcel W. J. Beulen, Bart-Hendrik Huisman, Peter A. van der Heijden, Frank C. J. M. van Veggel, Marcel G. Simons, Ed M. E. F. Biemond, Pieter J. de Lange, David N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1996**, 12, 6170.

⁴⁹ H. Takiguchi, K. Sato, T. Ishida, K. Abe, K. Yase, K. Tamada, *Langmuir*, **2000**, 16, 1703.

Les travaux de J.M. Tour⁵⁰ ont montré que le groupement protecteur acétyle (Ac) peut se déprotéger en milieu basique (NH₄OH, Cs₂CO₃) pour former *in situ* un groupe thiolate qui va s'adsorber sur l'or.⁵¹ Le même groupe remarqua plus tard qu'il était préférable de réaliser cette déprotection en milieu acide (H₂SO₄).⁵² L'obtention de la fonction thiol a également été décrite par déprotection d'un thiolate protégé par le groupe Boc en présence d'acide trifluoroacétique, laissant par ailleurs un groupe thioacétate intact.⁵³

Les groupes protecteurs de thiolate comme le 2-(triméthylsilyl)éthyle (TMSE) et le 2-(4-pyridinyl)éthyle ont été envisagés pour la préparation de SAMs *in situ*. Le premier s'élimine en présence d'un excès de Bu₄NF et le second en deux étapes successives de méthylation et addition de base.⁵⁴ Ils sont plus robustes que le groupe acétyle. Des essais de déprotection du groupe TMSE ont montré qu'il était préférable de partir du groupe acétyle pour effectuer la préparation *in situ* de SAMs sur or.⁵⁵ Cependant, des résultats récents ont montré qu'il était possible de greffer efficacement des groupes thiolates issus de l'élimination de TMSE sur des nanoparticules d'or.^{56,57} Des SAMs préparées *in situ* par élimination du groupe 2-cyanoéthyle (CNE) en milieu basique et adsorption du thiolate correspondant sur l'or ont également été décrites en séries benzène⁵⁸ et thiazole⁵⁷ pour la réalisation de diodes moléculaires.

Récemment, le groupe de J.M. Tour utilisé le groupe thiocyanate pour la protection de thiolates⁵⁹ et montré que ce groupe est stable, compatible avec de nombreuses réactions chimiques et surtout qu'il s'adsorbe sur or sans déprotection préalable. Le mécanisme d'adsorption suppose une réduction du groupe thiocyanate à la surface de l'or pour conduire au départ de dicyanure d'or(I).⁶⁰ Une série de complexes de métaux de transition a été immobilisée sur or à partir de cette approche thiocyanate.⁶¹ Ce groupement peut par ailleurs être transformé en thiol par réduction pour préparer des SAMs sur or.⁶²

De part son caractère bifonctionnel, l'acide thioctique est actuellement très utilisé pour immobiliser des architectures plus ou moins complexes sur des surfaces d'or. En effet,

⁵⁰ a) J.M. Tour, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 537. b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791. c) D.K. James, J.M. Tour, *Aldrichimica Acta*, **2006**, 39, 47.

⁵¹ J.M. Tour, L. Jones, D.L. Pearson, J.J.S. Lamba, T.P. Burgin, G.M. Whiesides, D.L. Allara, A.N. Parikh, S.V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9529.

⁵² L. Cai, Y. Yao, J. Yang, D.W. Price, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2905.

⁵³ A.K. Flatt, Y. Yao, F. Maya, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1752.

⁵⁴ C.J. Yu, Y. Chong, J.F. Kayyem, M. Gozin, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2070.

⁵⁵ A.K. Flatt, S.M. Dirk, J.C. Henderson, D.E. Shen, J. Su, M.A. Reed, J.M. Tour, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 8555.

⁵⁶ J-W. Ying, D.R. Sobransingh, G-L. Xu, A.E. Kaifer, T. Ren, *Chem. Commun.*, **2005**, 357.

⁵⁷ P. Jiang, G.M. Morales, W. You, L. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4471.

⁵⁸ G.J. Ashwell, W.D. Tyrrell, B. Urasinska, C. Wang, M.R. Bryce, *Chem. Commun.*, **2006**, 1640.

⁵⁹ J.W. Ciszek, M.P. Stewart, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13172.

⁶⁰ J.W. Ciszek, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5684.

⁶¹ J.W. Ciszek, Z.K. Keane, L. Cheng, M.P. Stewart, L.H. Yu, D. Natelson, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3179.

⁶² W. Huang, G. Masuda, S. Maeda, H. Tanaka, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 607.

sa fonction acide carboxylique permet d'introduire une fonctionnalité par réaction d'estérification avec un alcool adéquat alors que son cycle 1,2-dithiolane constitue une fonction d'accroche sur l'or. Ainsi des structures aussi élaborées que des calixarènes,⁶³ des cyclotrivéatrylènes,⁶⁴ des porphyrines,⁶⁵ des oligo(p-phénylène vinylène),⁶⁶ des peptides,⁶⁷ des hexabenzocoronènes⁶⁸ et des rotaxanes⁶⁹ ont été immobilisées sur des surfaces d'or ou dans certains cas sur des nanoparticules.

Comparées aux molécules ne possédant qu'une seule fonction d'accroche, des molécules possédant plusieurs sites d'ancrage ont été envisagées pour conduire à des SAMs plus stables.⁷⁰ Ainsi, des dérivés du tétraphénylméthane porteurs de trois groupements méthylmercaptans ont été développés et des études ont montré que l'accroche de type trépieds produit effectivement des SAMs plus stables. Ces tripodes ont été synthétisés pour améliorer l'interface entre l'or et les couches organiques d'OLEDs⁷¹ ou pour analyser des photocourants mesurés sur des surfaces d'or modifiées par des dyades oligothiophènes-C₆₀.⁷² Plus récemment cette approche a été poursuivie dans le but de greffer des porphyrines ou des phtalocyanines sur de l'or en vue d'applications pour le stockage de l'information.⁷³

Enfin, on peut également mentionner la préparation de SAMs sur or à partir de dyades oligothiophène-fulleropyrrolidine bien que le rôle de chacun des constituants de ces dyades dans le processus de formation des SAMs n'ait pas été totalement élucidé.⁷⁴

1.2.3 Espaceur et organisation de la monocouche

De nombreuses études ont montré que la longueur et le type d'espaceur choisi avaient une influence importante sur les caractéristiques structurales de la monocouche.^{4,13,17c,75} La structure généralement adoptée par les alcanethiols sur la surface (111) de l'or est une structure hexagonale compacte qui résulte de la fixation des fonctions

⁶³ S. Zhang, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9874.

⁶⁴ S. Zhang, A. Plkar, A. Fragoso, P. Prados, J. de Mendoza, L. Echegoyen, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2063.

⁶⁵ S. Zhang, L. Echegoyen, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 1947.

⁶⁶ J. van Herikhuyzen, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, S.C.J. Meskers, A.P.H.J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 686.

⁶⁷ K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, *Langmuir*, **2005**, 21, 10624.

⁶⁸ M. Duati, C. Grave, N. Tchekoratcheva, J. Wu, K. Müllen, A. Shaporenko, M. Zharnikov, J.K. Kriebel, G.M. Whitesides, M.A. Rampi, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 329.

⁶⁹ Y. Liu, A.H. Flood, P.A. Bonvallet, S.A. Vignon, B.H. Northrop, H-R. Tseng, J.O. Jeppesen, T.J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S.D. Solares, W.A. Goddard, C-M. Ho, J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9745.

⁷⁰ Y-S. Shon, T.R. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8192.

⁷¹ a) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, D. Hirayama, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.*, **2001**, 1830. b) L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, K. Yamashita, D. Hirayama, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2250.

⁷² D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 532.

⁷³ a) L. Wei, K. Padmaja, W.J. Youngblood, A.B. Lysenko, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1461. b) K. Padmaja, W.J. Youngblood, L. Wei, D.F. Bocian, J.S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5479.

⁷⁴ S-G. Liu, C. Martineau, J-M. Raimundo, J. Roncali, L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, **2001**, 913.

⁷⁵ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 737.

thiols dans les creux que forment trois atomes d'or voisins (Fig. 1.5). Par rapport au paramètre de maille ($a = 0.288$ nm) de la structure hexagonale compacte de l'or (111), la distance entre deux sites de fixation est de $a\sqrt{3}$ soit 0.499 nm. Cette nouvelle structure est de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ce qui correspond au paramètre de maille $a\sqrt{3}$ et qui indique que la maille hexagonale a subi une rotation (notée R) de 30° par rapport à la maille hexagonale de l'or. D'autres types de structures ont été décrits dans la littérature en particulier pour les alcanethiols à courte chaîne.^{14b}

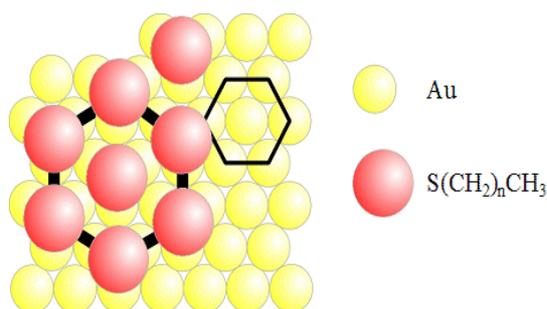


Fig. 1.5. Structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ formée par les alcanethiolates sur une surface d'or (111)

Les alcanethiols, présentent généralement un angle d'inclinaison θ d'environ 30° par rapport à la normale à la surface (Fig. 1.6). Cette valeur peut varier en fonction de la nature du substrat et de la composition chimique de la molécule.

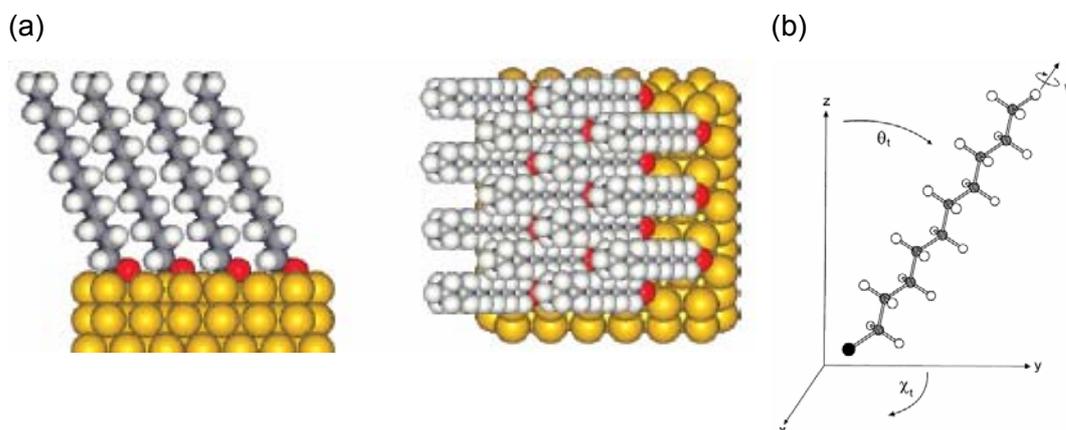


Fig. 1.6. a) Structure d'une SAM de dodécane-thiol sur l'or vue de côté et de dessus⁶⁰ et b) degrés de liberté angulaire d'un alcanethiol dans sa conformation *trans*.

Même après fixation sur la surface *via* la fonction thiol, les chaînes alcanes présentent plusieurs degrés de liberté. C'est essentiellement grâce à l'établissement d'interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques que la monocouche s'organise progressivement. Notons cependant que des interactions de type liaisons H ou dipôle-dipôle peuvent contribuer à la formation des SAMs.^{13,15} Des études cinétiques ont mis

en évidence que le processus d'auto-assemblage se déroule en deux phases distinctes : dans une phase initiale le thiol se lie au substrat d'or, sans ordre ou orientation précise, et dans une deuxième phase, qui représente l'étape lente du mécanisme, les chaînes alkyles de la molécule se réorganisent en établissant des interactions intermoléculaires de van der Waals entre elles, ce qui confèrent ordre et stabilité à la monocouche.⁷⁶ Ces interactions conduisent à stabilisation énergétique de la SAM de l'ordre de 1.0 kcal/mol par motif CH₂ de la chaîne.¹⁵ Comme les forces de van der Waals deviennent de plus en plus importantes lorsque la longueur de la chaîne croît, l'utilisation d'alkanethiol H₃C-(CH₂)_n-SH de taille suffisante (n > 8) améliore l'ordre et la stabilité. Néanmoins, il est fréquent que plusieurs domaines structuraux coexistent au sein d'une même monocouche^{14b,15} et que l'organisation dépende de l'environnement extérieur (solvant).⁷⁷ Enfin la structure dépend aussi du taux de couverture des molécules sur la surface ainsi que de la température comme le montre le diagramme de phase ci-dessous (Fig. 1.7).

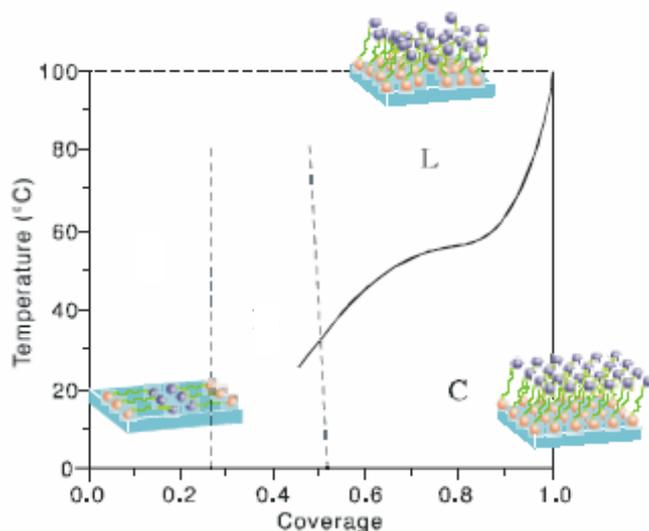


Fig. 1.7. Diagramme de phase du 1-décane-thiol sur l'or (111) en fonction de la température et du taux de recouvrement (L : phase liquide, C : phase cristalline)^{14b}

L'organisation de monocouches de dérivés de systèmes aromatiques peut résulter d'interactions de type $\pi-\pi$ ⁷⁸ ou « face-to-edge » entre noyaux aromatiques.⁶⁰ Comme dans le cas des alkanethiols, à faible taux de couverture les thiols aromatiques ont tendance à s'étendre sur la surface. En revanche, à fort taux de couverture l'angle d'inclinaison des molécules est en général inférieur à 30° voire proche de 0°.^{15,79} Bien que les systèmes conjugués ou aromatiques présentent une plus grande rigidité que des chaînes alcanes, la

⁷⁶ C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-Y. Tao, Whitesides G.M. Ewall, J., R.G.Nuzzo. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 321.

⁷⁷ a) M.R. Anderson, M.N. Evaniak, M. Zhang, *Langmuir*, **1996**, 12, 2327. b) M.J. Capitan, J. Alvarez, J.J. Calvente, R. Andreu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6166.

⁷⁸ R-F. Dou, X-C. Ma, L. Xi, H.L. Yip, K.Y. Wong, W.M. Lau, J-F. Jia, Q-K. Xue, W-S. Yang, H. Ma, A.K-Y. Jen, *Langmuir*, **2006**, 22, 3049.

⁷⁹ T.Y.B. Leung, P.V., Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surf. Sci.*, **2000**, 458, 34.

persistance de désordre rotationnel au sein des systèmes conjugués peut conduire à des SAMs de structures différentes comme le montre une étude récente de SAMs dérivées du 2-naphtalène-thiol.⁸⁰

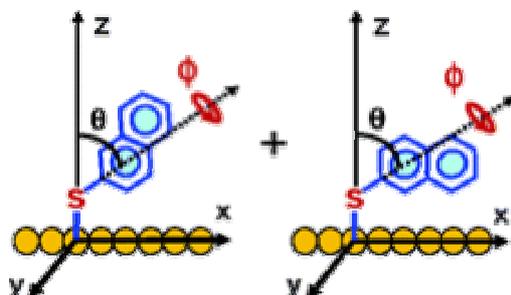


Fig. 1.8. Conformations du 2-naphtalène-thiol sur Au(111)⁸⁰

1.2.4 Applications des SAMs

La possibilité d'insérer des groupes fonctionnels différents à l'intérieur ou sur la partie terminale des monocouches permet de construire une grande variété de surfaces ayant des propriétés mécaniques, chimiques et physiques différentes. Ainsi, la modification de surfaces par des SAMs a rapidement trouvé des applications liées à la protection des métaux contre la corrosion et au contrôle des propriétés de mouillabilité et de friction des surfaces.^{13,14,15} Par la suite, des SAMs plus élaborées ont été développées dans le domaine des capteurs chimiques ou biologiques, de l'électronique plastique et de l'électronique moléculaire.

Capteurs chimiques et biochimiques.

La réalisation de capteurs à partir de SAMs a fait l'objet de plusieurs articles de revue.^{81,82,83} Parmi les différents modes de transduction du processus de reconnaissance,⁸³ la détection électrochimique est particulièrement adaptée à la réalisation de capteurs chimiques. Ainsi, différents types de systèmes électroactifs ont été immobilisés sur des surfaces (Fig. 1.9). Par exemple, l'immobilisation des dérivés **A1** et **B1** du ferrocène sur or conduit à des SAMs dont les propriétés électrochimiques varient respectivement en fonction de la présence de β -cyclodextrine⁸⁴ ou du pH.⁸⁵ Un mélange de paraquat **C1** et d'un thiol aliphatique conduit à une SAM mixte capable de reconnaître l'indole et le catéchol à des concentrations de 10^{-5} mol.L⁻¹ en milieu aqueux.⁸⁶ L'immobilisation d'unités tétrathiafulvalène (TTF) substituées par des macrocycles polyéther conduit à des SAMs présentant des

⁸⁰ P. Jiang, A. Nion, A. Marchenko, L. Piot, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12390.

⁸¹ A. Kumar, N.L. Abbott, E. Kim, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 219.

⁸² L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1957.

⁸³ S. Flink, F.C.J.M. van Veggel, D. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1315.

⁸⁴ H. Ju, D. Leech, *Langmuir*, **1998**, 14, 300.

⁸⁵ M.W.J. Beulen, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, *Chem. Commun.*, **1999**, 503.

⁸⁶ M.T. Rojas, A.E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5883.

propriétés de reconnaissance cationique.^{87,88} La détection électrochimique de Cu^{2+} a été réalisée par greffage de sulfure de bis(éthylacétoacétate) **E1** sur or.⁸⁹

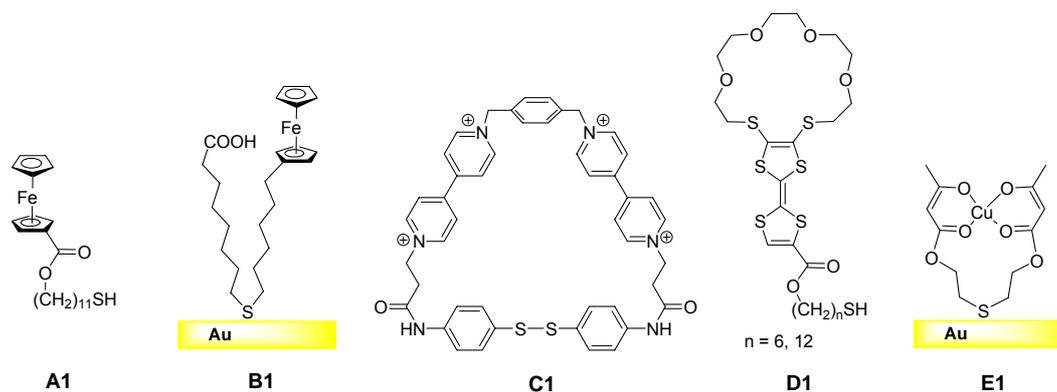


Fig. 1.9. Exemples de capteurs chimiques à base de SAMs

L'analyse par voltampérométrie cyclique de SAMs dérivées de la porphyrine **F1** a mis en évidence son affinité pour des molécules biologiques telles que l'apomyoglobine.⁹⁰ Le groupe de M. Leclerc a décrit la préparation d'une monocouche de polythiophène substitué par des motifs biotine sur une surface d'ITO préalablement traitée par un dérivé aminosilane **G1**. Cette monocouche présente une extrême sensibilité du signal électrochimique du polythiophène à la présence d'avidine en milieu aqueux jusqu'à des quantités très faibles de l'ordre de la femtomole.⁹¹

Des biocapteurs basés sur le principe d'assemblage de brins d'ADN cibles sur un oligodéoxynucléotide (ODN) complémentaire immobilisé sur une surface ont été développés. L'appariement des brins complémentaires est suivi à partir de la réponse électrochimique d'une sonde rédox greffée sur un ODN qui participe également à la complexation de l'ADN cible (Fig. 1.10).⁹² Le processus d'auto-assemblage peut aussi être suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette approche nécessite une amplification du signal par auto-assemblage supplémentaire avec un oligonucléotide substitué par un motif biotine pouvant à son tour former un complexe avec l'avidine.⁹³

⁸⁷ A.J. Moore, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, M.C. Petty, A.P. Monkman, C. Morenco, J. Yarwood, M.J. Joyce, S.N. Port, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 395.

⁸⁸ a) G. Trippé, M. Oçafraïn, M. Besbes, V. Monroche, J. Lyskawa, F. Le Derf, M. Sallé, J. Becher, B. Colonna, L. Echegoyen, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1320. b) J. Lyskawa, M. Oçafraïn, G. trippé, F. Le Derf, M. Sallé, P. Viel, S. Palacin, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4419.

⁸⁹ I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer, J. Sagiv, *Nature*, **1988**, 332, 426.

⁹⁰ L.H. Guo, G. McLendon, H. Razafitrino, Y. Gao, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 369.

⁹¹ a) K. Faïd, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5274. b) L. Kumpumbu-Kalembe, M. Leclerc, *Chem. Commun.*, **2000**, 1847.

⁹² T. Ihara, M. Nakayama, M. Murata, K. Nakano, M. Maeda, *Chem. Commun.*, **1997**, 1609.

⁹³ A. Bardea, F. Patosky, A. Dagan, I. Wilner, *Chem. Commun.*, **1999**, 21.

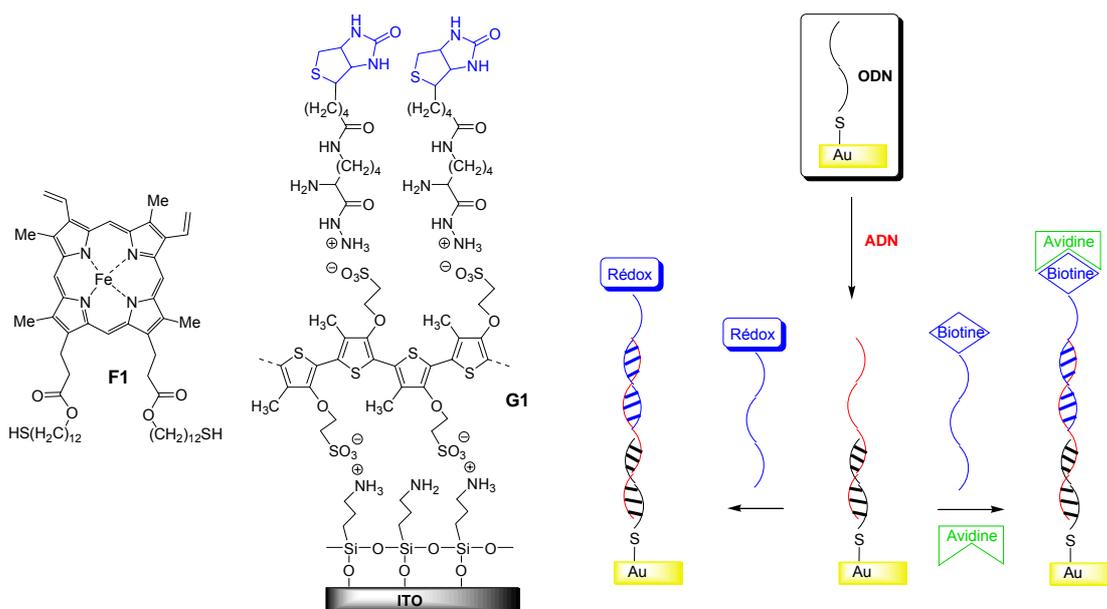
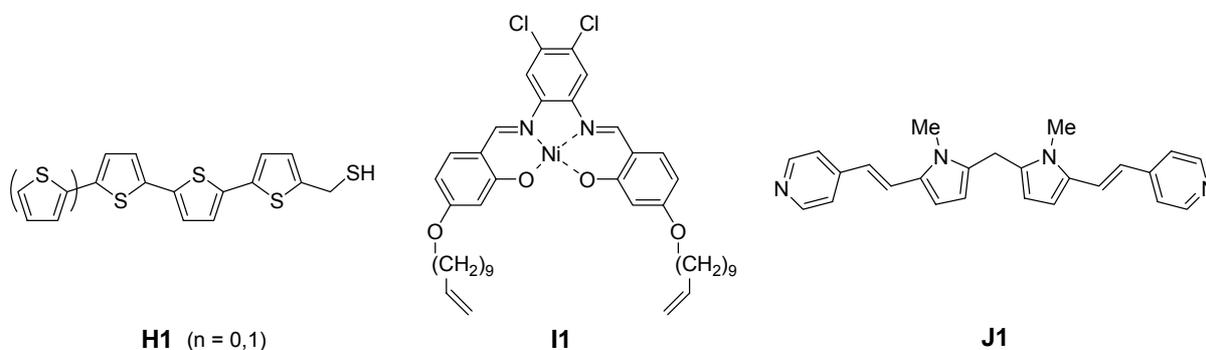


Fig. 1.10. Exemples de capteurs biochimiques à base de SAMs

SAMs et (opto)électronique organique

Les propriétés d'absorption et d'émission de SAMs d'alkanethiols⁹⁴ ou de mercaptométhyl ter- ou quaterthiophène **H1** ont été analysées.⁹⁵ Les propriétés optiques non linéaire de SAMs de molécules conjuguées comme les mercaptométhyl oligothiophènes **H1**,⁹⁶ les complexes de nickel(II) **I1**⁹⁷ et les pyrrole-pyridine **J1**⁹⁸ ont été étudiées.



L'utilisation de SAMs dans le but d'améliorer l'interface entre un matériau actif et un métal ou un matériau inorganique a été développée par différents groupes. Ainsi, dans le cas des OFETs, une SAM d'octadécyltrichlorosilane (OTS) ou d'hexaméthylidisilazane (HMDS)

⁹⁴ O. Neuman, R. Naaman, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 5163.

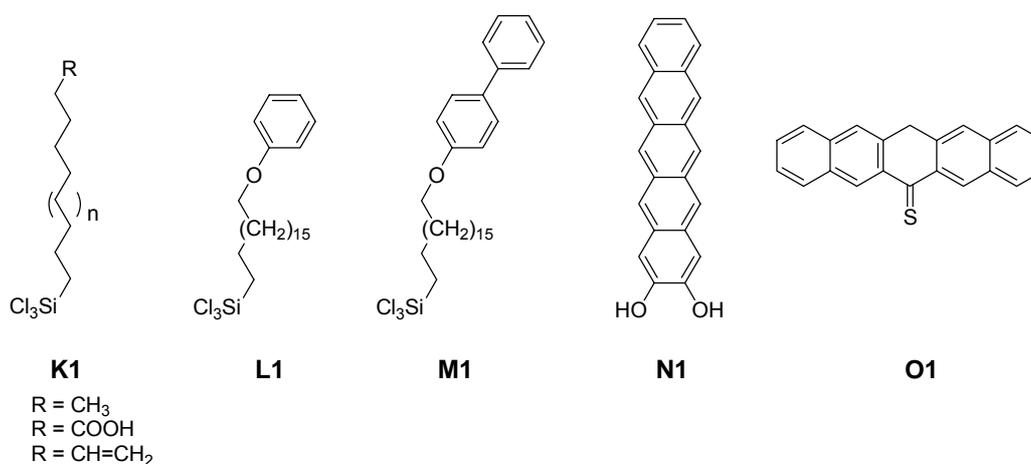
⁹⁵ E. Mishina, T. Tamura, H. Sakaguchi, L. Kulyuk, S. Nakabayashi, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 9763.

⁹⁶ E. Mishina, Y. Myakita, Q-K. Yu, S. Nakabayashi, H. Sakaguchi, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 4016.

⁹⁷ S. Di Bella, G.G. Condorelli, A. Motta, A. Ustione, A. Cricenti, *Langmuir*, **2006**, 22, 7952.

⁹⁸ A. Fchetti, L. Beverina, M.E. van der Boom, P. Dutta, G. Evmenko, A.D. Shukla, C.E. Stern, G.A. Pagani, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2142.

permet d'améliorer les propriétés de l'interface avec le SiO₂ utilisé comme diélectrique.^{99,100} Le groupe de D. Vuillaume a utilisé des SAMs d'alkyltrichlorosilanes **K1** terminés par différents groupes comme diélectrique dans OFETs. En utilisant le α -sexithiophène comme semi-conducteur, ces auteurs ont montré que la présence de ces SAMs conduit à des OFETs présentant un faible un courant de fuite et une tension de fonctionnement réduite.¹⁰¹ Cette approche a été étendue à d'autres composés tels que **L1**¹⁰² et **M1**.¹⁰³ Dans ce dernier cas, le groupe fonctionnel terminal de la SAM a été envisagé pour jouer le rôle du matériau actif. Une autre approche consistant à greffer directement des molécules conjuguées sur l'isolant de grille a également développée notamment dans le cas de **N1**¹⁰⁴ et **O1**.¹⁰⁵



Otsubo⁷¹ et Marks¹⁰⁶ ont montré que l'introduction de SAMs à l'interface entre l'anode et la couche du transporteur de trou, permettait d'améliorer l'injection des trous dans les OLEDs. Dans le premier cas, les SAMs sont obtenues par immobilisation d'une molécule de type « trépied » **P1** sur or.⁷¹ Dans le second cas, des structures de type triphénylamine substituées par une ou plusieurs chaînes alcanetrichlorosilane forment une monocouche sur ITO.¹⁰⁶

De nombreux travaux ont porté sur l'analyse des processus photoinduits dans des monocouches comportant des groupes donneurs ou accepteurs d'électrons tels que porphyrine, TTF, ferrocène, fullerène C₆₀ ou systèmes conjugués dérivés de cycles

⁹⁹ P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 2256.

¹⁰⁰ I. Yagi, K. Tsukagoshi, W. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 103502.

¹⁰¹ a) J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 1941. b) J. Collet, D. Vuillaume, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 2681.

¹⁰² M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schutz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stelacci, *Nature*, **2004**, 431, 963.

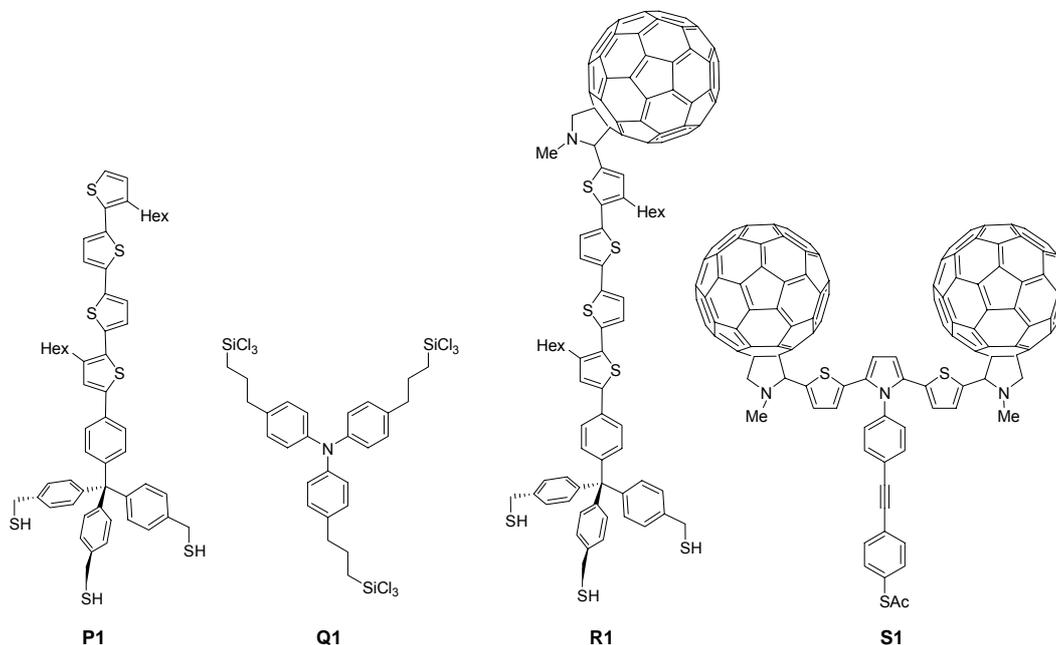
¹⁰³ M. Rittner, M.S. Martin-Gonzalez, A. Flores, H. Sweizer, F. Effenberger, M.H. Pilkuhn, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 54312.

¹⁰⁴ G.S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M.L. Steigerwald, C.R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15048.

¹⁰⁵ G.S. Tulevski, Q. Miao, A. Afzali, T.O. Graham, C.R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1788.

¹⁰⁶ Q. Huang, J. Li, G.A. Evmenenko, P. Dutta, T.J. Marks, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2431.

hétéroaromatiques.^{72,107,108,109} En particulier les propriétés de conversion photovoltaïque de SAMs comportant le fullerène C₆₀ associé à des systèmes conjugués dérivés du thiophène R1,^{72,107a} S1^{107c} ont été étudiées par différents groupes.



Electronique moléculaire.

Depuis les premiers travaux d'Aviram et Ratner sur le concept de diode moléculaire,¹¹⁰ de nombreuses molécules ont été synthétisées et étudiées en tant que fils,^{111,112,113,114,115} diodes,^{58,116,117,118,119,120} transistors¹²¹ et interrupteurs.^{122,123} En particulier, la

¹⁰⁷ a) D. Hirayama, T. Yamashiro, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, H. Norieda, H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **2000**, 570. b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2565. c) K-S. Kim, M-S. Kang, H. Ma, A.K-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5058. d) C-H. Huang, N.D. McClenaghan, A. Kuhn, G. Bravic, D.M. Bassani, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 2050.

¹⁰⁸ a) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 100. b) T. Konishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 4881. c) M. Isosomppi, N.V. Tkachenko, A. Efimov, K. Kaunisto, K. Hosomizu, H. Imahori, H. Lemmetyinen, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4546. d) Y-J. Cho, T.K. Ahn, H. Song, K.S. Kim, C.Y. Lee, W.S. Seo, K. Lee, S.K. Kim, D. Kim, J.T. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2380.

¹⁰⁹ S. Saha, E. Johansson, A.H. Flood, H-R. Tseng, J.I. Zink, J.F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 6846.

¹¹⁰ A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.

¹¹¹ C. Joachim, J.K. Gimzewski, *Europhysics Lett.*, **1995**, 30, 409.

¹¹² M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Science*, **1997**, 278, 252.

¹¹³ C. Kergueris, J-P. Bourgouin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, J. Joachim, *Phys. Rev. B.*, **1999**, 59, 12505.

¹¹⁴ J. Park, C. Ralph, *Nature*, **2002**, 417, 722; W. Liang, H. Park, *Nature*, **2002**, 417, 725.

¹¹⁵ J-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 386.

¹¹⁶ M. Metzger, *Acc. Chem. Rev.*, **1999**, 32, 950.

¹¹⁷ R.M. Metzger, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3803.

¹¹⁸ M.L. Chabiny, X. Chen, R.E. Holmlin, H. Jacobs, H. Skulason, C.D. Frisbie, V. Mujica, M.A. Ratner, M.A. Rampi, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11730.

¹¹⁹ G.J. Ashwell, W.D. Tyrrell, A.J. Whittam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7102.

¹²⁰ a) D. Vuillaume, C. Boudas, J. Collet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B.*, **1998**, 58, 16491. b) S. Lenfant, C. Kreminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 741. c) S. Lenfant, D. Guérin, F. Tran Van,

caractérisation de la conductance d'une molécule unique représente une étape essentielle pour le développement de l'électronique moléculaire.

Ce problème a été abordé de différentes manières,^{15,124,125,126} parmi lesquelles les SAMs occupent une place particulière. En effet, l'organisation quasi-verticale de molécules conjuguées sur une surface d'or permet après réalisation d'un second contact de travailler sur une couche d'épaisseur monomoléculaire. L'accès à une molécule unique pouvant être ensuite approché par dilution suffisante des molécules conjuguées au sein d'une couche d'alkanethiols. Le contact sur la surface externe de la SAM peut être réalisé de différentes manières :¹²⁶ évaporation d'un métal,¹²⁷ transfert à l'aide d'un tampon,¹²⁸ ou goutte de mercure.^{68,125c,129} La pointe d'un microscope STM ou AFM peut également jouer ce rôle.^{130,131} Le greffage de nanoparticules métalliques sur la surface externe des SAMs a été proposé pour améliorer le contact avec la pointe STM.¹³²

Quelques exemples de systèmes conjugués immobilisés sur or et dont les propriétés de transport ont été analysées.^{50b,50c,51,133} sont représentés sur la Fig. 1. 11. La structure de ces molécules va de systèmes très simples comme le 1,4-benzènedithiol,¹¹¹ le 4,4'-biphényldithiol¹³⁴ jusqu'à des structures plus élaborées comme les systèmes polyaromatiques ou les carotènes.^{32,57,58,62,68,131,133,135,136,137} Excepté le composé **A'1** qui

C. Chevrot, S. Palacin, J-P. Bourgoïn, O. Bouloussa, F. Rondélez, D. Vuillaume, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 13947.

¹²¹ C. Joachim, J.K. Gimzewski, *Proc. IEEE*, **1999**, 86, 184.

¹²² F. Moresco, G. Meyer, K.H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 672.

¹²³ a) C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradsky, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, J.R. Heath, *Science*, **1999**, 285, 391. b) C.P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Science*, **2000**, 289, 1172. c) E.W. Wong, C.P. Collier, M. Behloradsky, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5831.

¹²⁴ A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1881.

¹²⁵ a) A. Nitzan, M.A. Ratner, *Science*, **2003**, 300, 1384. b) M.A. Reed, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 286. c) M.A. Rampi, G.M. Whitesides, *Chem. Phys.*, **2002**, 281, 373. d) T. Lee, W. Wang, J.F. Klemic, J.J. Zhang, J. Su, A.M. Reed, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8742.

¹²⁶ D.K. James, J.M. Tour, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4423.

¹²⁷ L.T. Cai, H. Skulason, J.G. Kushmerick, S.K. Pollack, J. Naciri, R. Shashidhar, D.L. Allara, T.E. Mallouk, T.S. Mayer, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2827.

¹²⁸ A. Vilan, D. Cahen, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 795.

¹²⁹ A. Salomon, R. Arad-Yellin, A. Shanzler, A. Karton, D.J. Cahen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11648.

¹³⁰ T.D. Dunbar, M.T. Cygan, L.A. Bumm, G.S. McCarty, T.P. Burgin, W.A. Reinerth, L. II Jones, J.J. Jackiw, J.M. Tour, P.S. Weiss, D. L. Allara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4880.

¹³¹ L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, T.P. Burgin, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science*, **1996**, 271, 1705.

¹³² a) R.S. Ingram, M.J. Hostetler, R.W. Murray, T.G. Schaaff, J. Khoury, R.L. Whetten, T.P. Bigioni, D.K. Guthrie, P.N. First, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9279. b) S. Chen, R.W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9996. c) T.P. Bigioni, T.G. Schaaff, R.B. Wyrwas, L.E. Harrell, R.L. Whetten, P.N. First, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 3772.

¹³³ K. Moth-Poulsen, L. Patrone, N. Stühr-Hansen, J.B. Christensen, J-P. Bourgoïn, T. Bjørnholm, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 783.

¹³⁴ R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin, R. Reifenberger, *Science*, **1996**, 272, 1323.

¹³⁵ Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, J.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Price jr., A.M. Rawlett, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science*, **2001**, 292, 2303.

¹³⁶ a) H.D. Sikes, J.F. Smalley, S.P. Dudek, A.R. Cook, M.D. Newton, C.E.D. Chidsey, S.W. Feldberg, *Science*, **2001**, 291, 1519. b) J.G. Kushmerick, D.B. Holdt, S.K. Pollack, M.A. Ratner, J.C. Yang, T.L. Schull, J. Naciri, M.H. Moore, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10654.

présente un effet rectifiant,⁵⁷ tous les autres composés montrent des caractéristiques *I-V* quasi-linéaires.

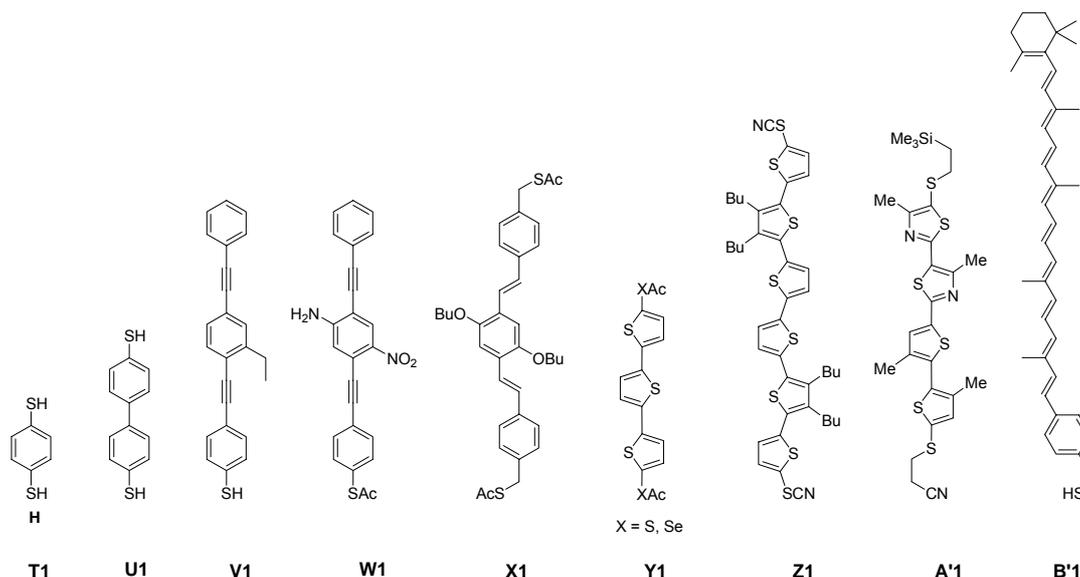
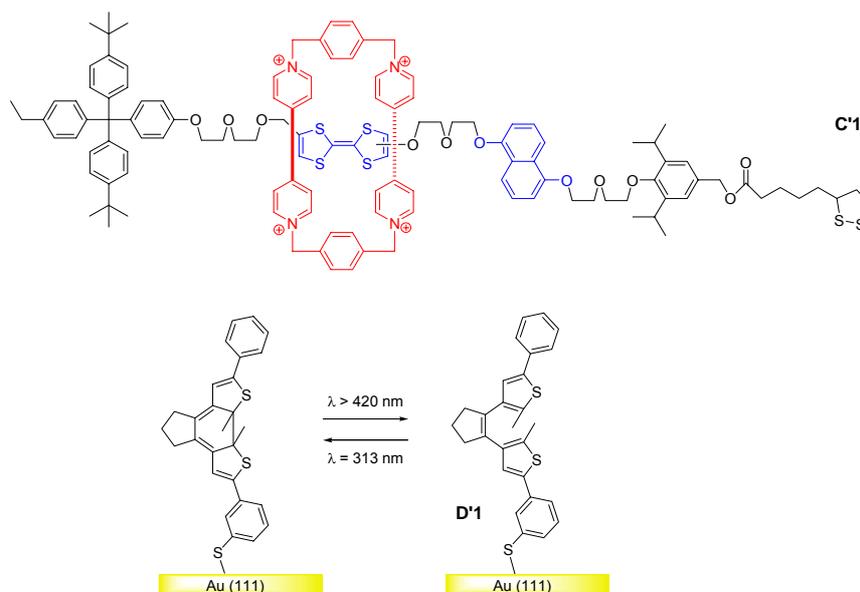


Fig. 1. 11. Exemples de composés utilisés pour la réalisation de jonctions moléculaires sur or. **T1**,¹¹¹ **U1**,¹³⁴ **V1**,¹³¹ **W1**,¹³⁵ **X1**,^{136b} **Y1**,³² **Z1**,⁶² **A'1**,⁵⁷ **B'1**¹³⁷

Donhauser *et al.* ont montré que la conductance de la molécule **W1** immobilisée sur or varie entre deux états en fonction de sa conformation.¹³⁵ En modifiant la conformation d'une porphyrine à l'aide d'une pointe STM,¹²² Joachim *et al.* ont observé que la molécule pouvait passer d'un état conducteur à un état isolant.¹²² Des rotaxanes immobilisés sur or et comportant des unités TTF et bis-viologène macrocyclique ont été proposés par Stoddart et Heath comme interrupteur moléculaire.^{69,123,138}



¹³⁷ G. Leatherman, E.N. Durantini, D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Rez, Y.Z. Liu, S.M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4006.

¹³⁸ H-R. Tseng, D. Wu, N.X. Fang, X. Zhang, J.F. Stoddart, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 111.

Le groupe de Feringa a décrit un autre exemple d'interrupteur moléculaire photo-commandé basé sur un diaryléthène **D'1** greffé sur or.¹³⁹ Enfin, récemment le groupe de Willner a montré que le stockage d'information par voie électrochimique et photochimique était réalisable sur une monocouche d'un dérivé diaryléthène électroactif et photoisomérisable.¹⁴⁰

¹³⁹ N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S.J. van der Molen, B.J. van Wees, B.L. Feringa, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1397.

¹⁴⁰ R. Baron, A. Onopriyenko, E. Katz, O. Lioubashevski, I. Willner, S. Wang, H. Tian, *Chem. Commun.*, **2006**, 2147.

Chapitre 2

**Elaboration et électropolymérisation de monocouches d'un bithiophène
comportant le motif EDOT**

2.1 Introduction

Comme le montrent les différents exemples présentés ci-dessus, la quasi-totalité des SAMs comportant des systèmes conjugués développés en vue d'applications dans le domaine des capteurs ou de l'électronique moléculaire repose sur le principe classique de la fixation d'un système conjugué verticalement sur la surface. Si une telle orientation répond à une démarche logique dans le cas par exemple de l'étude des processus de transport à travers une molécule unique, ce type d'orientation n'est pas le seul possible et on peut penser que l'extension de l'utilisation de monocouches à des applications comme les hétérojonctions moléculaires pour la conversion photovoltaïque ou les nano-systèmes dynamiques comme par exemple les NEMS (NanoElectroMechanical Systems) pourrait tirer avantage d'une fixation horizontale de molécules conjuguées sur des surfaces.

La synthèse de polymères conducteurs fonctionnalisés par électropolymérisation de monomères conjugués en solution constitue une méthode efficace de fonctionnalisation des surfaces conductrices. Sur cette base, l'électropolymérisation de précurseurs préalablement immobilisés sur une surface sous forme de SAMs peut constituer une voie intéressante pour créer des structures organiques conductrices mono ou bi-dimensionnelles sur une surface métallique.¹⁴¹

Cette démarche représente une alternative possible à l'immobilisation horizontale de systèmes conjugués étendus qui sera développée aux quatrième et cinquième chapitres.

2.2. Etat de la littérature

L'électropolymérisation d'une SAM a été revendiquée pour la première fois en 1994 par Willicut et McCarley dans le cas de couches de ω -(*N*-pyrrolyl)-alcanethiol **A2** ($n = 3, 5, 6, 7, 10$) immobilisées sur or (Schéma 2. 1).¹⁴² Cependant, les voltampérogrammes publiés ne permettent pas de conclure sans ambiguïté à la réalité du processus d'électropolymérisation. Les auteurs signalent d'ailleurs que le processus dépend fortement des conditions expérimentales et n'est observé que dans le carbonate de propylène^{142,143} alors qu'il est inexistant dans l'acétonitrile.¹⁴⁴

Ce problème a été repris quelques années plus tard par plusieurs groupes qui, sur la base d'études très détaillées de la structure et du comportement de SAMs dérivées du 1-(2-thioéthyl)pyrrole **A2**, ont conclu à l'absence de processus d'électropolymérisation.^{145, 146}

¹⁴¹ A. Berlin, G. Zotti, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 301.

¹⁴² R.J. Willicut, R.L. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10823.

¹⁴³ R.L. McCarley, R.J. Willicut, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9296.

¹⁴⁴ R.J. Willicut, R.L. McCarley, *Langmuir*, **1995**, 11, 296.

¹⁴⁵ a) E. Smela, H. Kariis, Z. Yang, M. Mecklenburg, B. Liedberg, *Langmuir*, **1998**, 14, 2984. b) H. Kariis, E. Smela, K. Uvdal, M. Wirde, U. Gelius, B. Liedberg, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6529.

¹⁴⁶ C-G. Wu, S-C. Chiang, C-H. Wu, *Langmuir*, **2002**, 18, 7473.

De plus, si les travaux de Collard *et al.* ont montré que la modification d'électrodes d'or par des SAMs dérivées de 3-(alcanethiol) pyrrole **B2** améliore les propriétés d'adhésion du poly(3-éthylpyrrole) obtenu par électropolymérisation de 3-éthylpyrrole en solution, l'électropolymérisation des motifs pyrrole des SAMs n'a pas été observée.¹⁴⁷ Le même comportement a été signalé pour des SAMs préparées à partir du disulfure de bis(ω -(*N*-pyrrolyl)-*n*-undecyl) **C2**.¹⁴⁸

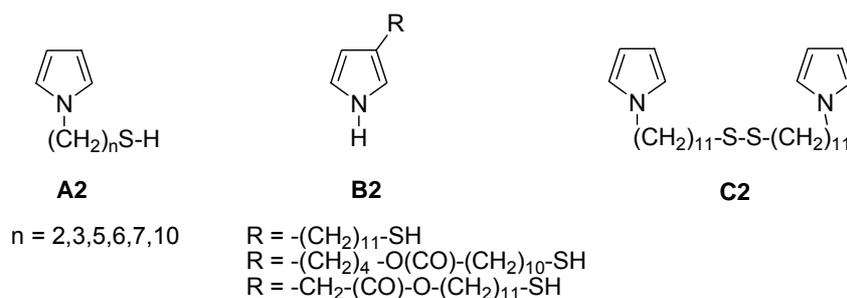


Schéma 2. 1

En série thiophène, le comportement électrochimique de SAMs sur l'or des terthiophènes **D2** ($n = 11$) et **E2** a été analysé par Liedberg *et al.* (Schéma 2. 2).¹⁴⁹ Dans le cas de la molécule **D2** ($n = 6$) immobilisée sur de l'or ou du platine, Michalitsch *et al.* ont montré que les terthiophènes adoptaient une orientation verticale par rapport à la surface, en accord avec les travaux de Liedberg. L'étude du comportement électrochimique de ces monocouches a conduit les auteurs à proposer la dimérisation électrochimique entre les positions β de deux terthiophènes voisins pour conduire à une entité plus conjuguée.¹⁵⁰ Cependant, l'électropolymérisation intra-monocouche par couplage β,β n'a pas été observé dans le cas du bithiophène **F2** et du terthiophène **G2** immobilisés sur ITO, probablement en raison du manque de compacité des monocouches.^{141,151}

Afin de favoriser une polymérisation « horizontale » par couplage α,α' Zotti *et al.* ont utilisé les composés **H2** et **I2** possédant un chaîne alcane latérale terminée par un acide carboxylique permettant l'accroche sur ITO.¹⁵¹ Les résultats suggèrent un couplage électrochimique limité à la formation de sexithiophènes. Inaoka *et al.* ont montré qu'il était possible d'électropolymériser des couches de bi- et terthiophènes **J2** et **K2**, substitués par des chaînes chloroalkylsilanes, sur verre, or ou platine hydroxylés.¹⁵² Un résultat analogue a

¹⁴⁷ C.N. Sayre D.M. Collard, *Langmuir*, **1995**, 11, 302.

¹⁴⁸ D.B. Wurm, S.T. Brittain, Y-T. Kim, *Langmuir*, **1996**, 12, 3756.

¹⁴⁹ B. Liedberg, Z. Yang, I. Engquist, M. Wirde, U. Gelius, G. Götz, P. Bäuerle, R-M. Rummel, C. Ziegler, W. Göpel, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5951.

¹⁵⁰ R. Michalitsch, A. El Kassmi, A. Yassar, P. Lang, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 457, 129.

¹⁵¹ A. Berlin, G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13453.

¹⁵² S. Inaoka, D.M. Collard, *Langmuir*, **1999**, 15, 3752.

été décrit avec les alcanethiols thiophéniques **L2** et **M2**.¹⁵³ Le 3-mercapto-2,2'-bithiophène **N2** immobilisé sur or a également été électropolymérisé.¹⁵⁴ Enfin, dans le but de protéger le fer ou l'acier de la corrosion, des SAMs du bithiophène **O2** porteur d'une chaîne alcane terminée par un acide phosphonique ont récemment été électropolymérisés.¹⁵⁵

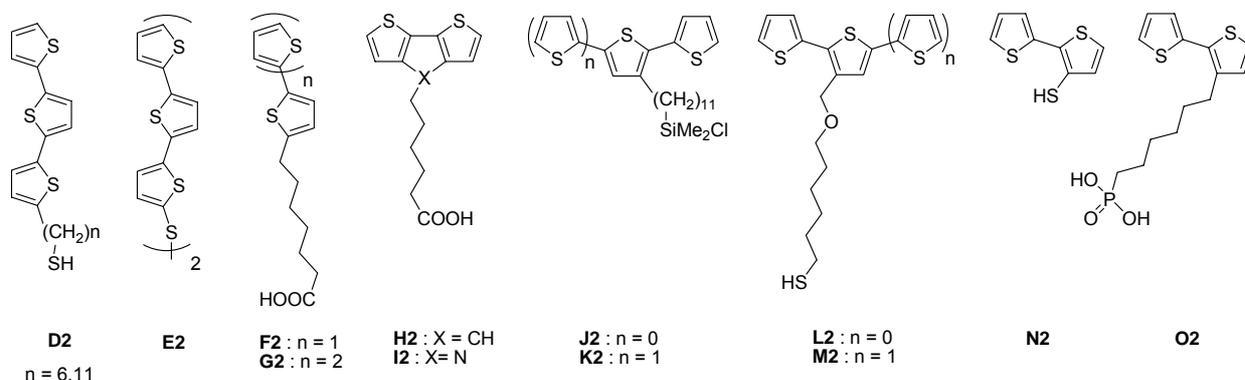


Schéma 2. 2

2.3 Conception d'un précurseur optimisé pour l'électropolymérisation de surface

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a pris une place importante dans le développement récent des polymères conjugués.¹⁵⁶ Parallèlement aux nombreux travaux portant sur les polymères apparentés au PEDOT,¹⁵⁷ les résultats obtenus au Laboratoire ont montré que les précurseurs basés sur l'association de l'EDOT à une unité thiophénique substituée permettent de réaliser l'électrosynthèse de nombreux polymères conducteurs fonctionnalisés grâce aux effets combinés de l'augmentation de la réactivité et de la diminution du potentiel d'électropolymérisation.

Ainsi, le précurseur optimisé **4** présente un groupe thiolate protégé en position β qui permet d'effectuer une fonctionnalisation dans des conditions douces tout en conduisant à une réduction supplémentaire du potentiel d'oxydation. Des polythiophènes fonctionnalisés d'accès réputé difficile, comportant par exemple des ligands bipyridine et des complexes métalliques¹⁵⁸ ou encore le fullène C_{60} ¹⁵⁹ ont ainsi pu être synthétisés.

L'analyse de la littérature sur l'électropolymérisation de précurseurs de polymères conjugués immobilisés sous forme de monocouches montre que l'un des principaux obstacles à une électropolymérisation efficace réside dans la valeur trop élevée du potentiel

¹⁵³ R. Michalitsch, C. Nogues, A. Najari, A. El Kassmi, A. Yassar, P. Lang, F. Garnier, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 5.

¹⁵⁴ S.-C. Ng, P. Miao, Z. Chen, H.S.O. Chan, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 782.

¹⁵⁵ U. Harm, R. Bürgler, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Macromol. Symp.*, **2002**, 187, 65.

¹⁵⁶ a) L.B. Groenendaal, J. Friedrich, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 481. b) S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2077.

¹⁵⁷ J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1589.

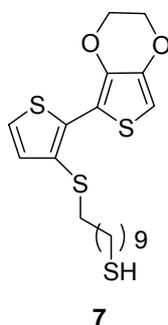
¹⁵⁸ B. Jousseme, P. Blanchard, M. Oçafraïn, M. Allain, E. Levillain, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 421.

¹⁵⁹ B. Jousseme, P. Blanchard, E. Levillain, R. de Bettignies, J. Roncali, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3020.

de polymérisation des précurseurs qui conduit à une compétition entre les processus d'électrodéposition du polymère et d'électrodissolution de l'or qui apparaît vers 1.20 V /SCE.

Dans ce contexte, et sur la base des acquis de notre équipe en matière de conception de précurseurs optimisés pour l'électropolymérisation, nous avons entrepris de synthétiser le précurseur (**7**) muni d'une chaîne alcanethiol afin d'élaborer des SAMs dont la structure et l'aptitude à l'électropolymerisation ont été analysées.

Les monocouches ont été caractérisées par spectroscopie IR, ellipsométrie, mesures d'angle de contact et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces mesures ont été réalisées par S. Lenfant dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de D. Vuillaume à l'IEMN.



Le composé **7** a été préparé à partir du 2-[2-(3,4-éthylènedioxy)thiényl]-3-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène **4** (Schéma 2. 3).^{158,159} L'action du *n*-butyllithium sur le 3-bromothiophène conduit à un échange métal-halogène pour donner l'intermédiaire lithié. Après addition de soufre sur ce dernier, le thiolate formé réagit avec le 3-bromopropionitrile pour former le composé **1**.¹⁶⁰ La bromation régiosélective en position 2 du thiophène par le *N*-bromosuccinimide¹⁶¹ conduit au composé **2**. Le dérivé stannique **3**, obtenu par addition de chlorure de tributylétain sur le lithien de l'EDOT, réagit avec **2** selon un couplage de Stille¹⁶² en présence de Pd(PPh₃)₄ pour donner le composé **4**. Toutes ces réactions se font avec des rendements supérieurs à 70%.

¹⁶⁰ P. Blanchard, B. Jousselme, P. Frère, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3961.

¹⁶¹ a) P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberger, *Synthesis*, **1993**, 1099. b) P. Bäuerle, G. Götz, A. Synowczyk, J. Heinze, *Liebigs Ann.*, **1996**, 279.

¹⁶² J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508.

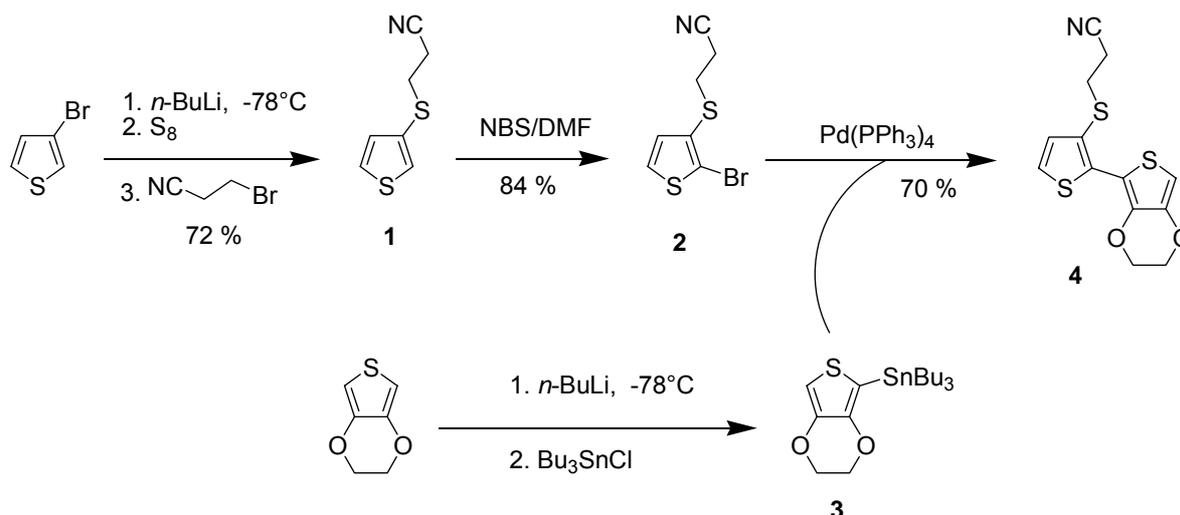


Schéma 2.3

La structure cristalline de la molécule **4** montre que le bithiophène adopte une géométrie parfaitement plane alors que la chaîne cyanoéthyle pointe dans une direction quasiment perpendiculaire au plan du système conjugué.¹⁶³ Les faibles distances intramoléculaires S...S et S...O sont en accord avec une rigidification spontanée du système conjugué par interactions non covalentes comme déjà observé dans de nombreux systèmes conjugués incluant le motif EDOT.^{157,164}

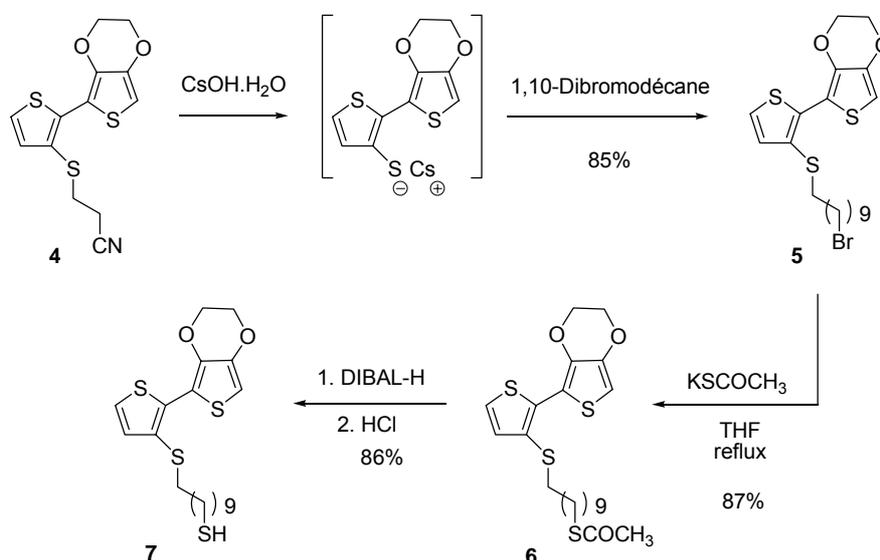


Schéma 2.4

¹⁶³ B. Jousselle, Thèse de l'université d'Angers, octobre 2002.

¹⁶⁴ a) J.M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron. Lett.*, **2001**, 42, 1507. b) M. Turbiez, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Tetrahedron. Lett.* **2000**, 41, 5521.

Le groupement 2-cyanoéthyle protecteur du groupe thiolate^{160,165} du composé **4** est facilement éliminé en milieu basique et une substitution nucléophile avec un excès de 1,10-dibromodécane conduit au ω -bromoalcane **5**. Après traitement par le thioacétate de potassium,¹⁶⁶ le dérivé thioester **6** est isolé. La réduction par l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H) conduit au [2-(3,4-éthylènedioxythiényle)-3-(10-mercaptodécylsulfanyl)]thiophène **7**. Toutes ces réactions se font avec des rendements supérieurs à 85% (Schéma 2. 4).

2.4. Propriétés optique et électrochimique du précurseur en solution

La comparaison des spectres optiques du 2,2'-bithiophène **21** et du composé **7** (Fig. 2. 1) montre que la présence de l'EDOT entraîne l'apparition d'une structure vibronique fine caractéristique des systèmes conjugués rigides et due aux interactions S...S et S...O. Le composé **7** présente un λ_{max} à 330 nm et un épaulement vers 342 nm. Le déplacement bathochrome du λ_{max} par rapport au bithiophène traduit à la fois à la plus grande planéité du système conjugué et les effets électroniques mésomères donneurs des groupes alkoxy et alkylsulfanyle.

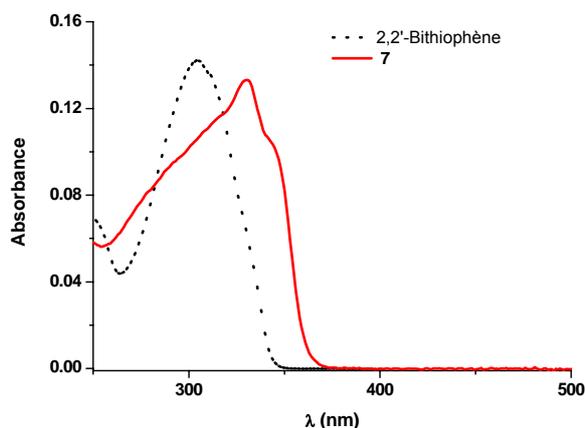


Fig. 2. 1. Spectres UV-vis. du thiol **7** et du 2,2'-bithiophène dans CH₂Cl₂

Le voltampérogramme cyclique (CV) du composé **7** présente un pic d'oxydation irréversible caractéristique de la formation du radical cation à 1.02 V/ECS. Ce potentiel inférieur de 0.25 V à celui du 2,2'-bithiophène **21** traduit les effets donneurs combinés du bloc EDOT et de la fonction sulfure.^{158,159} L'application de balayages de potentiel récurrents entre -0.30 et 1.00 V induit la croissance régulière de deux nouveaux systèmes rédox centrés sur 0.56 et 0.78 V, processus caractéristique du dépôt d'un polymère conjugué (Fig.

¹⁶⁵ N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809.

¹⁶⁶ a) P. Hudhomme, S. Le Moustarder, C. Durand, N. Gallego-Planas, N. Mercier, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, A. Gorgues, A. Riou, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 5070. b) L. Zhai, R.L. Pilston, K.L. Zaiger, K.K. Stokes, R.D. McCullough, *Macromolecules*, **2003**, 36, 61.

2.2). Le CV du polymère enregistré dans une solution exempte de monomère conserve la signature des deux systèmes rédox déjà observés.

Le polymère présente une grande stabilité sous cyclage de potentiel entre -0.30 et 1.00 V et résiste même à la sonication. Cette excellente stabilité pourrait être en partie due à la fixation covalente d'une première monocouche de thiol sur la surface de platine.

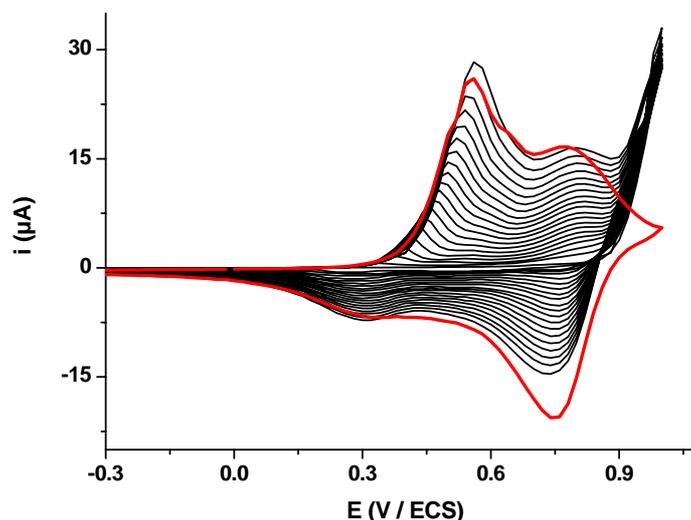


Fig. 2.2. Electropolymérisation potentiodynamique de **7** 9 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. Réponse de l'électrode modifiée dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (rouge)

2.5. Elaboration et analyse électrochimique des SAMs sur or

Les substrats d'or, électrodes à bille d'or ou dépôts sur verre, sont préparés selon les procédures décrites en annexe. Le dépôt des monocouches est réalisé sous atmosphère contrôlée par immersion des substrats d'or dans une solution 1 mM du thiol **7** dans CH_2Cl_2 pendant 24 à 48 h. Les surfaces d'or modifiées sont rincées par CH_2Cl_2 et/ou CH_3CN puis immergées dans le CH_2Cl_2 de 3 à 6 h à la fois pour s'affranchir de la physisorption de molécules additionnelles sur la surface et pour permettre aux monocouches de s'organiser.

La figure 2.3 montre les CVs enregistrés lorsque la monocouche de **7** est soumise à des balayages de potentiels entre - 0.75 et 1.50 V. Un pic d'oxydation irréversible apparaît à 1.02 V au du premier balayage puis au cours des cycles suivants, on observe la croissance progressive d'un nouveau système rédox large avec deux composantes centrées vers 0.50 V et 0.80 et qui traduisent la formation d'un système conjugué plus étendu. Ce résultat démontre clairement que les molécules de **7** immobilisées se couplent électrochimiquement pour former un système plus conjugué à la surface de l'électrode. Contrairement au cas de la solution, le nombre de monomères disponibles sur la surface est limité et par conséquent le CV ne subit plus de modification après une vingtaine de cycles (schéma 2.5).

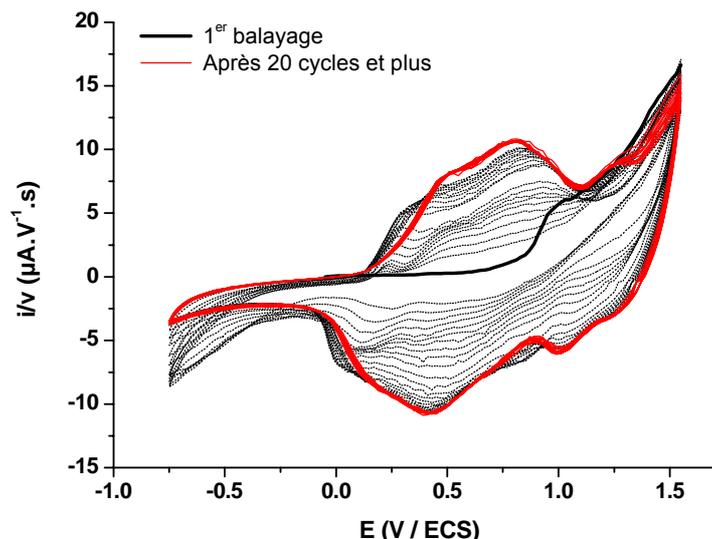


Fig. 2.3. Electropolymérisation potentiodynamique de la monocouche de **7** dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : bille d'or modifiée

L'efficacité du processus d'électropolymérisation de la monocouche suggère que les molécules **7** présentent une organisation adaptée et une densité suffisante. Cette organisation est probablement liée aux interactions lipophiles entre les chaînes aliphatiques. Le taux de couverture estimé à partir de l'intégration du CV de la couche polymérisée (voir en annexe) conduit à une valeur de $\Gamma = 1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^2$. Cette valeur est proche de celle déterminée par microbalance à quartz sur une SAM de ω -(3-thienyl)dodécane-thiol sur or ($1.16 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$),¹⁶⁷ ou bien de dérivés de cyclopentabithiophène sur ITO.¹⁵¹

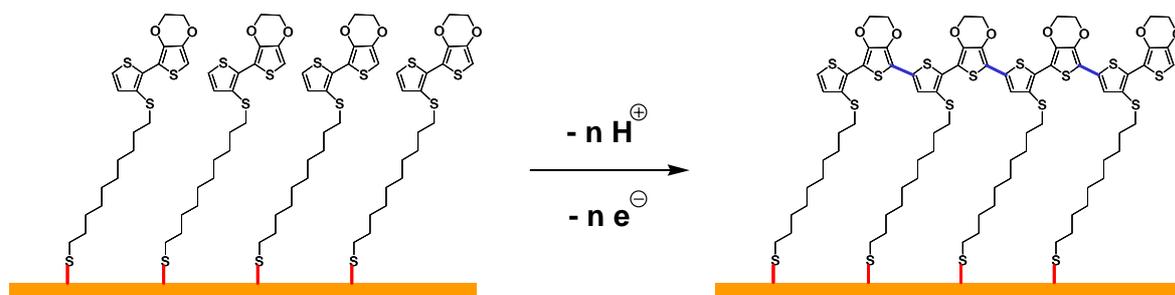


Schéma 2.5. Electropolymérisation de la monocouche de **7**

Comme le montre la figure 2.4 l'intensité des courants de pic varie linéairement avec la vitesse de balayage entre 0.5 et 4 V s^{-1} , comportement caractéristique d'une réaction de surface. L'absence de déformation des vagues et la faible séparation des potentiels de pics anodiques et cathodiques indiquent un transfert électronique rapide.

¹⁶⁷ H. Ahn, M. Kim, D.J. Sandman, J.E. Whitten, *Langmuir*, **2003**, 19, 5303.

La stabilité de la couche est confirmée par l'absence de perte d'électroactivité après 400 cycles. Cette excellente stabilité est de plus confirmée par la reproductibilité du signal électrochimique après une semaine de stockage des SAMs à l'atmosphère.

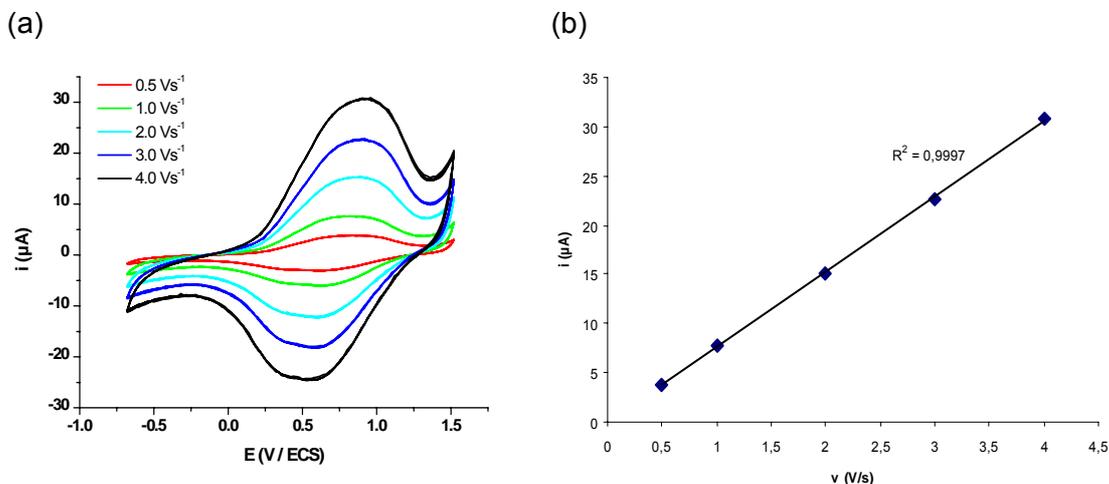


Fig. 2.4. a) CVs de la monocouche électropolymérisée du composé **7** sur bille d'or, 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$. b) Variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage.

Des résultats similaires ont été obtenus par électropolymérisation de monocouches de **7** à potentiel contrôlé ($0.80 < E < 1.20$ V/ECS) ou bien par voie chimique en trempant les substrats d'or modifiés dans une solution contenant un oxydant tel que FeCl_3 ou NOBF_4 (2 mM) dans CH_3CN ou CH_2Cl_2 pendant 4 h. Enfin, l'électropolymérisation de SAMs de **7** a également été réalisée sur des films minces d'or préparés par évaporation sous vide sur silicium, verre, mica ou ITO.

Afin de préciser le domaine d'électroactivité des SAMs de poly(**7**), la réponse électrochimique de couples redox actifs dans différents domaines de potentiels a été analysée à l'aide d'une électrode recouverte d'une SAM de poly(**7**).

Le CV du ferrocène enregistré dans ces conditions montre un signal parfaitement réversible pratiquement identique à celui enregistré sur électrode de platine. Ce résultat confirme la bonne conductivité électrique de la SAM au potentiel redox du ferrocène. En revanche, les deux pics de réduction réversibles à -0.10 et -0.93 V du méthosulfate de phénazine enregistrés sur électrode d'or ne sont plus observés sur une électrode recouverte par une SAM de poly(**7**). Ce caractère bloquant de la SAM est en accord avec le caractère isolant du polymère aux potentiels négatifs. Ce résultat confirme par ailleurs l'homogénéité de la couverture de la surface d'or par la SAM de poly(**7**).

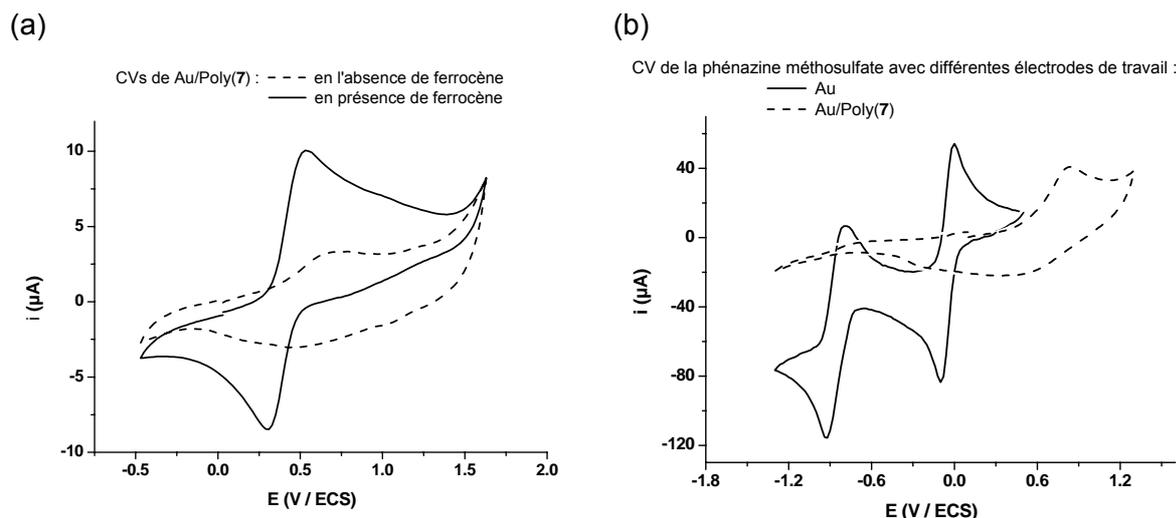


Fig. 2.5. a) CV de la SAM de poly(7) sur bille d'or, 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$ en absence (tirets) ou en présence de ferrocène 1 mM (trait plein). b) CV d'une solution de méthosulfate de phénazine 2 mM dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : bille d'or (trait plein) et bille d'or modifiée par poly(7) (tirets).

2.6 Analyse structurale des SAMs

Les monocouches ont été préparées par immersion d'un substrat d'or dans une solution de thiol dans CH₂Cl₂ à l'intérieur d'une boîte à gants. Les substrats d'or sont préparés par dépôts successifs de titane et d'or sur une plaque de silicium (100) (Si/Ti, 10 nm/Au, 200 nm) (cf annexe expérimentale).

2.6.1 Spectroscopie infrarouge

Le Tableau 2.1 rassemble les principaux pics correspondants au spectre IR en transmission du thiol **7** dans KBr et de la SAM de **7** sur or en réflexion avec un faisceau IR en incidence rasante. Les deux spectres IR révèlent la présence d'un pic à 2924 cm⁻¹ qui peut être attribué,¹⁶⁸ à l'élongation asymétrique d'une liaison C-H d'un groupe méthylène de la chaîne alkyle. Le mode symétrique correspondant donne des valeurs très voisines pour le composé isolé (2849 cm⁻¹) et la monocouche (2851 cm⁻¹). Des pics communs se retrouvent sur les spectres IR du composé **7** et de la SAM. En effet, si on analyse le reste du spectre IR du composé **7** dans KBr, le pic à 1473 cm⁻¹ peut être attribué soit à une vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle thiophénique ou à une vibration de déformation angulaire de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ tandis que les pics à 1171 et 1069 cm⁻¹ peuvent être attribués aux modes asymétrique et symétrique d'élongation de la liaison $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ relative à une fonction éther de la partie EDOT.¹⁶⁹ Le pic à 1367 cm⁻¹ correspond probablement à un mode de

¹⁶⁸ D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 52.

¹⁶⁹ E. Ito, M. Yamamoto, K. Kajikawa, D. Yamashita, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Langmuir*, **2000**, 17, 4282.

déformation $\delta(\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{CH}_3)$ associé aux groupes CH_2 ou CH_3 . Certains pics situés entre $673\text{-}971\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués en partie aux modes d'élongation de la vibration C-S.¹⁷⁰

Tableau 2.1. Principaux pics et attributions proposées des modes de vibration des spectres IR du composé **7** dans KBr et de la SAM de **7** sur or

$\bar{\nu}$ 7 (KBr)/ cm^{-1}	$\bar{\nu}$ (SAM 7)/ cm^{-1}	Attribution
2924	2924	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2849	2851	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2560	-	$\nu(\text{S-H})$
1504	-	$\nu(\text{C=C})$
1473	1475	$\nu(\text{C=C})$ or $\delta(\text{CH}_2)_{\text{cisaillement}}$
1441	1442	nd
1367	1368	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
1346	-	nd
1171	1172	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
1069	1070	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$
1014	1013	nd
971, 912, 883, 704, 673	947, 862, 751, 675	$\nu(\text{C-S})$

nd non déterminé

Comme le montre le Tableau 2.1, on retrouve des pics à des nombres d'onde très proches sur le spectre de la monocouche. Le pic de faible intensité à 2560 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(\text{S-H})$ sur le spectre IR de **7** dans KBr n'est plus observé dans le cas de la monocouche. Bien que ce dernier point soit en accord avec la formation d'une liaison S-Au, la sensibilité de la mesure est probablement trop faible pour détecter la liaison S-H d'une monocouche.

2.6.2 Mesures d'angle de contact

La mesure d'angle de contact permet de mesurer le caractère hydrophile ou lipophile d'une surface. Ainsi le caractère plus ou moins polaire d'une surface peut être estimé et des informations sur la nature chimique de la surface externe et sur l'orientation des molécules sur la surface peuvent être obtenues. La méthode consiste à mesurer l'angle de contact θ entre la tangente au profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface du substrat. Dans le cas de l'eau, plus la valeur de θ est élevée plus la surface est hydrophobe.

¹⁷⁰ S. Liu, H. Liu, K. Pandeyopadhyay, Z. Gao, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3292.

Les mesures d'angle de contact sur une goutte d'eau déionisée ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) déposée sur la SAM **7** conduisent à une valeur de $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 71 \pm 1^\circ$. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus sur des SAMs contenant des groupes terminaux thiényle ou phényle ($\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 70\text{-}85^\circ$).^{120c,171,172}

2.6.3 Détermination de l'épaisseur des monocouches par ellipsométrie

L'ellipsométrie permet de mesurer l'épaisseur de films très minces (cf annexe expérimentale) et la comparaison de l'épaisseur mesurée du film avec la longueur calculée de la molécule à l'aide d'un logiciel de modélisation fournit des informations sur l'orientation des molécules sur la surface. Les mesures réalisées sur les SAM **7** donnent des épaisseurs comprises entre 21.0 et 24.8 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la longueur de la molécule **7** estimée à 22 Å par le logiciel MOPAC 3D en supposant une chaîne alkyle en extension maximale avec des liaisons C-C en conformation *trans* (Fig. 2.6). Ce résultat suggère par conséquent une orientation verticale des molécules **7** sur la surface. D'autre part, la chaîne décyle dévie d'un angle d'environ 20° par rapport à l'axe vertical (Oz), valeur légèrement inférieure à celle observée pour les alcanethiols (30°). Si on effectue une projection selon l'axe (Oz) normal à la surface, la surface théorique qu'occupe la molécule déposée sur l'or peut être estimée à un rectangle de côtés 9.3 et 5.3 Å dans lequel la molécule est inscrite. Le taux de couverture résultant de l'assemblage régulier des rectangles peut alors être estimé à $\Gamma_{\text{cal}} = 3.4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

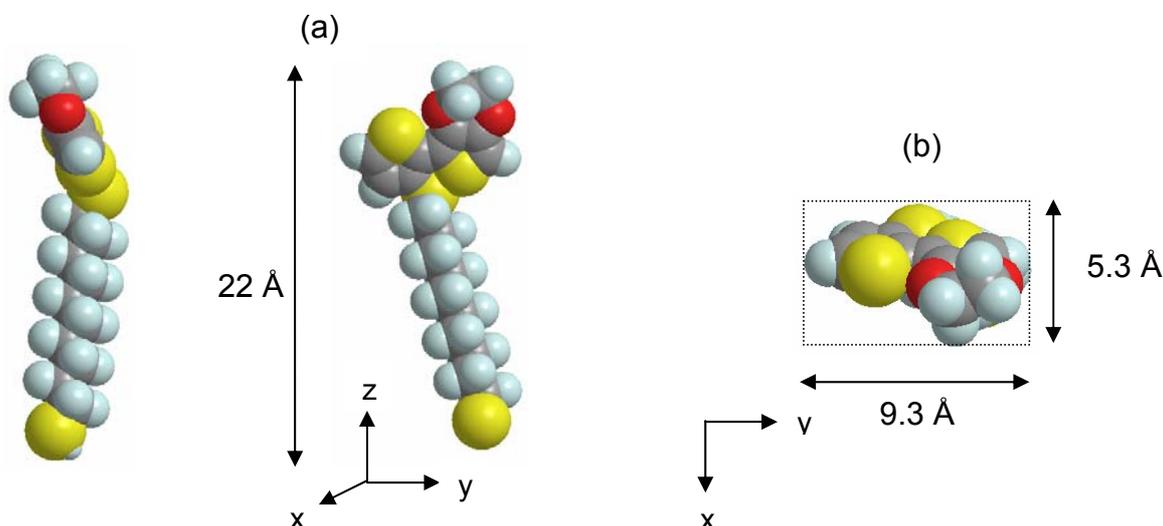


Fig. 2.6. a) Structure moléculaire et estimation de la longueur de la molécule **7** dans sa conformation la plus étendue obtenue à l'aide du logiciel de modélisation MOPAC-ChemDraw 3D. b) Projection selon l'axe vertical (Oz) et estimation de la surface minimum occupée par la molécule **7**

¹⁷¹ S. Lenfant, Thèse de l'université de Lille, novembre 2001.

¹⁷² A.B. Steel, B.J. Cheek, C.J. Miller, *Langmuir*, **1998**, 14, 5479.

Cette valeur représente probablement une valeur minimale puisque les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles, à l'origine de la stabilité des SAMs devraient encore contribuer à augmenter la compacité de la monocouche pour tendre vers la valeur expérimentale du taux de recouvrement.

2.6.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) réside dans l'interaction de la matière avec un photon X monoénergétique donnant naissance à un ion et un électron, appelé photoélectron. Un spectre XPS consiste en l'enregistrement de courbes représentant la variation du nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison. Ces énergies de liaison sont caractéristiques des niveaux électroniques de l'atome émetteur ce qui permet une analyse élémentaire de l'échantillon à analyser. Comme les énergies de liaison des photoélectrons dépendent aussi de l'environnement chimique d'un élément donné, il est possible pour un même niveau électronique de distinguer plusieurs pics. La spectroscopie XPS permet l'analyse des couches superficielles d'un solide sur une profondeur de 10 nm. Ainsi elle s'est imposée comme un des principaux outils en analyse de surface.

Pour résumer, les pics XPS sont caractérisés par i) leur position en énergie, permettant l'identification des éléments constituant l'échantillon, ii) leur largeur à mi-hauteur qui dépend de l'atome concerné et de paramètres instrumentaux et iii) leur intensité liée au nombre de photoélectrons reçus.

La SAM de **7** a été analysée par XPS. Les spectres haute résolution des régions C1s et S2p (niveaux électroniques 1s de l'atome de carbone et 2p de l'atome de soufre) du spectre XPS sont représentés sur la Fig. 2.7. Le spectre est décomposé en contributions individuelles dont les énergies de liaison (EL) sont rassemblées dans le Tableau 2.2.

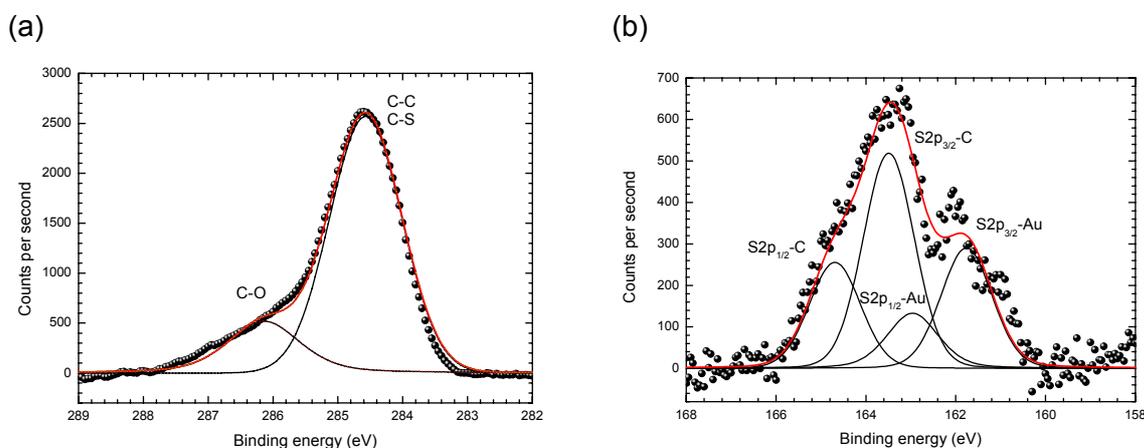


Fig. 2.7. Spectres XPS haute résolution des régions C1s (a) et S2p (b) de la SAM de **7** sur or (points noirs). Courbes simulées (rouges) et différentes contributions (noires).

Tableau 2.2. Energie de liaison (EL), largeur à mi-hauteur ($\Delta E_{1/2}$), aire corrigée et attribution des pics d'émission du spectre XPS haute résolution de la région C1s, S2p, O1s et S2s de la monocouche de **7** sur or^a

Pics	EL (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	Aire	Attribution
C1s			14833	
Pic 1	284.6	1.28	12243	C1s-C, C1s-S
Pic 2	286.1	1.28	2563	C1s-O
S2p			3118	
Pic 1	163.5	1.34	1347	S2p _{3/2} -C
Pic 2	164.7	1.34	674	S2p _{1/2} -C
Pic 3	161.8	1.34	761	S2p _{3/2} -Au
Pic 4	163.0	1.34	381	S2p _{1/2} -Au
O1s	532.9		1865	
S2s	227.4		2825	

^a La déconvolution du pic S2p a été réalisée en utilisant le ratio $S2p_{1/2} / S2p_{3/2} = 0.50$ et une valeur du couplage spin-orbite de 1.2 eV.¹⁷³

Le spectre XPS de la région C1s présente deux pics à 284.6 et 286.1 eV qui peuvent être attribués,^{173,174} respectivement aux atomes de carbone voisins d'atomes de carbone ou de soufre (C-C + C-S) et aux atomes de carbone voisins d'atomes d'oxygène (C-O). Le rapport des intégrations des deux pics donne un ratio de C-O/(C-C + C-S) = 0.21 proche du ratio théorique de 4/16 = 0.25 calculé d'après la structure de **7**.

La région S2p (160-166 eV) du spectre haute résolution XPS de SAM **7** montre deux doublets. Chaque doublet résulte d'un couplage spin-orbite du niveau S2p. Le pic de forte intensité et de faible énergie correspond au pic S2p_{3/2} et celui de faible intensité à plus haute énergie correspond au pic S2p_{1/2}. Ces deux pics sont séparés par 1.2 eV avec un ratio d'intensité de 2:1.^{173,175} La valeur du pic S2p_{3/2} à 161.8 eV est en parfait accord avec l'énergie de liaison généralement observée pour un atome de soufre lié à l'or (161.9-162.0 eV).¹⁷⁶ Les deux pics à 161.8 et 163.0 eV du doublet S2p_{3/2,1/2} situé à faible énergie peuvent être attribués à l'atome de soufre de la fonction thiol adsorbée sur la surface d'or pour former

¹⁷³ A.L. Vance, T.M. Willey, A. J. Nelson, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, G.A. Fox, M. Engelhard, D. Baer, *Langmuir*, **2002**, 18, 8123.

¹⁷⁴ a) M.W.J. Beulen, J. Bügler, B. Lammerink, F. A.J. Geurts, E.M.E.F. Biemond, K.G.C. van Leerdam, F.C.J.M. van Veggel, J.F.J. Engbersen, D.N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1998**, 14, 6424. b) M-C. Bourg, A. Badia, R.B. Lennox, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 6562.

¹⁷⁵ Takao Ishida, Masahiko Hara, Isao Kojima, Satoshi Tsuneda, Naoki Nishida, Hiroyuki Sasabe, and Wolfgang Knoll, *Langmuir*, **1998**, 14, 2092; David G. Castner, Kenneth Hinds, and David W. Grainger, *Langmuir*, **1996**, 12, 5083; B. Jäger, Ch. Wöll, *Z. Phys. Chem.*, **1997**, 202, 263.

¹⁷⁶ Paul E. Laibinis, George M. Whitesides, David L. Allara, Yu Tai Tao, Atul N. Parikh, and Ralph G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7152.

une liaison covalente S-Au,^{176,177}. Par ailleurs, l'autre doublet S2p_{3/2,1/2} à 163.5 et 164.7 eV correspond aux trois atomes de soufre S-C liés exclusivement à des atomes de carbone des cycles thiophéniques et de la chaîne alkylsulfanyle du composé **7**.^{167,178} La comparaison de l'aire de ces deux doublets indique un ratio S-C/S-Au de 1.8 ± 0.5 , inférieur à la valeur attendue (3). Ce résultat pourrait s'expliquer en considérant la plus forte atténuation du signal correspondant aux soufres liés à l'or (interface monocouche/or) par rapport aux signaux des soufres liés aux carbones situés sur la surface externe de la SAM.

En revanche, si on compare l'aire des pics S2s à 227.4 eV ou S2p avec celle du pic du carbone C1s situé vers 285 eV, les ratios S2s/C et S2p/C respectivement 0.19 et 0.21, sont très proches de la valeur attendue (S/C = 4/20 = 0.20). De même, l'intégration de la bande de l'oxygène O1s (532.9 eV) donne un ratio O/C = 0.13, valeur en bon accord avec la valeur théorique (O/C = 2/20 = 0.10). L'ensemble des résultats XPS confirme donc le greffage covalent de la molécule **7** sur or *via* l'atome de soufre du thiol.

L'épaisseur des SAMs de poly(**7**) déterminée par ellipsométrie, varie entre 16.6 et 19.5 Å selon les échantillons (valeur théorique= 22 Å). Ces valeurs correspondent à une monocouche avec un angle d'inclinaison des molécules d'environ 35° et suggèrent une polymérisation horizontale par couplage des thiophènes latéraux (Schéma 2.5).

Tableau 2. 3. Energie de liaison (EL), largeur à mi-hauteur ($\Delta E_{1/2}$), aire corrigée et attribution des pics d'émission du spectre XPS haute résolution de la région C1s, S2p et O1s de la monocouche de **7** polymérisée.^a

Pic	EL (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	Aire	Attribution
C1s			24120	
Pic 1	284.7	1.28	20237	C1s-C, C1s-S
Pic 2	286.4	1.28	5177	C1s-O
S2p			4786	
Pic 1	163.7	1.34	2370	S2p _{3/2} -C
Pic 2	164.9	1.34	1184	S2p _{1/2} -C
Pic 3	162.1	1.34	868	S2p _{3/2} -Au
Pic 4	163.3	1.34	435	S2p _{1/2} -Au
O1s	533.3		2597	

^a La déconvolution du pic S2p a été réalisée en utilisant le ratio S2p_{1/2} / S2p_{3/2} = 0.50 et une valeur du couplage spin-orbite de 1.2 eV.¹⁷³

¹⁷⁷ K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, and L. S. O. Johansson, *Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4058; Colin D. Bain, Hans A. Biebuyck, and George M. Whitesides, *Langmuir*, **1989**, 5, 723; Stephen D. Evans, Kim E. Goppert-Berarducci, Edward Urankar, Louis J. Gerenser, Abraham Ulman, and R. G. Snyder, *Langmuir*, **1991**, 7, 2700; David G. Castner, Kenneth Hinds, and David W. Grainger, *Langmuir*, **1996**, 12, 5083; Andrey Shaporenko, Mark Elbing, Alfred Blaszczyk, Carsten von Hänisch, Marcel Mayor, and Michael Zharnikov, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 4307; Hugh Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, S. Yang, *Langmuir*, **1998**, 14, 5147.

¹⁷⁸ P. Dannetun, M. Boman, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, C. Fredriksson, J. L. Brédas, R. Zamboni, and C. Taliani, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 664; M. Fahlman, J. Birgersson, K. Kaeriyama and W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **1995**, 75, 223.

L'angle de contact de $74.1 \pm 1^\circ$ est voisin de celui observé avant polymérisation ($71 \pm 1^\circ$). Cependant, le spectre XPS de cette monocouche révèle la présence de pics de faible intensité du fluor correspondants à des traces d'anions PF_6^- résiduels.

Comme le montre le Tableau 2. 3 et la Fig. 2.8, le spectre XPS de la monocouche de poly(7) est très similaire à celui de la SAM avant polymérisation avec toutefois un léger déplacement de 0.1 à 0.3 eV des pics associés à la région S2p, C1s et O1s. Le ratio S-C/S-Au = 2.7 ± 0.5 est cette fois proche de la valeur attendue (3). De plus les valeurs expérimentales des ratios O/C = 0.11 et S2p/C = 0.20 sont en bon accord avec les valeurs théoriques (0.10 et 0.20 respectivement).

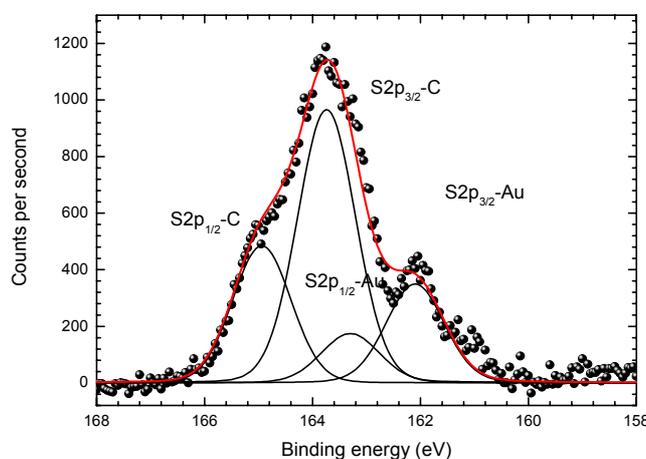


Fig. 2.8. Spectre XPS haute résolution de la région S2p de la couche de poly(7) sur or (points noirs). Courbe simulée (rouge) et différentes contributions (noir)

2.7 Conclusion

La synthèse d'un précurseur de SAMs sur or a été décrite selon une nouvelle approche basée sur l'utilisation du motif EDOT. Ce précurseur peut être facilement électropolymérisé en solution pour conduire au dépôt d'un polymère conjugué à l'électrode. L'adsorption chimique de ce thiol sur or conduit à la formation de SAMs homogènes. La caractérisation de ces SAMs par différentes techniques d'analyse de surface est en accord avec la formation de couches denses de molécules orientées quasi verticalement sur la surface. L'analyse par voltampérométrie cyclique a montré que cette organisation compacte associée au faible potentiel d'oxydation du précurseur et à sa forte réactivité permet à ces SAMs d'être facilement électropolymérisées pour conduire par couplages latéraux à la formation de monocouches de polymère conjugué très stables

Chapitre 3

Dérivés bifonctionnels du 2,2'-bithiophène pour l'élaboration de monocouches fonctionnalisables

3.1 Introduction

Les résultats exposés au chapitre précédent ont montré que des précurseurs bithiophéniques spécifiquement conçus permettent d'élaborer sur des surfaces d'or des monocouches denses et homogènes pouvant facilement être converties en monocouches de polymères conjugués par électrooxydation.

La mise à profit de ces acquis pour l'immobilisation de systèmes conjugués susceptibles d'assurer des fonctions spécifiques comme des capteurs ou bien des composants électroniques moléculaires nécessite à l'évidence la mise au point de stratégies de synthèse permettant de réaliser à la fois l'immobilisation de tels systèmes et leur fonctionnalisation. Quel que soit l'ordre dans lequel ces deux étapes vont être envisagées, il est clair qu'elles impliquent la présence sur le système conjugué de deux types de sites de fixation protégés et susceptibles d'être libérés sélectivement (Schéma 3.1)

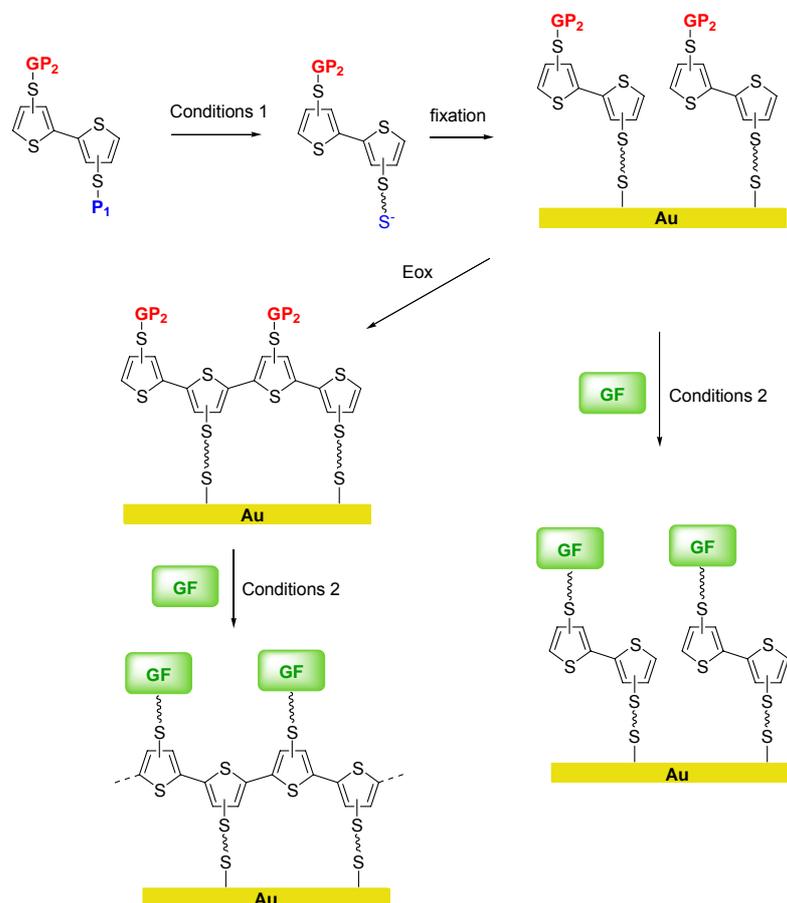


Schéma 3. 1

Dans ce contexte, nous avons cherché à développer la synthèse de dérivés du bithiophène possédant deux groupes thiolate en position 3 ou 4 des cycles thiophéniques. Ceux-ci sont protégés par deux types de groupements protecteurs GP₁ et GP₂, pouvant être déprotégés sélectivement. Le choix des groupements protecteurs GP₁ et GP₂ s'est porté

respectivement sur le groupe 2-cyanoéthyle (CNE) déjà utilisé et le groupe 2-triméthylsilyléthyle (TMSE). Le premier se déprotège facilement en milieu basique tandis que le second, stable dans ces conditions (OH^- , $n\text{-BuLi}$) est clivable en présence d'ions fluorure F^- .^{57,179}

Plusieurs travaux ont montré l'importance de la position relative 3,3', 4,4' et 3,4' de chaînes alkoxy ou alkylsulfanyles sur l'électropolymérisation de dérivés du 2,2'-bithiophène.¹⁸⁰ Afin d'analyser l'influence de la position des deux groupes thiolate sur le processus d'électropolymérisation, les deux synthons clés, isomères de position, **10a** et **10b** ont été synthétisés.

3.2. Synthèse des dérivés bifonctionnels du 2,2'-bithiophène

La déprotection du groupe CNE par l'hydroxyde de césium suivie d'une réaction avec le (2-bromoéthyl)triméthylsilane **11** conduit au composé **8** (Schéma 3. 2). L'action du $n\text{-BuLi}$ à sur le composé **8** suivie de l'addition de chlorure de tributylétain conduit à un mélange des dérivés stanniques **9a** et **9b**. L'analyse par RMN ^1H montre que l'isomère **9b** est majoritaire, probablement en raison de l'encombrement stérique du groupe TMSE qui défavorise la lithiation en position 2.

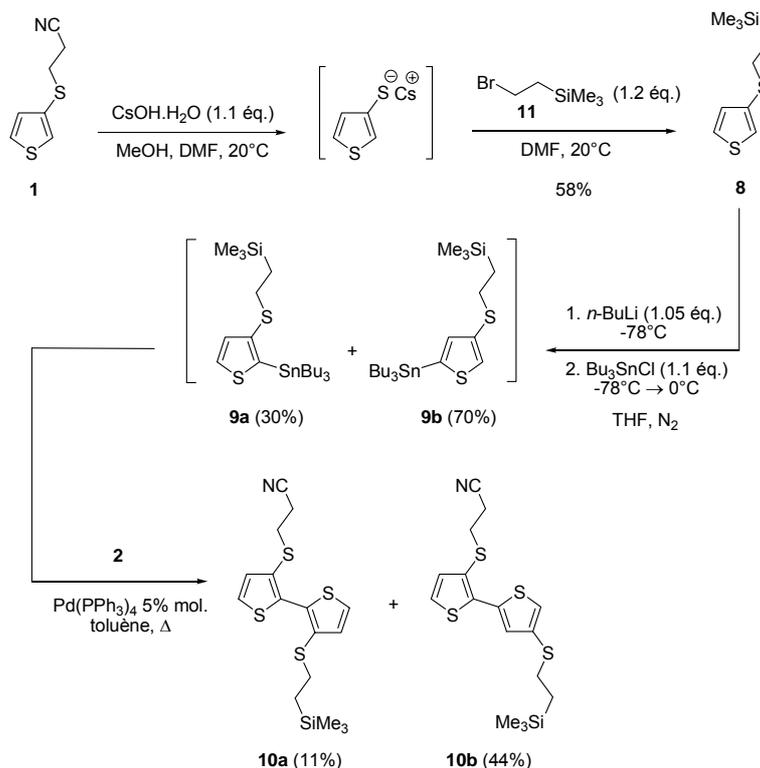


Schéma 3. 2

¹⁷⁹ a) M.B. Anderson, P.L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3127. b) C.J. Yu, Y. Chong, J.F. Kayyem, M. Gozin, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2070. c) C.G. Bates, R.K. Gujardhur, D. Venkataraman, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2803.

¹⁸⁰ a) K. Faïd, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2501. b) S-C. Ng, P. Miao, H.S.O. Chan, *Chem. Commun.*, **1998**, 153. c) D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, R. Seeber, F. Goldoni, M. Affronte, F. Nava, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1390.

Le mélange d'isomères **9a** et **9b** est alors engagé dans un couplage de Stille avec le composé **2** en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour conduire aux dérivés **10a** et **10b**. Ces derniers ont été obtenus avec des rendements respectifs de 11% et 44% après séparation par deux chromatographies successives sur gel de silice. A noter que l'isomère **10a** peut être préparé sélectivement par couplage de Stille entre le composé bromé **2** et le dérivé stannique **9a**. Ce dernier est obtenu à partir du composé **12** après une réaction d'échange métal-halogène régiosélective à basse température suivie de l'addition de chlorure de tributylétain (Schéma 3. 3).

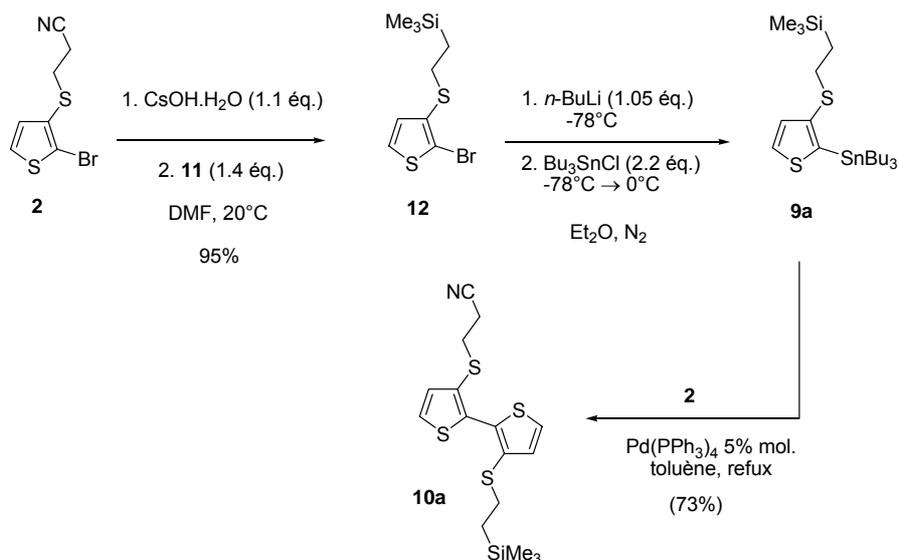


Schéma 3. 3

Le composé **11** a été synthétisé au préalable par réaction d'HBr gazeux sur le vinyltriméthylsilane (Schéma 3. 4). Plusieurs méthodes sont décrites comme l'addition d'HBr en présence de peroxyde de dibenzoyle (DBPO).¹⁸¹ HBr gazeux a été préparé *in situ* par réaction de PBr_3 sur de la silice.¹⁸² Cette méthode simple a été appliquée à l'addition d'HBr sur des alcènes pour conduire à des produits d'addition résultant d'un mécanisme Markovnikov. Dans notre cas, l'addition de HBr sur le vinyltriméthylsilane conduit à une addition de type anti-Markovnikov pour conduire au composé **11**.

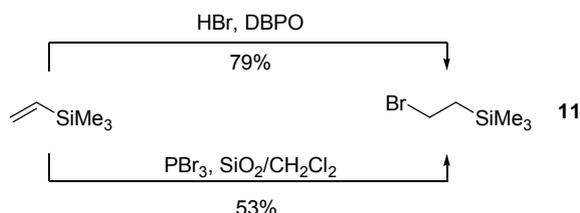


Schéma 3. 4

¹⁸¹ L.H. Sommer, D.L Bailey, G.M. Goldberg, C.E. Buck, T.S. Bye, F.J. Evans, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1613.

¹⁸² A.M. Sanseverino, M.C.S. De Mattos, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 685-687.

L'action de l'hydroxyde de césium sur le composé **10b** permet d'éliminer sélectivement le groupe CNE puisque, après méthylation du thiolate, seul le composé **13** est obtenu avec un rendement de 86%. Le groupe TMSE peut alors être éliminé en présence de Bu_4NF (Schéma 3. 5). Toutefois, l'action directe des ions fluorure sur le composé **10b** conduit à l'élimination simultanée des deux groupes protecteurs, les ions fluorure étant suffisamment basiques pour permettre le départ du groupe CNE.

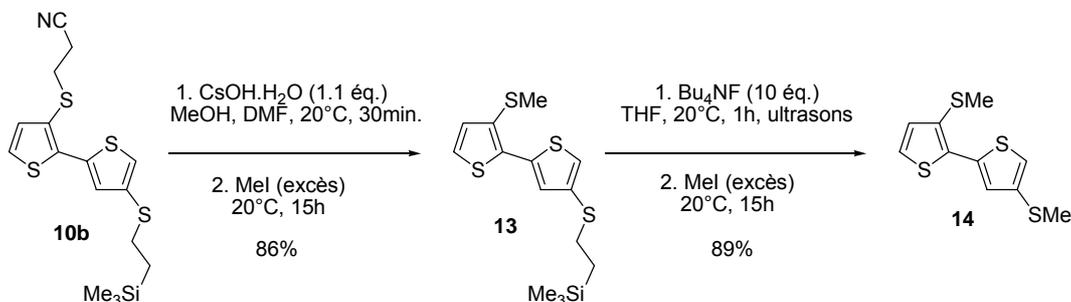


Schéma 3. 5

L'introduction de la fonction thiol des composés **16a** et **16b** a été réalisée par réduction de la fonction thioester des composés **15a** et **15b** à l'aide de DIBAL-H (Schéma 3. 6). Ces derniers ont été préparés respectivement par déprotection sélective du groupe CNE des composés **10a** et **10b** en milieu basique et alkylation du thiolate libéré par le dérivé bromé **18**. Ce dernier a été préparé par réaction de 1.5 équivalent de thioacétate de potassium sur le 1,4-dibromobutane avec un rendement de 63%.

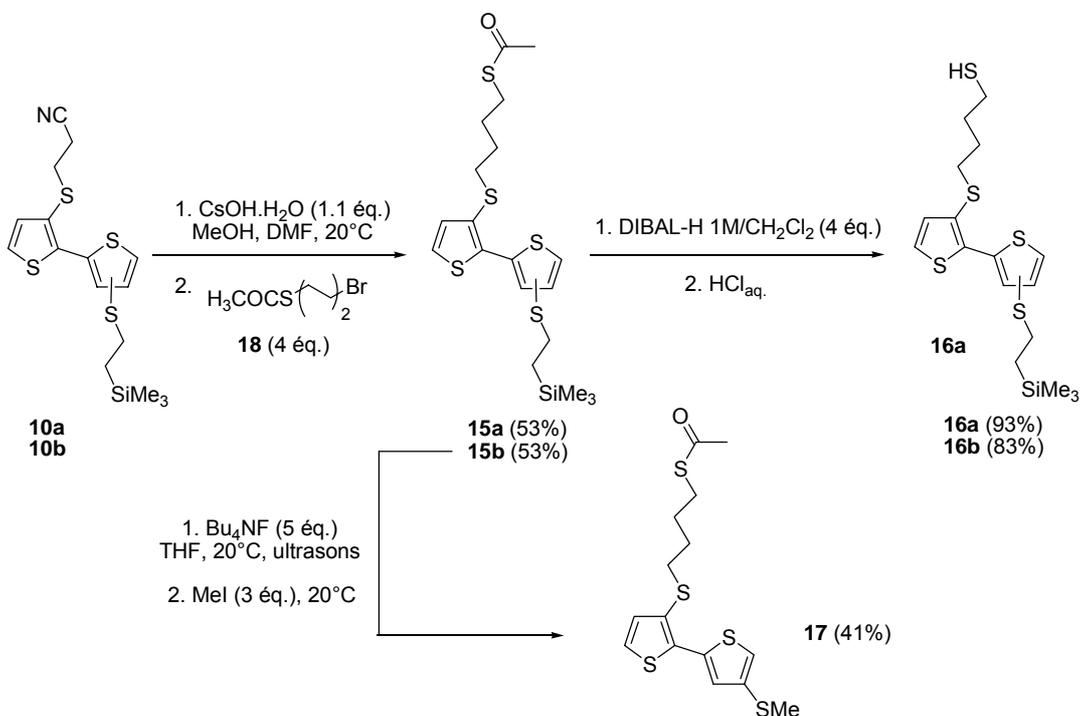


Schéma 3. 6

Comme attendu, le DIBAL-H n'affecte pas le groupement TMSE. De plus, il est possible de déprotéger le groupement TMSE en présence d'ions fluorure sans toucher à la fonction thioester. En effet, l'action de Bu₄NF sur le composé **15b** suivie d'une réaction de méthylation fournit le composé **17** avec un rendement de 41%. Nous disposons ainsi de trois groupements protecteurs de thiolate CNE, TMSE et acétyle (Ac) qui peuvent être associés en couple pour effectuer des déprotections sélectives.

Le bromoalkylferrocène **20** a été synthétisé en tant que sonde électrochimique pour tester la faisabilité de la fonctionnalisation des monocouches préparées à l'aide de **16a** et **16b**. Ainsi, d'après la synthèse décrite par Yu,¹⁸³ l'acylation de Friedel-Crafts du ferrocène en présence de chlorure de 4-bromobutanoyl et de AlCl₃ conduit au composé **19** avec un rendement de 45%. Le composé **20** est ensuite obtenu selon une réduction de Clemmensen (Schéma 3.7).

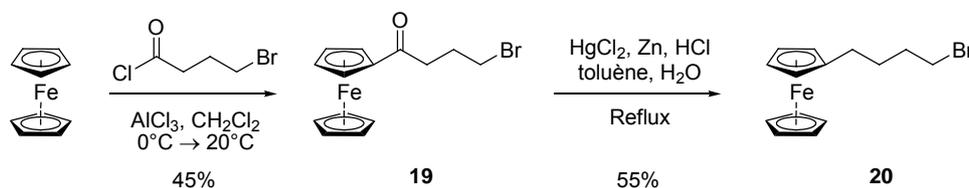


Schéma 3.7

3.3 Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution

Le Tableau 3.1 rassemble les caractéristiques optique et électrochimique des composés **10**, **13**, **14**, **15** et **16** ainsi que celles du 2,2'-bithiophène **21** pris comme référence.

Tableau 3.1. Maxima d'absorption électronique dans CH₂Cl₂ et potentiels d'oxydation des dérivés bithiophéniques (1 mM) dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Composé	λ_{max} (nm)	E_{ox}^1 (V/ECS)	E_{ox}^2 (V/ECS)
21	304	1.27	-
10a	278	1.14	-
10b	267, 290, 316, 329	1.21	-
13	272, 332	nd ^a	nd ^a
14	272, 332	1.13	-
15a	277	1.10	-
15b	267, 288, 317, 329	1.10	-
16a	278	1.14 ^b	1.44 ^b
16b	269, 288, 318, 330	1.18 ^b	1.44 ^b

^a non déterminé. ^b CH₃CN/CH₂Cl₂ (3:2)

¹⁸³ C. J. Yu, H. Wang, Y. Wan, H. Yowanto, J. C. Kim, L. H. Donilon, C. Tao, M. Strong, Y. Chong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2937.

Les dérivés bithiophéniques **10a**, **15a** et **16a** disubstitués en position 3 et 3' présentent le même type de spectre UV-vis avec une large bande d'absorption dont le maximum est situé vers 277-278 nm. Les spectres des isomères de position 3,4' (**b**) présentent une bande d'absorption très large centrée autour de 290 nm et comportant plusieurs maxima (Tableau 3.1). Comme le montre la Fig. 3.1, la bande d'absorption des composés **10a** et **10b** est plus large que celle du 2,2'-bithiophène avec une extension vers le rouge jusqu'à 380 nm qui résulte probablement de l'effet mésomère donneur des atomes de soufre en positions β du thiophène.

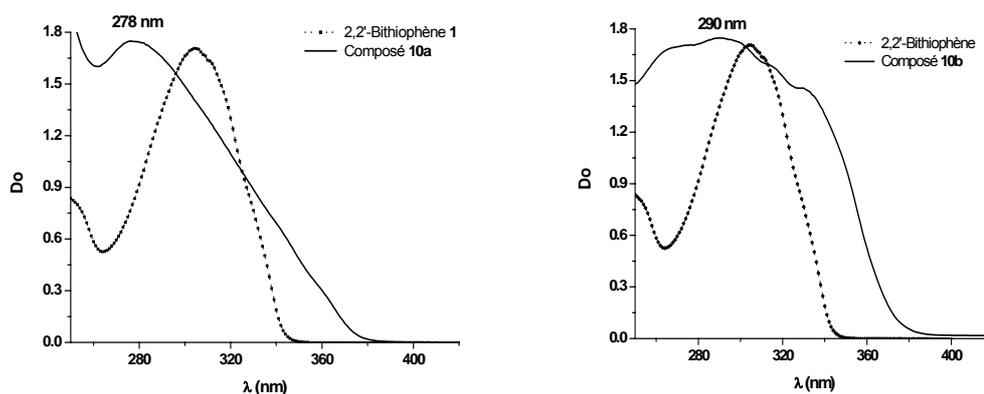


Fig. 3.1. Spectres UV-visible des isomères de position **10a**, **10b** et du 2,2'-bithiophène (CH_2Cl_2)

La présence d'un épaulement d'intensité significative vers 330 nm pour les isomères 3,4' indique une délocalisation électronique plus étendue que celle des isomères 3,3', en accord avec un moindre encombrement stérique. En revanche les atomes de soufre en positions 3 et 3' conduisent à un encombrement stérique important qui induit une torsion autour de la liaison C-C centrale.¹⁸⁴

Le CV des différents bithiophènes présente un pic d'oxydation irréversible caractéristique de la formation du radical cation du bithiophène. Comparé au 2,2'-bithiophène **21** ($E_{\text{ox}} = 1.27$ V/ECS), l'introduction de deux groupes méthylsulfanyles électrodonneurs (**14**) conduit à une diminution du potentiel d'oxydation de 140 mV. Dans le cas des thiols **16a** et **16b**, le premier pic d'oxydation correspondant à la formation du radical cation à 1.14 et 1.18 V est suivi d'un second pic vers 1.44 V qui peut être attribué à l'oxydation de la fonction thiol en radical cation.

Des essais d'électropolymérisation du composé **14** (10 mM dans 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$) par cyclage de potentiel entre 0.10 et 1.15 V/ECS conduisent sur électrode de platine au dépôt d'un polymère dont la croissance est rapidement inhibée. Dans le cas des précurseurs **10** et **15**, les essais de polymérisation sont demeurés infructueux.

¹⁸⁴ M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, N. Gallego-Planas, J. Roncali, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6806.

De même, l'application de balayages répétitifs de potentiels ne permet pas d'électropolymériser le thiol **16a** (Fig. 3.3, gauche). En revanche, dans le cas du thiol **16b** des balayages successifs entre -0.30 et 1.50 V/ECS entraînent l'apparition d'un nouveau système réversible vers 1.0 V (Fig. 3.3, droite). Le CV du dépôt ainsi obtenu présente un pic d'oxydation à 1.05 V. Cependant, la faible différence entre le potentiel d'oxydation du monomère et celui du polymère suggère que le processus d'électropolymérisation conduit en fait à des oligomères conjugués de faible longueur : quater- ou sexithiophène. Il est à noter que la formation de liaisons disulfure est également possible puisque la fonction thiol S-H peut s'oxyder en radical cation au cours de l'électropolymérisation.

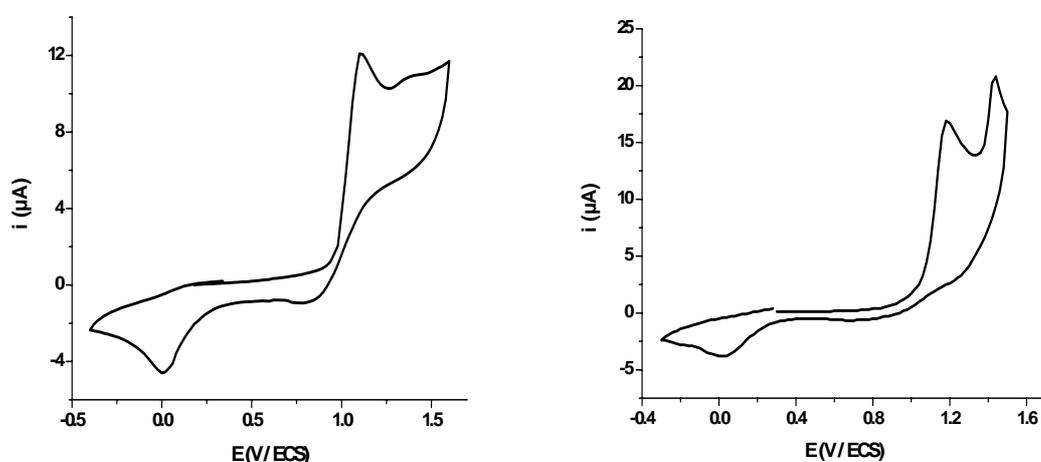


Fig. 3.2. CVs des composés **16a** (gauche) et **16b** (droite) 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $3:2$, $\nu = 0.1$ V s^{-1}

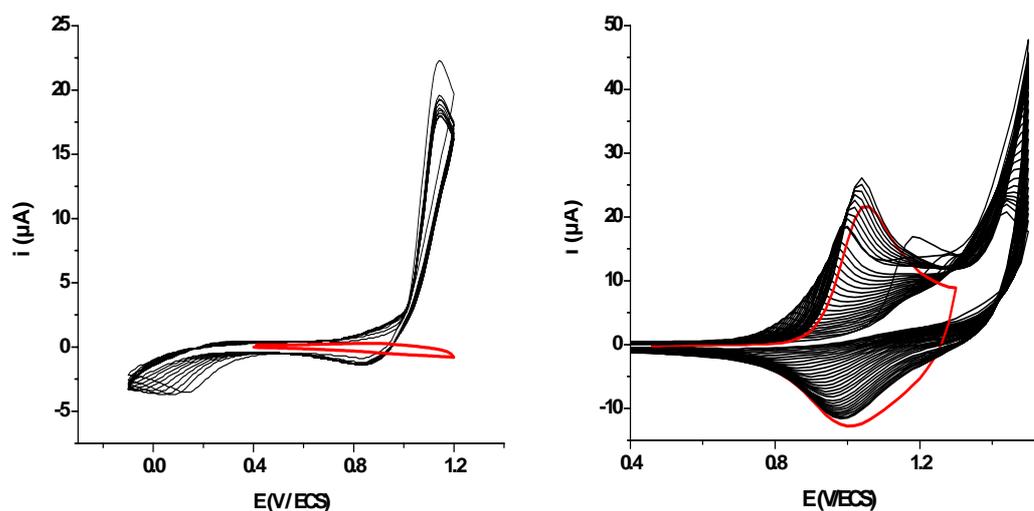


Fig. 3.3. Electropolymérisation potentiodynamique de **16a** (gauche) et **16b** (droite) 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $3:2$, $\nu = 0.1$ V s^{-1} , Réponse de l'électrode modifiée dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (rouge)

La différence de réactivité des radicaux cations dérivés des bithiophènes **16a** et **16b** est liée à la position de des groupes méthylsulfanyl. Il a déjà été montré que l'introduction

d'un groupe électrodonneur méthoxy- ou méthylsufanyle sur une position β externe d'un oligothiophène augmente la réactivité de la position α adjacente en contribuant à accroître la densité d'électron non apparié sur cette dernière. En revanche, la fixation du groupe donneur sur une position β interne produit l'effet inverse et réduit ainsi fortement les possibilités de dimérisation du cation radical.¹⁸⁵

Afin de tester les possibilités de post-fonctionnalisation des électrodes de platine modifiées par le poly(**16b**) ont été plongées dans une solution 1 M de $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$ pendant 15 min sous atmosphère contrôlée afin de libérer les groupes thiolate protégés par le TMSE. Les électrodes sont ensuite placées pendant 20 h dans une solution de THF contenant 10 mM de bromoalkylferrocène **20**. Après rinçage, la réponse électrochimique est immédiatement enregistrée. Comme le montre la Fig. 3.4, le CV de la couche présente en plus de la réponse du polymère à 0.90 V, un pic correspondant à l'oxydation du ferrocène à 0.50 V. La stabilité de cette vague d'oxydation sous cyclage de potentiel indique que le ferrocène est immobilisé sur le polymère par greffage covalent.

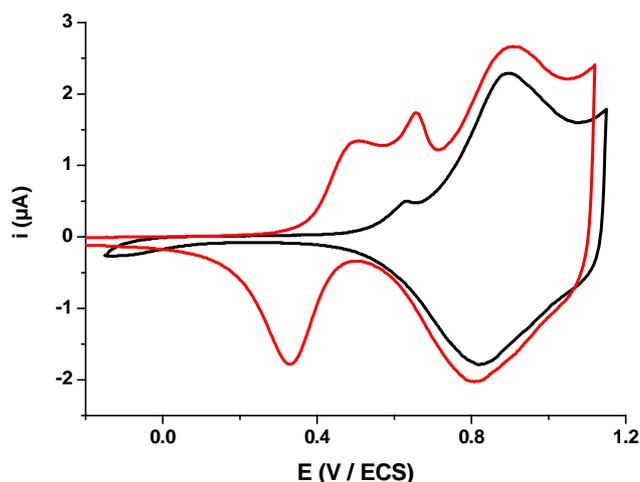


Fig. 3.4. CV du poly(**16b**) avant (en noir) et après fonctionnalisation par le ferrocène **20** (en rouge) dans 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

3.4. Elaboration et caractérisations de monocouches sur or

Les monocouches de thiols **16a** et **16b** sur or ont été préparées comme précédemment. Le temps d'immersion des électrodes dans une solution 1 mM de thiol dans CH_2Cl_2 a été en moyenne de 2.5 jours. Les électrodes modifiées sont ensuite plongées dans CH_2Cl_2 pendant 4 h avant d'être analysées par voltampérométrie cyclique. La Fig. 3.5 représente les CVs des électrodes d'or modifiées. Le premier balayage montre un pic d'oxydation irréversible à $E_{\text{ox}} = 1.10$ et 1.17 V pour les monocouches dérivées de **16a** et **16b**

¹⁸⁵ A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Gotz, P. Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 452, 87.

respectivement. Dès le second cycle, ce pic disparaît et un nouveau système rédox quasi réversible apparaît à 0.92 et 0.91 V pour respectivement **16a** et **16b**. Le fait que l'intensité et la position du nouveau système redox n'évolue quasiment plus après le premier balayage, indique que l'électrooxydation du bithiophène fixé conduit probablement à un unique couplage conduisant aux quaterthiophènes correspondants. Cette hypothèse est par ailleurs confortée par l'analyse des propriétés électrochimiques des SAMs d'un quaterthiophène apparenté (cf chapitre 5). Ce comportement est très différent de celui de la monocouche du thiol **7** où l'électropolymérisation entraîne la croissance progressive d'un polymère à l'électrode avant d'atteindre la stabilisation du signal. Cette différence peut être attribuée à deux causes. D'une part la réactivité des composés **16** est beaucoup plus faible que celle du composé **7** comportant un motif EDOT très réactif. D'autre part, la plus faible longueur de la chaîne alcanethiol des composés **16** (4 carbones vs 10) conduit sans doute à une auto-organisation moins compacte dans la couche. Les molécules étant plus distantes, le couplage de deux d'entre-elles réduit d'autant la probabilité de couplage ultérieur en augmentant encore la distance avec les molécules voisines.

On peut enfin noter que les molécules **16a** immobilisées sur or dimérisent alors que ce couplage n'est pas observé en solution. Cette différence pourrait être attribuée à une augmentation de la concentration locale en cation radicalux due à l'immobilisation.

Les taux de couverture (Γ) des quaterthiophènes générés sur la surface d'or à partir des composés **16** ont été déterminés par coulométrie sur des électrodes planes d'or de surface connue en considérant la vague d'oxydation correspond à un processus à deux électrons (cf Chapitre 5). Des valeurs de Γ de 5×10^{-10} et 4×10^{-10} mol cm^{-2} ont été obtenues pour les quaterthiophènes dérivés de **16a** et **16b**.

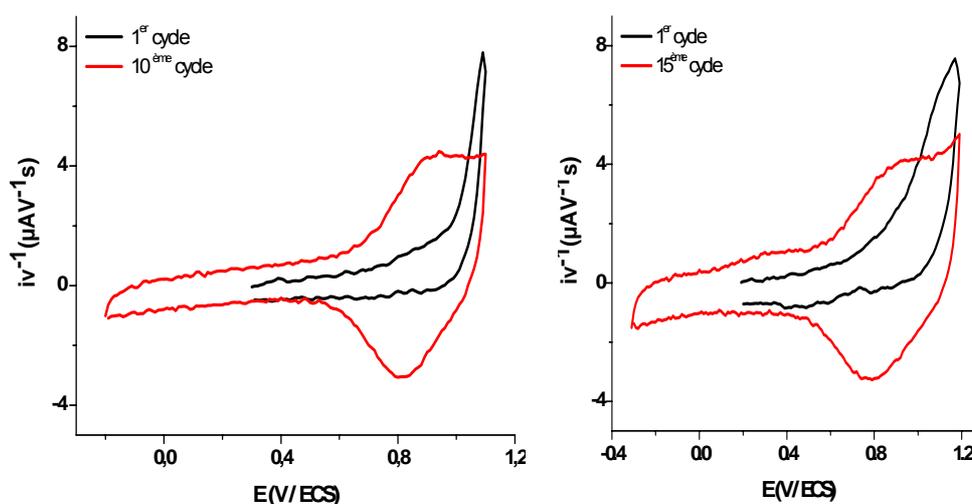


Fig. 3.5. CV ($i/v = f(E)$) des monocouches de **16a** (gauche) et **16b** (droite) dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : billed'or modifiée

Afin de procéder à la fonctionnalisation des monocouches dérivées de **16a** et **16b**, les électrodes ont été immergées 15 min dans une solution 1 M de $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{THF}$ afin de déprotéger le thiolate résiduel, puis, après un rinçage rapide par le THF, dans une solution 10 mM de bromoalkylferrocène **20** dans le THF pendant 30 à 60 min. Après un rinçage abondant au THF, les électrodes ont été analysées par voltampérométrie cyclique.

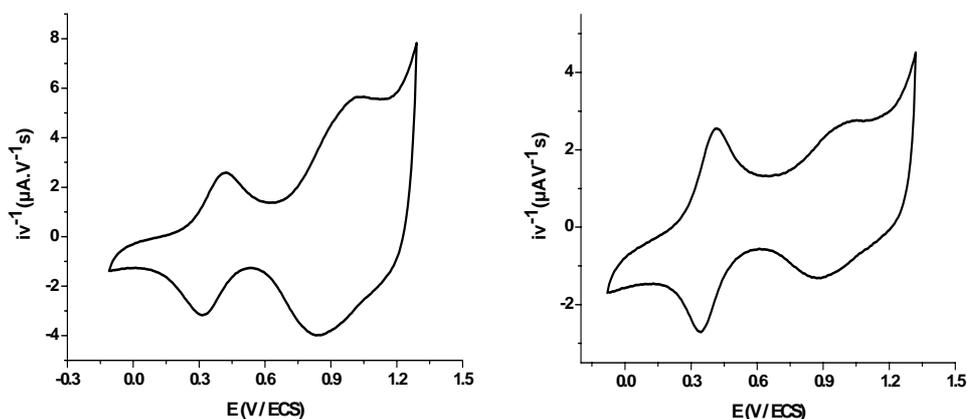


Fig. 3.6. CVs des monocouches de **16a** (gauche) et **16b** (droite) après fonctionnalisation par le dérivé du ferrocène **20**. Conditions : 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, électrode de travail : électrode d'or modifiée, $v = 20 \text{ V s}^{-1}$

Dans les deux cas, le CV montre qu'en plus de la signature du quaterthiophène vers 1.00 V, un nouveau système rédox réversible caractéristique du ferrocène apparaît à 0.42 V (Fig. 3.6). L'intensité du signal associé au ferrocène varie linéairement avec la vitesse de balayage comme attendu pour une espèce redox immobilisée (Fig. 3.7).

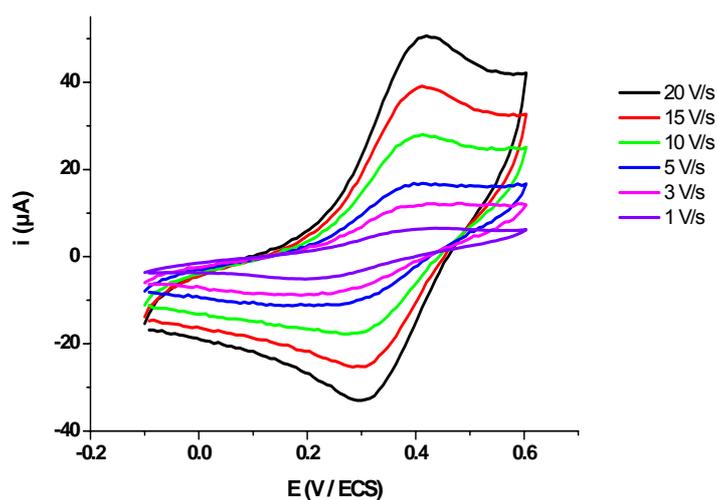


Fig. 3.7. Variation du signal associé au motif ferrocène du CV de la monocouche **16b** fonctionnalisée par le dérivé **20** avec la vitesse de balayage dans 0.10M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, électrode de travail : bille d'or modifiée

En considérant une oxydation biélectronique du quaterthiophène (cf chapitre 5), l'intégration des vagues d'oxydation du ferrocène et du quaterthiophène montre que la

fonctionnalisation de la monocouche n'est pas totale. On atteint ainsi un taux de fonctionnalisation de 30% pour les monocouches de **16a** et de 60% dans le cas des monocouches de **16b**. Cette différence pourrait être liée à une meilleure accessibilité des groupes thiolate dans le cas de **16b**.

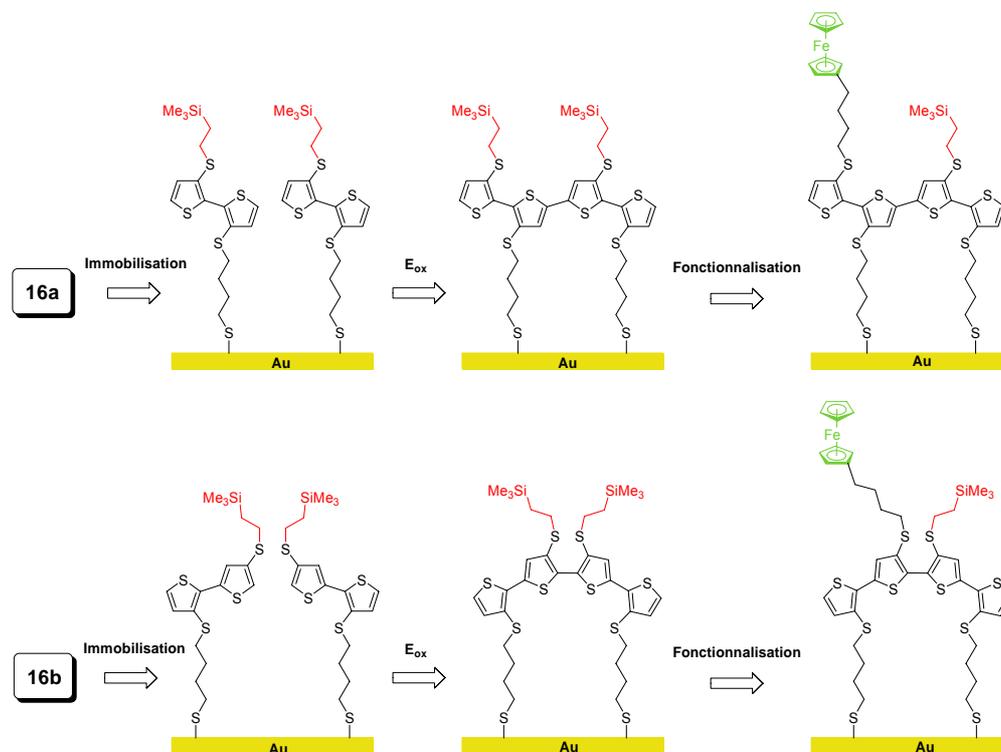


Schéma 3. 8

3.5 Conclusion

Nous avons synthétisé les 2,2'-bithiophènes monothiol isomères de position **16a** et **16b** en développant une méthodologie de synthèse basée sur la déprotection sélective de fonctions thiolate bloquées par les groupements 2-cyanoéthyle et 2-triméthylsilyléthyle. L'ensemble des résultats montre qu'après immobilisation sur or, l'oxydation électrochimique des bithiophènes conduit à une dimérisation pour former des unités quaterthiophène possédant chacune deux groupes TMSE-sulfanyles.

Ces fonctions bloquées résiduelles ont été ensuite utilisées pour réaliser la fonctionnalisation chimique des monocouches à l'aide d'un dérivé du ferrocène. L'ensemble des résultats obtenus montre que la position relative des substituants alkylsulfanyles exerce une influence déterminante à la fois pour le processus de couplage électrochimique en solution et également pour l'efficacité de la réaction de fonctionnalisation. Bien que dans ce dernier cas l'analyse des relations entre la structure des précurseurs et les taux de fonctionnalisation observés nécessite des études complémentaires, ces premiers résultats confirment la validité de notre approche de la fonctionnalisation de monocouches électroactives par déblocage séquentiel de fonctions thiolate protégées.

Chapitre 4

Quaterthiophènes mono- et disubstitués par des alcanethiols : effet du mode de fixation sur les propriétés

4.1 Introduction

Nous avons montré que des monocouches de quaterthiophènes fixés doublement à la surface d'or et fonctionnalisables pouvaient être obtenues par immobilisation de bithiophène suivie d'une électrodimérisation. Cependant, le processus de dimérisation électrochimique n'est pas totalement contrôlable. Aussi, afin de pouvoir disposer de monocouches de systèmes conjugués étendus parfaitement définis et fonctionnalisables ultérieurement, nous avons synthétisé différentes séries de quaterthiophènes substitués par deux chaînes alcanethiol en positions α, α' terminales ou en positions β latérales ainsi qu'un exemple de sexithiophène porteur de deux chaînes alcanethiol latérales. Afin d'analyser l'effet du mode de fixation sur les propriétés des monocouches, un quaterthiophène porteur d'une seule chaîne alcanethiol a également été synthétisé.

4.2 Synthèse des thiols

4.2.1 Oligothiophènes substitués en position(s) β par des chaînes alcanethiol

La préparation de ce type de composé s'appuie sur la synthèse du quaterthiophène **23** possédant deux groupes thiolates protégés par le groupe CNE (Schéma 4. 1).¹⁸⁶

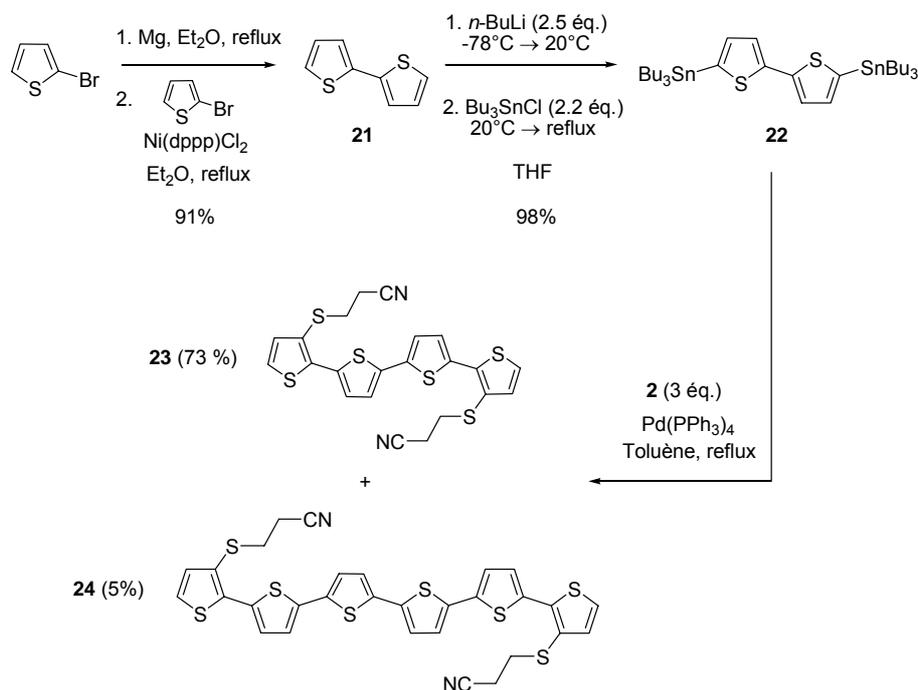


Schéma 4. 1

¹⁸⁶ P. van Hal, E.H.A. Beckers, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, B. Jusselme, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5415.

Ainsi, le 2,2'-bithiophène **21** a été préparé selon la méthode de Kumada.¹⁸⁷ Le 5,5'-bis(tributylstannyl)-2,2'-bithiophène **22** est obtenu par double déprotonation du 2,2'-bithiophène **21** par *n*-BuLi suivie de l'addition de chlorure de tributylétain.¹⁸⁸ Le double couplage de Stille entre les composés **2** et **22** en présence de Pd(PPh₃)₄ conduit au quaterthiophène **23** accompagné d'environ 5% de sexithiophène **24**. Ce dernier provient probablement d'une réaction parasite d'homocouplage¹⁸⁹ du composé **22** conduisant à un quaterthiophène distannique intermédiaire. La séparation des deux composés **23** et **24** est possible par chromatographie ou recristallisation mais reste difficile. Afin de résoudre ce problème de purification, les groupes CNE du mélange (**23+24**) ont été remplacés par des groupes TMSE pour donner un mélange de **25** et **26** plus facilement séparables par chromatographie (Schéma 4. 2).

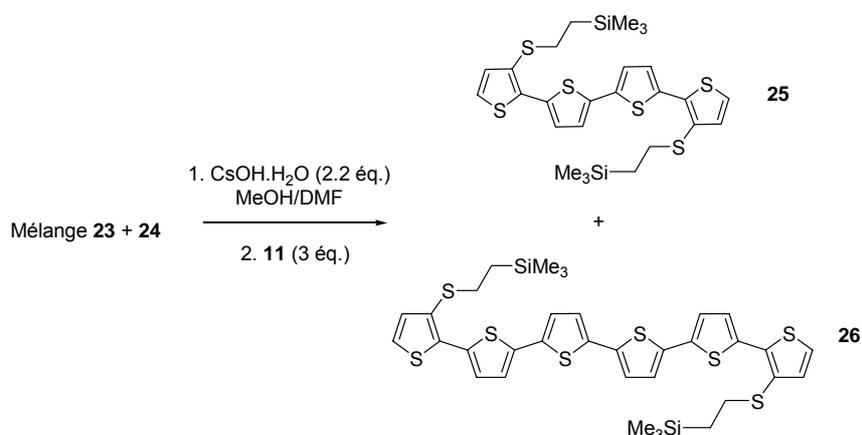


Schéma 4. 2

Après une double déprotection soit du composé **23** en présence de CsOH, soit du composé **25** en présence de Bu₄NF dans le THF, le dithiolate formé réagit avec le dérivé bromé **18** pour donner le dithioester **27**. Enfin, le dithiol **28** est obtenu par réduction des deux fonctions thioester à l'aide de DIBAL-H (Schéma 4. 3). D'après la RMN ¹H, le dithiol **28** s'oxyde lentement en disulfure. Ce comportement est général aux dithiols qui doivent être stockés au froid et sous azote ou en boîte à gants. Enfin, la réalisation des monocouches doit être effectuée avec des dithiols fraîchement purifiés par chromatographie.

¹⁸⁷ K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima and M. Kumada, A. Minato and K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347.

¹⁸⁸ Y. Wei, Y. Yang, J-M. Yeh, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2659.

¹⁸⁹ G.P. Roth, V. Farina, L.S. Liebeskind, E. Pena-cabrera, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2191.

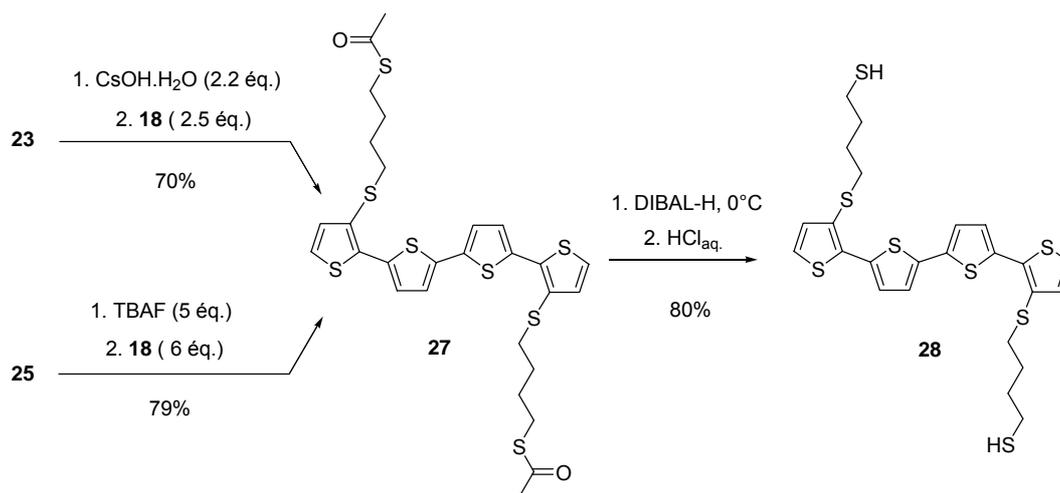


Schéma 4.3

Afin d'analyser l'effet du mode de fixation (simple ou double) sur les propriétés des monocouches sur or, nous avons préparé le thiol **31**. La monodéprotection sélective du composé **23** en présence d'un équivalent de base suivie d'une alkylation avec le 1-iodopentane conduit au composé **29**. Le groupe CNE-sulfanyl de **29** est mis à profit pour obtenir le monothiol **31** via le thioester **30** selon la procédure décrite précédemment (Schéma 4.4).

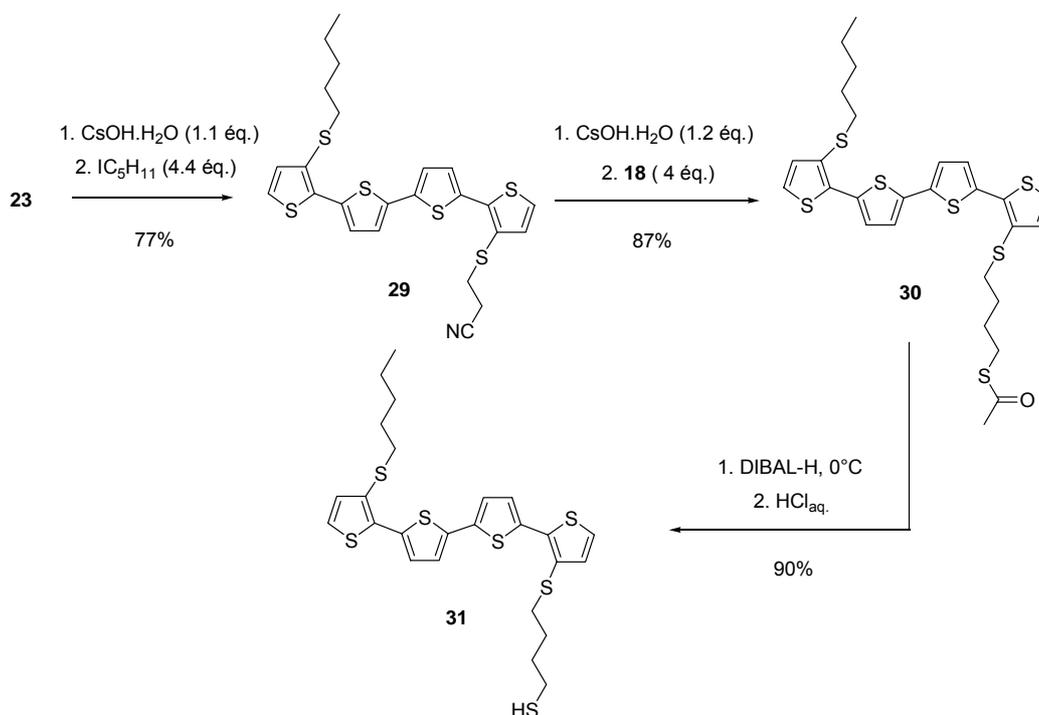


Schéma 4.4

Le monothiol **31** a également été oxydé chimiquement par l'action du chlorure ferrique pour conduire au disulfure **32** (Schéma 4.5).

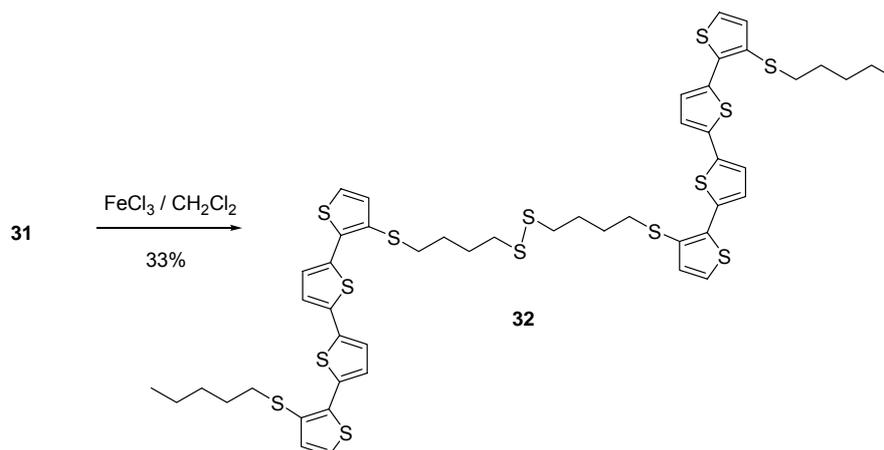


Schéma 4. 5

Le sexithiophènedithiol **37** a été préparé selon la procédure décrite dans le Schéma 4. 6. Un double couplage de Stille entre le dibromo-quaterthiophène **33** et le dérivé stannique **34** conduit à la formation du sexithiophène **35**.¹⁹⁰ Après une double déprotection en milieu basique des deux groupes thiolate puis alkylation par le dérivé bromé **18**, le dithioester **36** est transformé en dithiol **37** à l'aide de DIBAL-H.

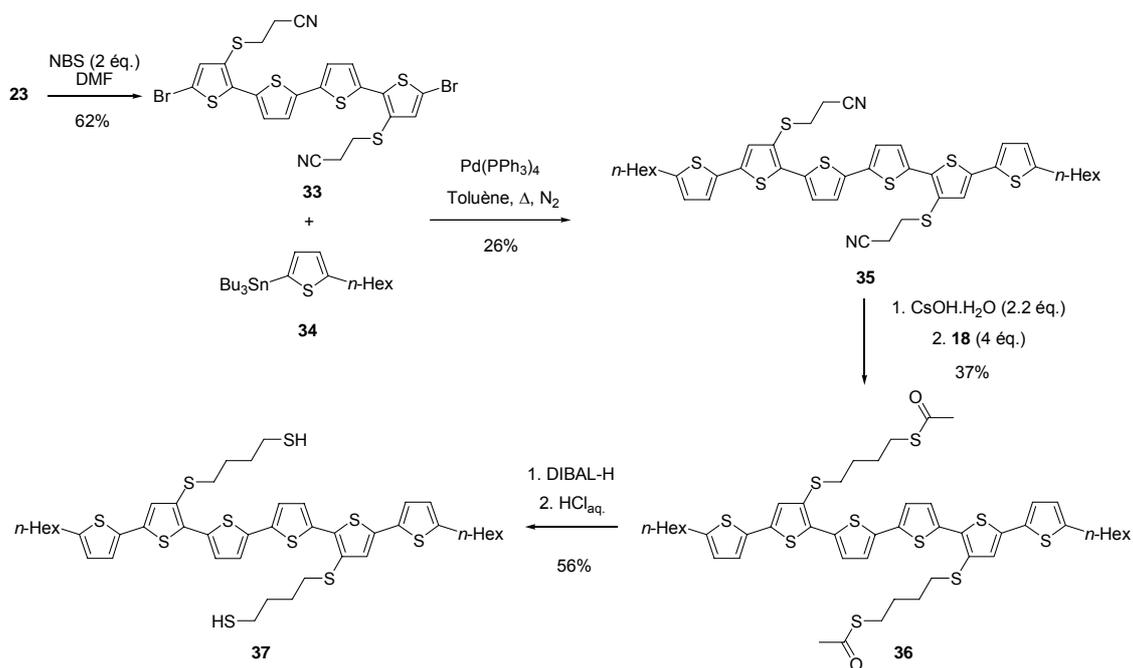
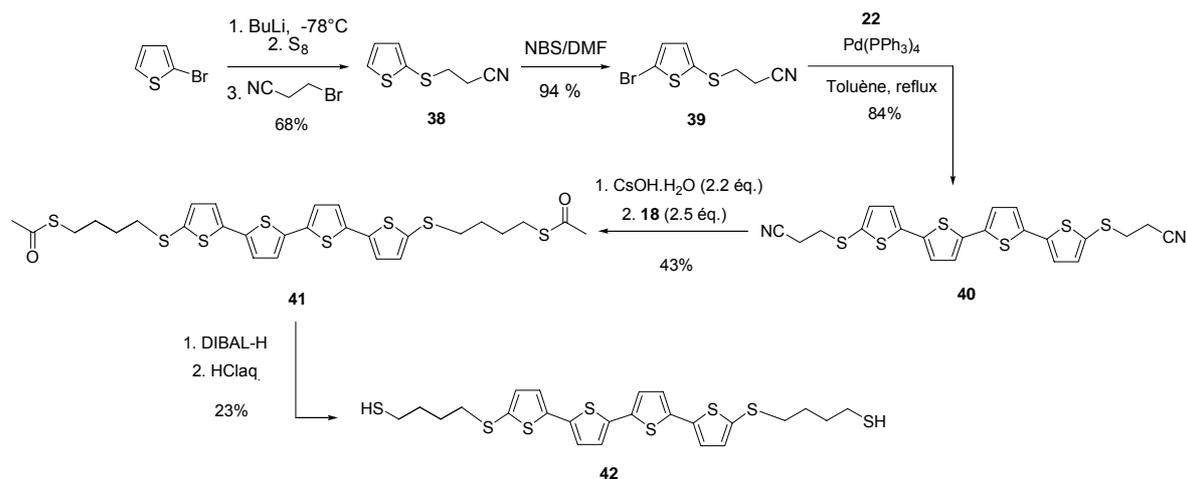


Schéma 4. 6

¹⁹⁰ B. Jousseme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, E. Levillain, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5297.

4.2.2 Quaterthiophène disubstitué en positions α par deux chaînes alcanethiol

La synthèse du quaterthiophène **42** a été réalisée à partir du synthon **40** selon une stratégie de synthèse analogue à celle utilisée pour la préparation de son isomère de position **28** (Schéma 4. 7). Le composé **40** a été obtenu par double couplage de Stille entre le distannique **22** et un excès de dérivé bromé **39**. On peut noter que la substitution en positions α et α' entraîne une diminution importante de la solubilité des quaterthiophènes ce qui complique les étapes de purification.



4.3. Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution

4.3.1 Spectroscopie UV-visible

Le Tableau 4.1 regroupe les maxima d'absorption et les potentiels d'oxydation des quaterthiophènes et sexithiophènes étudiés dans ce chapitre.

Les quaterthiophènes présentent un maximum d'absorption vers 400-410 nm tandis que les maxima d'absorption des sexithiophènes sont situés vers 440-460 nm. A noter que les quaterthiophènes **40-42** n'ont pas pu être analysés par voltampérométrie cyclique en raison de leur solubilité insuffisante dans les solvants usuels.

4.3.2 Comportement électrochimique des quaterthiophènes

Le CV des différents quaterthiophènes **25**, **27** et **30** présente deux vagues d'oxydation monoélectroniques réversibles vers 0.80 et 1.00 V et correspondant à la formation d'un radical cation et un dication stables (Fig. 4.1). Cependant, l'effet inductif attracteur des groupes cyano du composé **23** conduit à un déplacement positif des deux pics d'oxydation ($E_{ox}^1 = 0.94$ V et $E_{ox}^2 = 1.10$ V).

Tableau 4.1. Maxima d'absorption UV-vis dans CH₂Cl₂ et potentiels d'oxydation des quater- et sexithiophènes (1 mM) dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN-CH₂Cl₂ 1:1, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Composé	λ_{max} (nm)	E_{ox}^1 (V/ECS)	E_{ox}^2 (V/ECS)
23	403	0.94	1.10
24	442	0.82 ^a	1.05 ^a
25	411	0.85	1.02
26	444	nd	nd
27	405	0.81	0.98
28	408	0.80	1.00
29	403	nd	nd
30	406	0.85	1.05
31	407	0.80	1.05
32	407	0.79	1.11
35	453	nd	nd
36	456	0.69	1.01
37	455	0.68	1.05
40	404	nd	nd
41	413	nd	nd
42	411	nd	nd

^a concentration inférieure à 1 mM. nd : non déterminé.

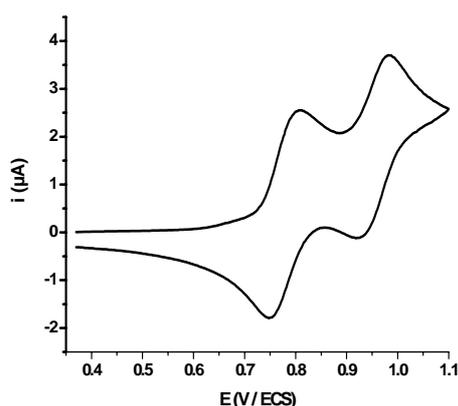


Fig. 4.1. CV du dithioester **27** 10^{-3} M dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂-CH₃CN 1:1, $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

Le CV du dithiol **28** et du monothiol **31** présente deux vagues d'oxydation successives à des potentiels analogues à celles des précurseurs **27** et **30** (Fig. 4.2 et Tableau 4.1). Toutefois, dans les deux cas, l'allure du premier pic diffère nettement de celle

du second. Pour le monothiol **31**, on observe un élargissement du premier pic tandis que pour le di-thiol **28** le premier pic est beaucoup plus intense que le second.

La déconvolution des CV confirme ces observations et révèle un processus biélectronique pour le monothiol **31** et triélectronique pour le dithiol **28**. Ces résultats indiquent que dans les deux cas, la première vague d'oxydation correspond en fait à la superposition de l'oxydation du système conjugué du quaterthiophène et de l'oxydation d'une (**31**) ou de deux (**28**) fonctions thiol.

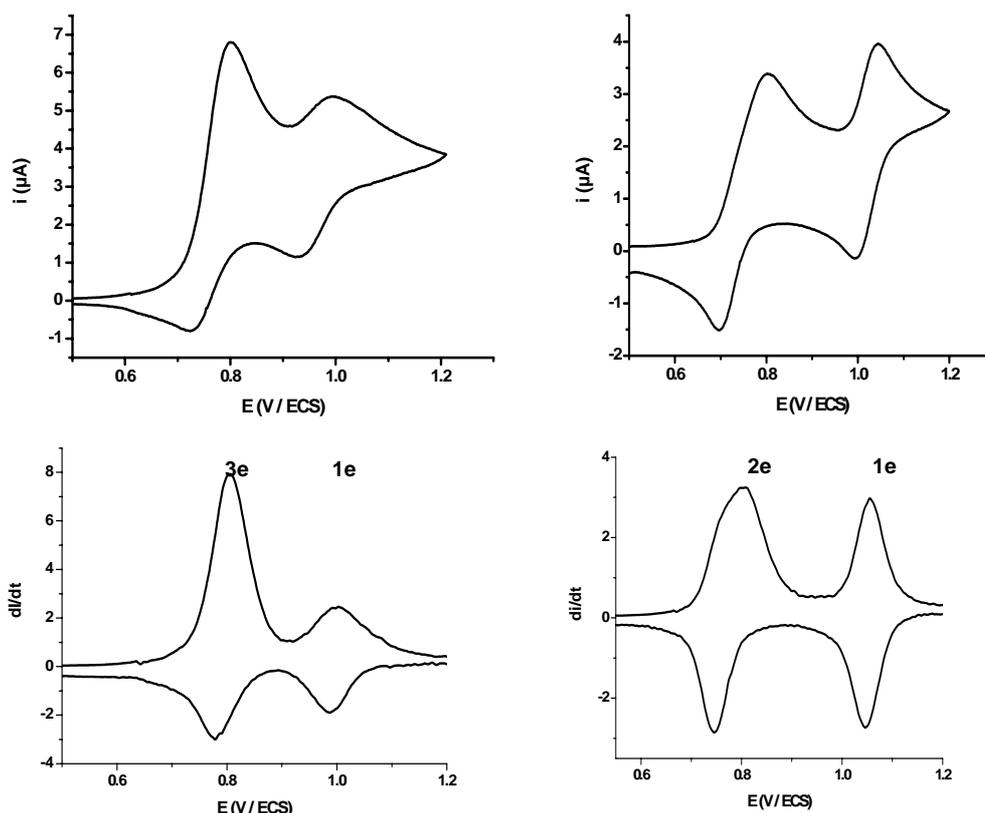


Fig. 4.2. CVs (haut) et CVs déconvolués (bas) des composés **28** (gauche) et **31** (droite) 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ 1:1, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

L'oxydation de la fonction thiol est clairement mise en évidence dans le cas du monothiol **31** analysé avec une électrode de travail en or (Fig. 4.3). Alors que les pics d'oxydation du quaterthiophène sont quasiment identiques à ceux observés sur platine (0.81 et 1.05 V), l'oxydation de la fonction thiol est déplacée significativement vers des potentiels positifs et apparaît sous la forme d'une vague distincte à 0.96 V. De plus, dans ce cas l'oxydation du thiol en radical cation est irréversible et conduit probablement à la formation d'un disulfure.

Le CV du disulfure **32** confirme cette conclusion et montre que dans ce cas on retrouve les deux pics d'oxydation réversibles monoélectroniques caractéristiques du quaterthiophène à 0.80 et 1.09 V/ECS (Fig. 4.4).

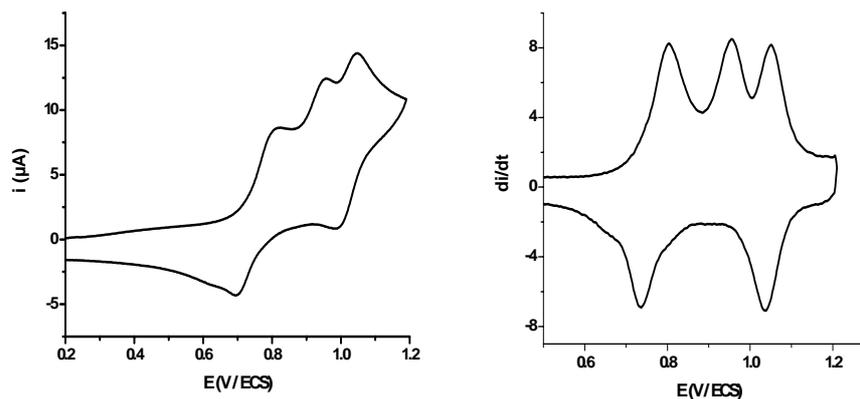


Fig. 4.3. CV et CV déconvolué du composé **31**, 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ 1:1, $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : Au

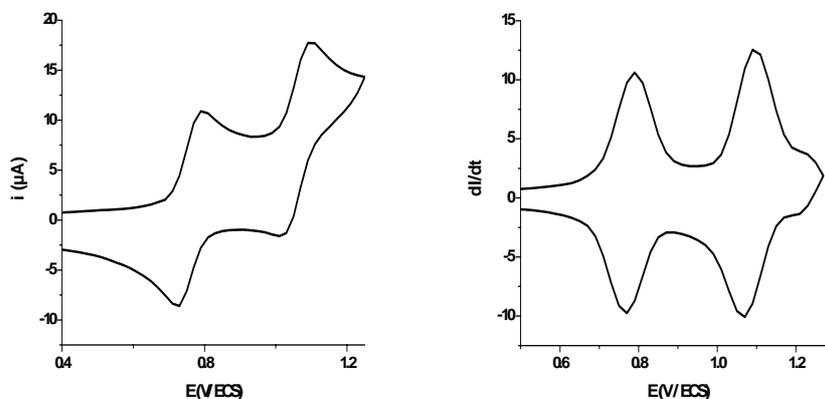


Fig. 4.4. CV (gauche) et CV déconvolué (droite) du disulfure **32** 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ 1:1, $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

L'application de balayages répétés entre 0.20 V et 1.20 V à une solution de dithiol **28** conduit à l'apparition d'un nouveau système quasi-réversible vers 0.6 V avec une augmentation régulière des courants d'oxydation et de réduction. Ce comportement est caractéristique de l'électrodéposition d'une espèce électroactive à l'électrode. Le CV du dépôt enregistré dans un milieu électrolytique dépourvu de monomère présente un pic d'oxydation intense vers 0.9 V mais le système redox observé vers 0.6 V lors de la croissance du dépôt a complètement disparu. Ce CV est stable sous cyclages de potentiel et même après sonication.

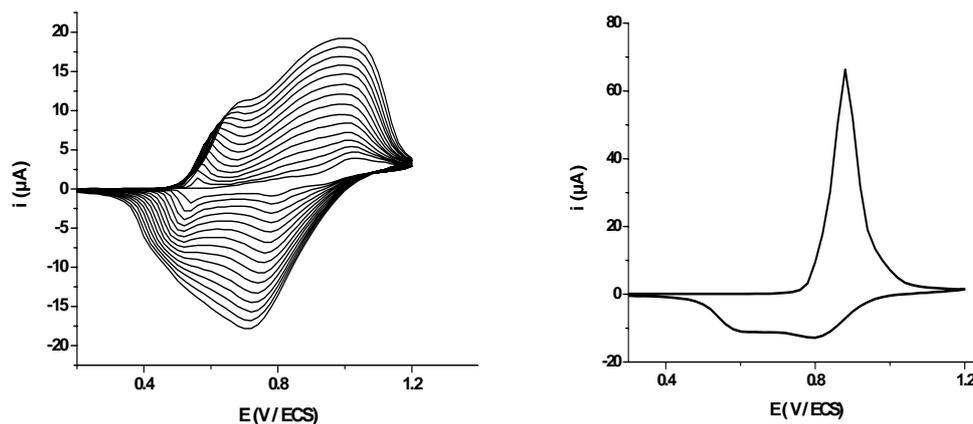


Fig. 4.5. Electrodeposition potentiodynamique à partir d'une solution de **28** 1 mM dans 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (gauche) et réponse de l'électrode modifiée dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (droite), $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : Au

L'absence de pic d'oxydation à un potentiel inférieur à celui correspondant à l'oxydation du quaterthiophène en radical cation (0.80 V), indique que le dépôt à l'électrode ne contient pas d'oligomères conjugués résultant d'un couplage de cations radical quaterthiophène. Ce qui est par ailleurs en accord avec la stabilité observée du cation radical des quaterthiophènes. L'ensemble de ces résultats suggère par conséquent que le dépôt à l'électrode résulte de l'oxydation du groupement S-H en S-S pour former un polydisulfure. Des résultats similaires ont été publiés récemment à partir de dérivés du tétrathiafulvalène porteurs de deux ou plusieurs chaînes alcanethiol.^{88b,191,192}



Fig. 4.6. Films de poly(**28**) déposés sur ITO à l'état neutre (jaune) et à l'état oxydé (bleu)

L'électrodeposition du dithiol **28** a été réalisée sur électrode de verre recouverte d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les clichés de la fig. 4.6 montrent les dépôts obtenus après application de potentiels de - 0.20 et 1.40 V. Le film apparaît jaune à l'état neutre et bleu à l'état dopé. Compte tenu du mécanisme de croissance du dépôt, ces spectres

¹⁹¹ H. Fujihara, H. Nakai, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Commun.*, **1999**, 737.

¹⁹² G. Trippé, thèse de Doctorat de l'Université d'Angers et d'Odense, **2001**.

correspondent en fait à ceux du quaterthiophène immobilisé à la surface de l'électrode sous la forme d'un polydisulfure (Schéma 4.7)

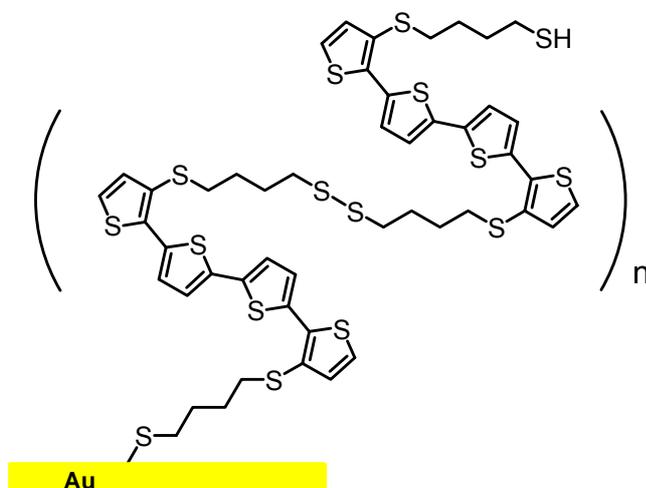


Schéma 4.7

4.3.3 Sexithiophènes

Le CV du sexithiophène dithioester **36** présente deux vagues d'oxydation monoélectroniques réversibles correspondant à la formation du radical cation à 0.69 et 1.01 V. Le CV du dithiol **37** présente deux vagues d'oxydation à 0.68 et 1.05 V (Tableau 4.1). Comme déjà observé pour le quaterthiophène dithiol **28**, l'application de balayages de potentiels récurrents entre 0.0 et 1.20 V conduit à une augmentation de l'intensité des vagues caractéristique de l'électrodéposition d'un matériau électroactif avec en particulier la croissance d'un pic étroit centré vers 0.60V.

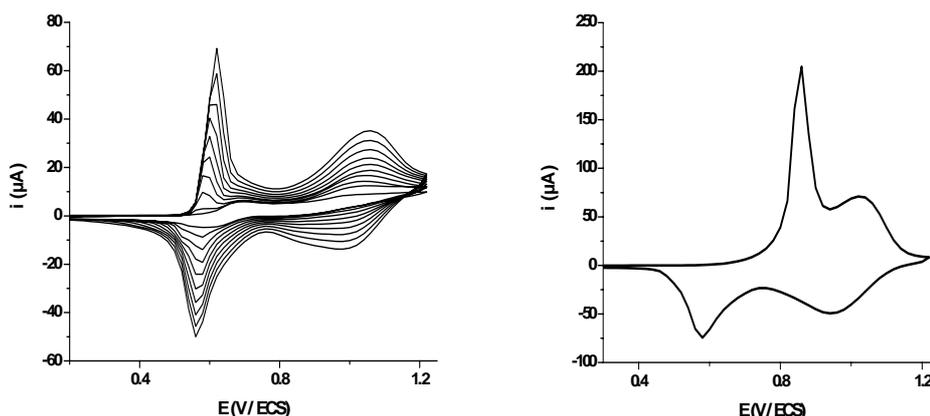


Fig. 4.7. Electrodeposition potentiodynamique à partir d'une solution de **37** 1 mM dans 0.1 M Bu₄NPF₆/(CH₂Cl₂:CH₃CN=1/1) (gauche), et CV du dépôt dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN (droite), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, électrode de travail : Au

Le CV du matériau déposé enregistré dans un milieu exempt de monomère est parfaitement stable sous cyclage de potentiels ou après sonication. Cependant, le pic

intense à 0.60 V observé lors de la croissance du matériau n'apparaît plus et le CV présente un pic intense vers 0.90 V suivi d'une vague d'oxydation à 1.05 V. Comme dans le cas du dithiol **28**, le matériau électrodéposé correspond probablement à un polydisulfure.

4.4 Monocouches immobilisées sur or

4.4.1 Elaboration et caractérisation électrochimique

Les monocouches ont été préparées selon la procédure décrite dans le chapitre 2. La formation de monocouches à l'aide d'une solution millimolaire du monothiol **31** dans CH_2Cl_2 nécessite un temps de trempage des électrodes de 24 h. Le CV de la monocouche présente deux pics d'oxydation réversibles caractéristiques du quaterthiophène à 0.83 et 1.15 V, valeurs voisines de celles observées en solution. La variation linéaire du courant de pic avec la vitesse de balayage confirme la fixation du monothiol sur la surface d'or. Le taux de couverture d'une monocouche préparée sur électrode d'or plane est de l'ordre de $\Gamma = 4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, valeur caractéristique de la formation d'une monocouche.¹⁹³

Cependant, l'efficacité du greffage de ce monothiol est faible. Une électrode sur trois en moyenne permet l'accroche du monothiol et la couche ne résiste généralement pas à la sonication. Enfin, cette couche se désorbe progressivement comme le montre la diminution de la réponse électrochimique après 24 h de stockage en conditions atmosphériques (Fig. 4.8).

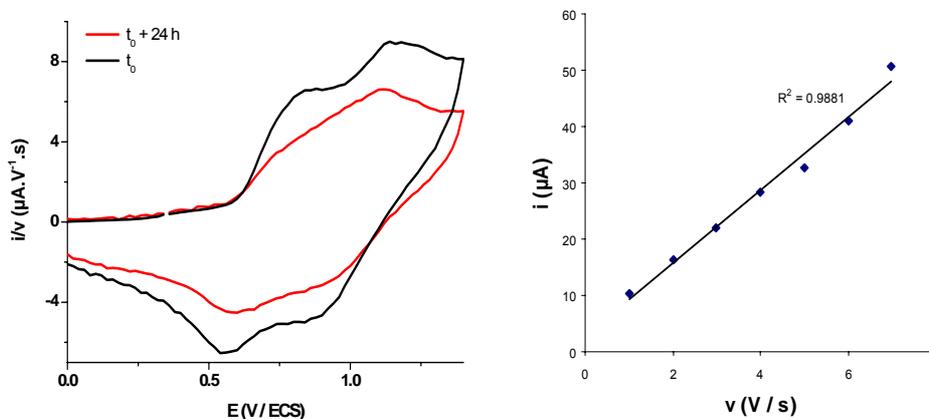


Fig. 4.8. Evolution du CV de la monocouche de **31** à 6 V/s en fonction du temps (gauche) et variation de l'intensité de courant du 2^{ème} pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (droite) dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, électrode de travail : bille d'or modifiée.

Dans le cas du dithiol **28**, 3 h de trempage suffisent pour obtenir une réponse électrochimique stable caractéristique d'une monocouche (Fig. 4. 9). Le CV de la monocouche montre deux pics rédox caractéristiques du quaterthiophène à 0.84 et 1.08 V. Le courant de pic varie linéairement avec la vitesse de balayage comme attendu pour une réaction de surface. Contrairement au monothiol **31**, toutes les électrodes testées conduisent

¹⁹³ H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.*, **1996**, 19, 109.

à la formation d'une monocouche très stable. La réponse électrochimique reste ainsi identique après plus de 400 cycles entre -0.40 et 1.20 V et après sonication ou encore après une semaine de stockage à l'ambiante. Le taux de couverture ($\Gamma = 2 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²) est plus faible que celui du monothiol **31** ($\Gamma = 4 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²). Ce résultat est en accord avec la double accroche du dithiol **28** qui induit une orientation horizontale de la molécule sur la surface et conduit donc à densité de molécules plus faible par unité de surface.

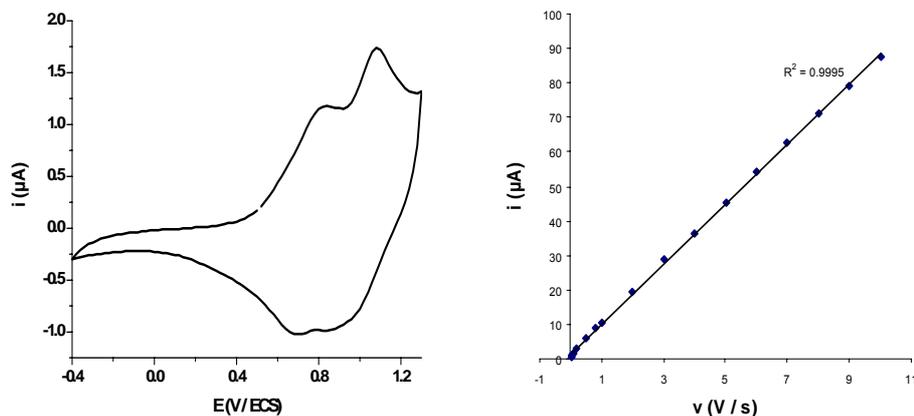


Fig. 4. 9. CV de la monocouche du composé **28** à 0.1 V/s (gauche) et variation de l'intensité de courant du 2^{ème} pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (droite) dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, électrode de travail : bille d'or modifiée

Le sexithiophène dithiol **37** conduit également à la formation de monocouches reproductibles stables sous cyclage de potentiel, sonication et après stockage prolongé à l'ambiante. Cependant, contrairement au dithiol **28**, la monocouche de **37** ne donne une réponse électrochimique observable qu'à grande vitesse de balayage. Les deux systèmes rédox du sexithiophène coalescent alors en une seule vague à 1.08 V. La comparaison avec le quaterthiophène **28**, montre une diminution de la valeur de Γ à 1.5×10^{-10} mol cm⁻² ce qui est cohérent avec l'extension du système conjugué.

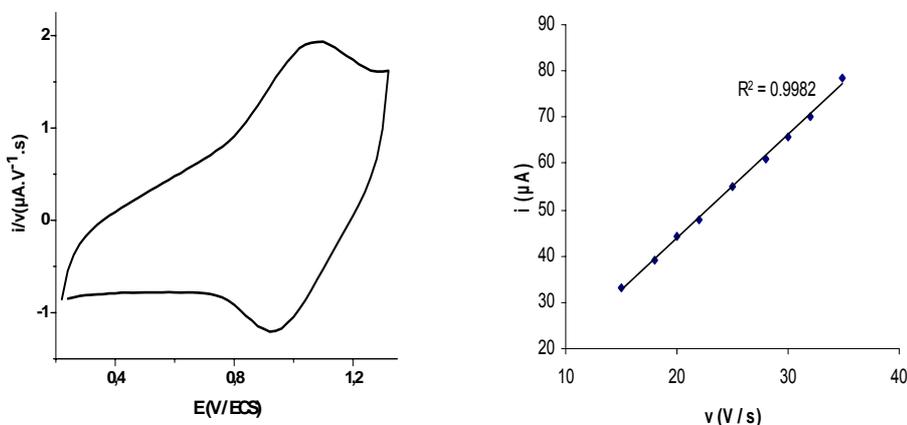


Fig. 4. 10. CV (i/v) de la monocouche du composé **37** à 20 V/s (à gauche) et variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (à droite) dans 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, électrode de travail : bille d'or modifiée

Le greffage du quaterthiophène porteur de groupe dithiol **42** sur or a été effectué mais la préparation de ces « monocouches » est rendue difficile par la très faible solubilité de la molécule qui conduit à des temps de trempage beaucoup plus longs. Les couches obtenues résultent non seulement de la fixation chimique des thiols sur l'or mais aussi de leur physisorption, difficile à empêcher malgré des rinçages abondants.¹⁶⁷ La diminution rapide du signal électrochimique est probablement associée à une redissolution des espèces physisorbées.

4.4.2 Analyse structurale des monocouches

Les composés **28** et **31** sont purifiés par chromatographie sur silice avant de préparer les monocouches sur plaque d'or. Cette purification est nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles en particulier dans le cas du dithiol **28** qui, après un temps de stockage se converti partiellement en disulfure pouvant conduire à la formation de multicouches sur l'or. Le Tableau 4.2 rassemble les durées d'immersion des plaques d'or, les épaisseurs des monocouches mesurées par ellipsométrie et les angles de contact avec de l'eau déionisée obtenus avec les deux molécules.

Tableau 4.2. Monocouches des composés **28** et **31** : conditions de préparation, épaisseur et angle de contact.

Monocouche	Durée d'immersion (h)	Épaisseur (Å)	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (°)
Dithiol 28	3 h	14.0	$83.5 \pm 1^\circ$
		11.8	
Monothiol 31	70 h	11.7	$89 \pm 1^\circ$
		9.3	

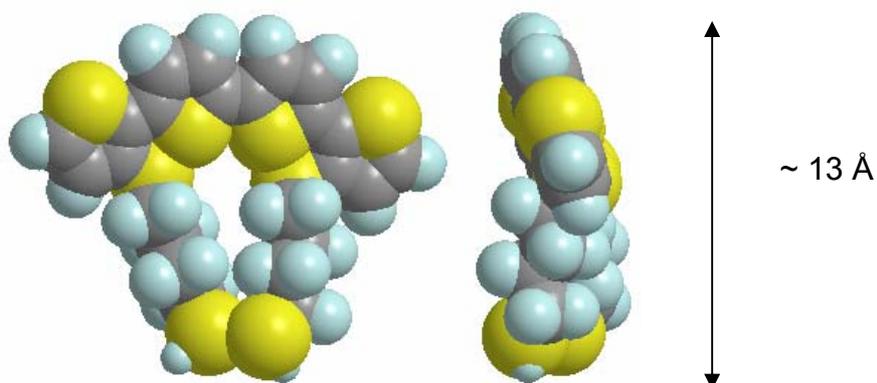


Fig. 4. 11. Conformation du dithiol **28** favorable à une double accroche sur l'or (modélisation réalisée avec le logiciel MOPAC-ChemDraw 3D)

Les monocouches de **28** présentent une épaisseur de 12-14.0 Å cohérente avec une double accroche. En effet, la modélisation avec le logiciel MOPAC3D (Module de

ChemOffice 2004), conduit à une monocouche de ~ 13 Å d'épaisseur (Fig. 4. 11). De plus, l'angle de contact mesuré sur la couche est caractéristique d'une surface constituée de systèmes aromatiques comme le thiophène.^{120c,167,194}

Dans le cas des monocouches du composé **31**, l'épaisseur varie de 9.3 à 11.7 Å. Une seule accroche étant envisageable *via* l'unique fonction thiol, une épaisseur plus importante était attendue. La présence d'une chaîne pentylsulfanyl devrait augmenter le caractère hydrophobe de la surface et conduire par conséquent à une augmentation significative de la valeur de $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ (valeur voisine de 105° pour des terminaisons alcane).¹⁹⁵ Or l'angle de contact mesuré n'est que de $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 89 \pm 1^\circ$. Cette valeur et les résultats d'ellipsométrie suggèrent que les molécules ne s'orientent pas verticalement sur la surface avec les chaînes alkyles pointées vers le haut.

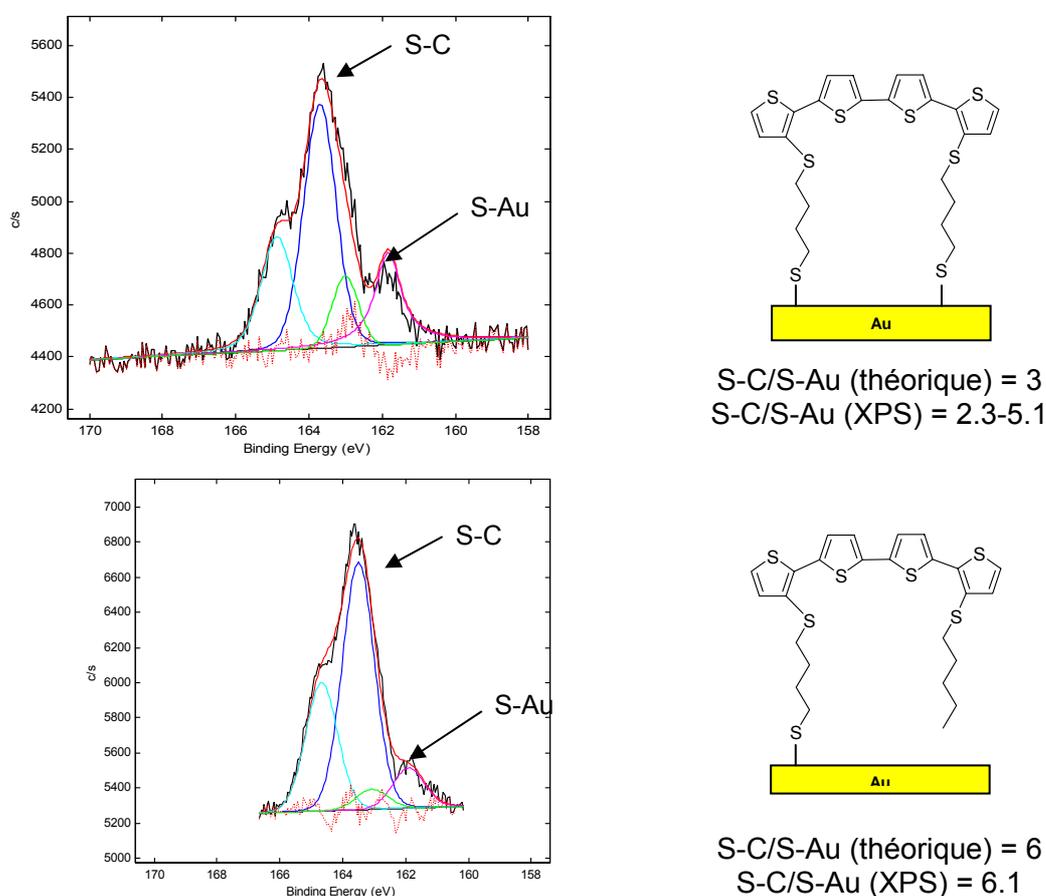


Fig. 4.12. Spectres XPS haute résolution de la région S2p des monocouches de **28** (en haut) et **31** (en bas) sur l'or et organisation possible des molécules sur la surface

¹⁹⁴ a) C.A. Widrig, C. Chung, M.D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 310, 335. b) Joseph T. Sullivan, Katherine E. Harrison, Joseph P. Mizzell, III, S. Michael Kilbey, II, *Langmuir*, **2000**, 16, 9797.

¹⁹⁵ Y. Fadeev, J. McCarthy, *Langmuir*, **2000**, 16, 7268; R. Etchenique, V. L. Brudny, *Langmuir*, **1996**, 12, 5064; Henrik H. J. Persson, Walter R. Caseri, and Ulrich W. Suter, *Langmuir*, **2001**, 17, 3643; Paul E. Laibinis and George M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1990.

4.5 Conclusion

Nous avons mis au point la synthèse sélective de quaterthiophènes porteurs d'une ou deux chaînes alcanethiol *via* des séquences de protection/déprotection de fonctions thiolate fixées en positions 2 ou 3 du cycle thiophène. Cette approche a été étendue à la préparation d'un sexithiophène substitué par deux chaînes alcanethiol. L'analyse par voltampérométrie cyclique de ces composés en solution a montré que l'oxydation électrochimique des quaterthiophènes et du sexithiophène dithiol conduisait à la formation d'un polymère de type polydisulfure à l'électrode.

Ces composés thiol ont ensuite été utilisés pour la préparation de monocouche sur or. Les analyses de surface réalisées sur les monocouches indiquent que les quaterthiophènes dithiol **28** et monothiol **31** conduisent respectivement à une double et une simple fixation sur l'or ce qui confère des caractéristiques électrochimiques et des propriétés de surface différentes aux monocouches correspondantes. En particulier, la double fixation des oligothiophènes horizontalement sur la surface conduit à une amélioration considérable de la stabilité des couches sous cyclage et sous stockage prolongé.

Chapitre 5

Fonctionnalisation de monocouches de quaterthiophènes immobilisés sur or

5.1 Introduction

Au cours des chapitres précédents nous avons montré que l'utilisation de précurseurs possédant différents type des groupes fonctionnels sélectivement libérables permettait d'effectuer la fonctionnalisation de monocouches après fixation. D'autre part, nous avons également clairement démontré que le double ancrage horizontal d'un système conjugué relativement étendu comme un quater- ou un sexi-thiophène conduisait à des monocouches reproductibles considérablement plus stables que leurs analogues simplement liés.

L'objectif de ce dernier chapitre va donc consister à capitaliser ces différents acquis pour l'élaboration de monocouches d'oligothiophènes doublement fixés auxquels une fonction spécifique va être conférée soit avant soit après immobilisation (Schéma 5. 1).

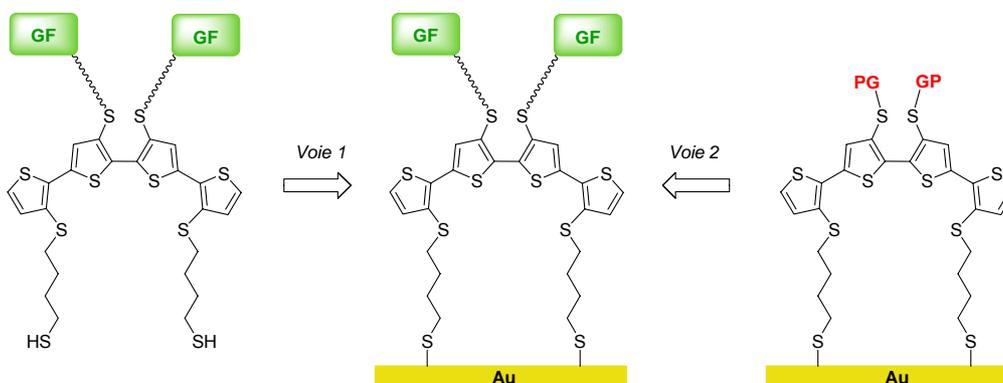


Schéma 5. 1

5.2 Synthèse des quaterthiophènes fonctionnalisés

La synthèse des divers quaterthiophènes pour l'élaboration de monocouches fonctionnalisées sur or repose sur le synthon clé **45** possédant quatre groupes thiolate protégés par deux types de groupements protecteurs CNE et TMSE (Schéma 5. 2).

L'addition de *n*-butyllithium sur le composé **12** conduit par échange halogène-métal au dérivé lithié qui est couplé sur lui-même en présence de CuCl_2 ¹⁹⁶ pour donner le 2,2'-bithiophène **43** avec un rendement de 62%. Après traitement le *n*-butyllithium puis le chlorure de tributylétain, le dérivé distannique **44** est obtenu quantitativement. Ce dernier est alors engagé dans un couplage de Stille avec le composé **2** en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour donner le produit attendu **45** avec un rendement de 67%.

¹⁹⁶ J. Kagan, S.K. Arora, *Heterocycles*, **1983**, *20*, 1937.

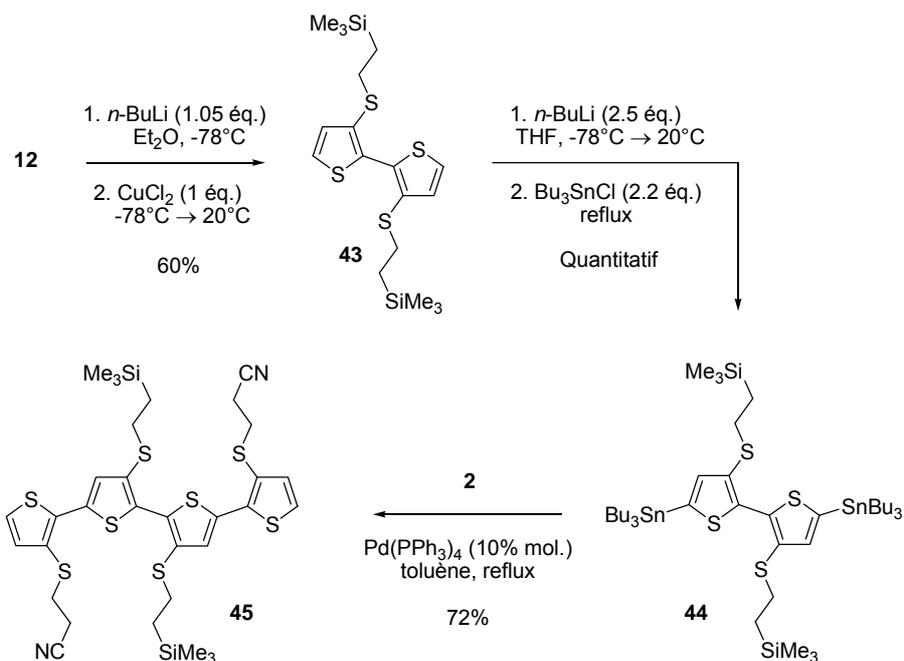


Schéma 5. 2

5.2.1 Synthèse d'un dithiol pour l'élaboration de monocouches fonctionnalisables

La déprotection sélective des groupes CNE du composé **45** par l'hydroxyde de césium, suivie d'une réaction d'alkylation par le composé bromé **18** fournit le composé **46** avec 72% de rendement. La transformation des fonctions thioester en thiol a été réalisée par saponification par l'hydroxyde de césium puis acidification par HCl pour donner le composé **47** (Schéma 5. 3). Cet analogue substitué du dithiol **28** possède deux fonctions thiol propices à la formation de monocouches sur or et deux groupes thiolate protégés permettant de fonctionnaliser *a posteriori* les monocouches.

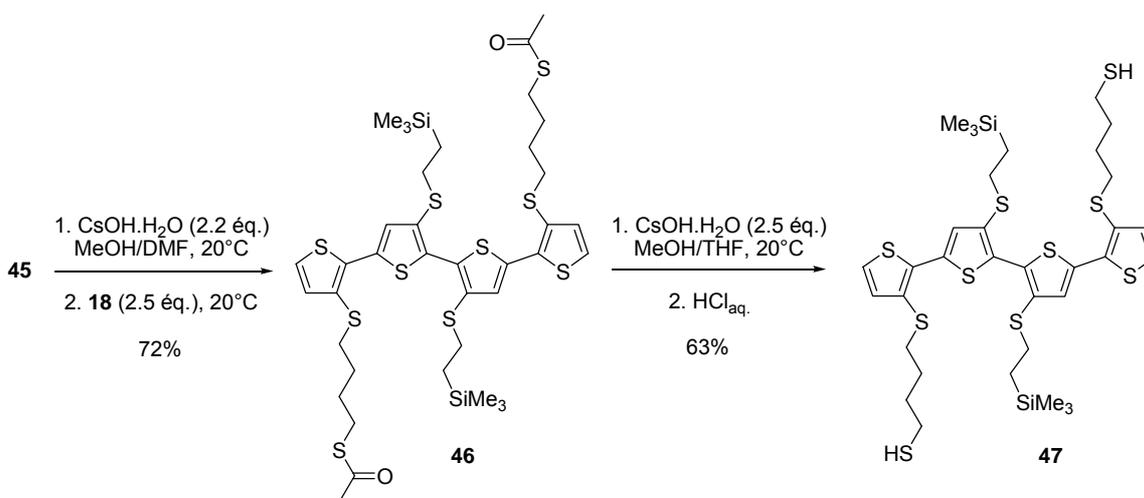


Schéma 5. 3

5.2.2 Fonctionnalisation par des chaînes polyéther

Il est également possible de fonctionnaliser le quaterthiophène avant de former la monocouche. Ainsi, en mettant à profit la différence de réactivité des groupes thioester et TMSE vis-à-vis des ions fluorures (cf chapitre 3), il est possible d'éliminer sélectivement les deux groupes TMSE du composé **46** pour effectuer ensuite une réaction de substitution nucléophile permettant d'introduire un groupe fonctionnel. Cette approche a d'abord été validée en utilisant le 1-bromohexane comme électrophile pour conduire au composé **48** avec un rendement de 45%. Le dithiol **49** est alors obtenu après réduction des fonctions thioester à l'aide de DIBAL-H (Schéma 5.4).

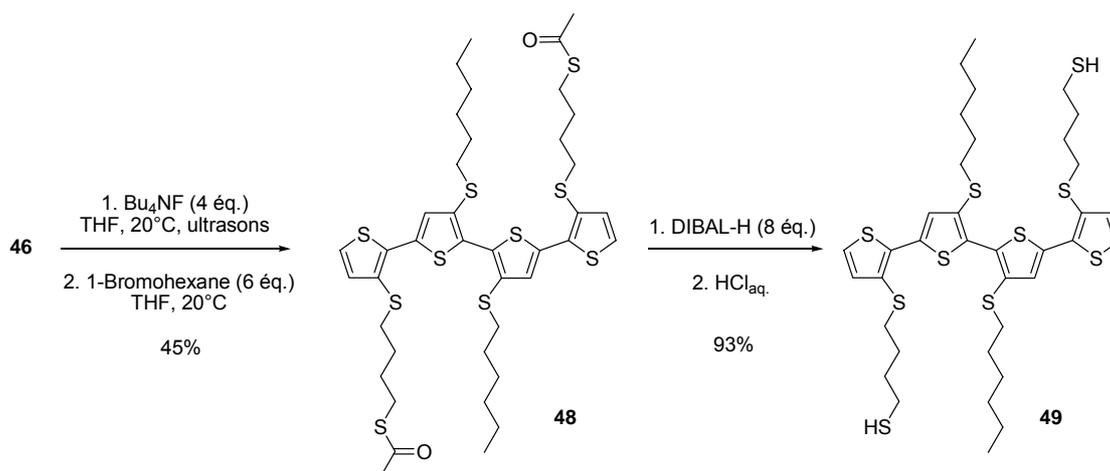


Schéma 5.4

A la suite de ce résultat, nous avons choisi d'introduire des chaînes ou une boucle polyéther. Les oligooxyéthylènes monoiodé **50** et diiodé **51** ont été préparés de façon classique à partir de produits commerciaux (Schéma 5.5). La synthèse du composé **50** s'effectue à partir du 2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)éthanol dont la fonction alcool est successivement convertie en groupe mésylate partant qui est ensuite substitué par des ions iodures. Le composé diiodé **51** est obtenu selon la même procédure à partir du pentaéthylèneglycol.

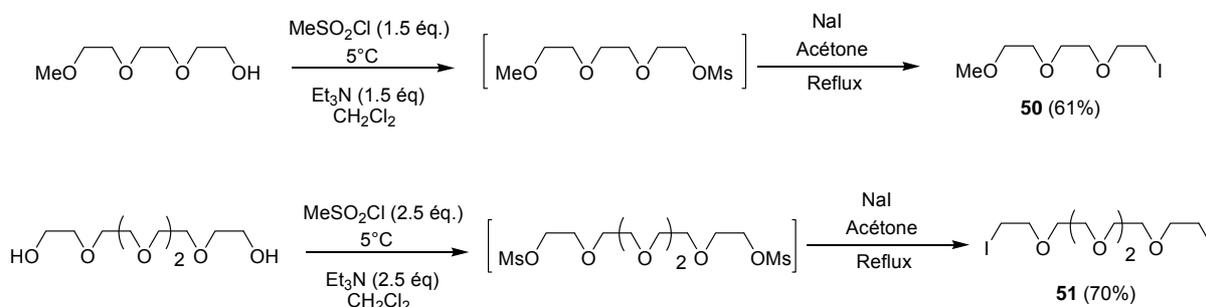


Schéma 5.5

L'application de la procédure décrite au Schéma 5.4, conduit au dithioester **52** et au dithiol **53** à partir du composé **46** (Schéma 5.6).

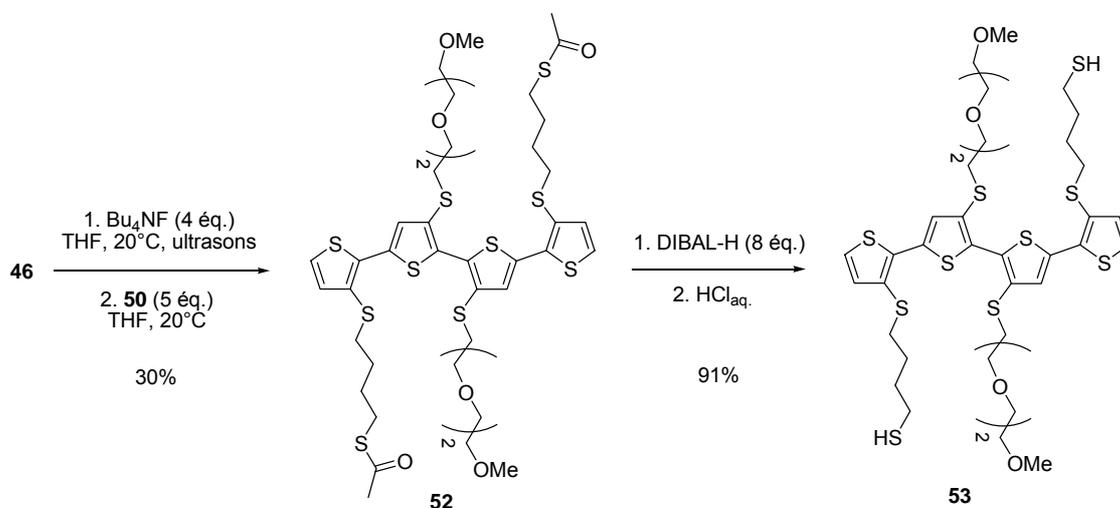


Schéma 5.6

Après déprotection des groupes TMSE, la solution de dithiolate est additionnée simultanément avec une solution de 1 équivalent de composé diiodé **51** dans des conditions de haute dilution pour conduire au macrocycle **54** (Schéma 5. 7). En raison de la faible quantité de composé **54** isolée, nous n'avons pas pu préparer le dithiol correspondant.

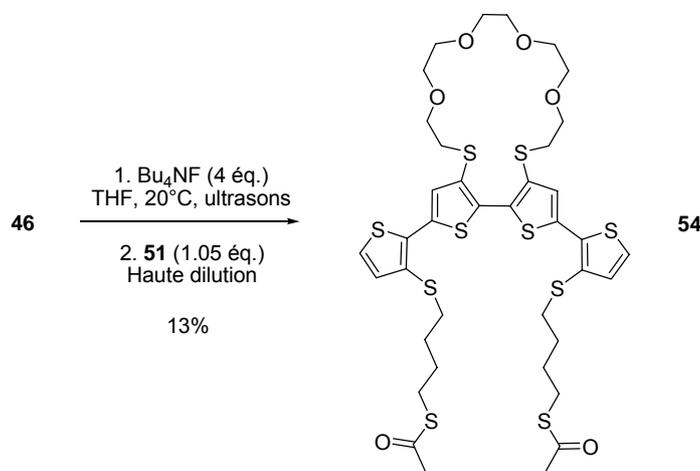


Schéma 5. 7

5.2.3 Fonctionnalisation par des unités ferrocène

Le composé **55** a été synthétisé par élimination des groupements TMSE du composé **46** en présence de Bu_4NF suivie d'une réaction de substitution nucléophile avec un excès de bromoalkylferrocène **20**. L'action du DIBAL-H sur **55** conduit *quasi* quantitativement au dithiol attendu **56** (Schéma 5. 8).

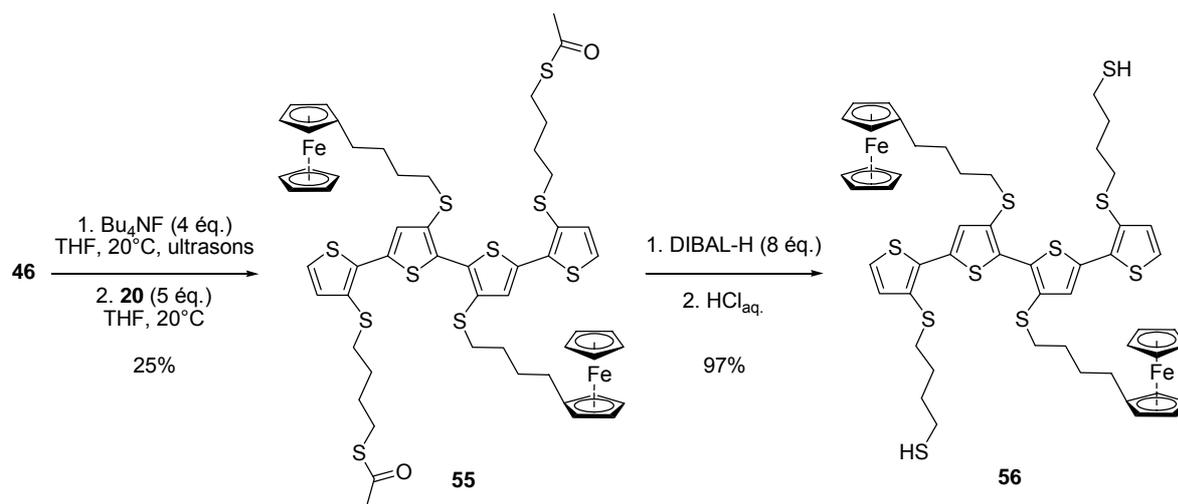


Schéma 5.8

5.3 Propriétés optique et électrochimique des molécules en solution

Le Tableau 5.1 regroupe les maxima d'absorption et les potentiels d'oxydation des quaterthiophènes synthétisés dans ce chapitre.

Tableau 5.1. Maxima d'absorption UV-vis. dans CH_2Cl_2 et potentiels d'oxydation des dérivés quaterthiophène (1 mM) dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Composé	λ_{max} (nm)	E_{ox}^1 (V/ECS)	E_{ox}^2 (V/ECS)
23	403	0.94	1.10
45	275, 392	0.85	1.04
46	297, 390	0.74	0.91
47	298, 391	0.67 (SH)	0.78
48	294, 389	0.83 ^a	1.01 ^a
49	294, 389	0.86 ^a	1.05 ^a
52	295, 382 ^b	0.89 ^b	1.05 ^b
53	298, 383 ^b	nd	nd
54	279, 380 ^b	0.86 ^b	0.99 ^b
55	295 (ép.), 390	0.37 (Fc)	0.82
56	295 (ép.), 389	0.45 (Fc)	0.91

^a $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:3. ^b CH_3CN

Comparé au composé **23**, l'introduction de deux groupes TMSE-sulfanyles dans le composé **45** produit un déplacement hypsochrome de 11 nm de la bande d'absorption caractéristique du quaterthiophène à 403 nm avec l'apparition d'une nouvelle bande intense à 275 nm. Ce phénomène s'explique par une diminution de la conjugaison liée à une torsion autour de la liaison reliant les deux thiophènes centraux due aux interactions stériques entre

les atomes de soufre des groupes TMSE-sulfanyles, la bande à 275 nm étant associées aux deux unités bithiophène ainsi créées.

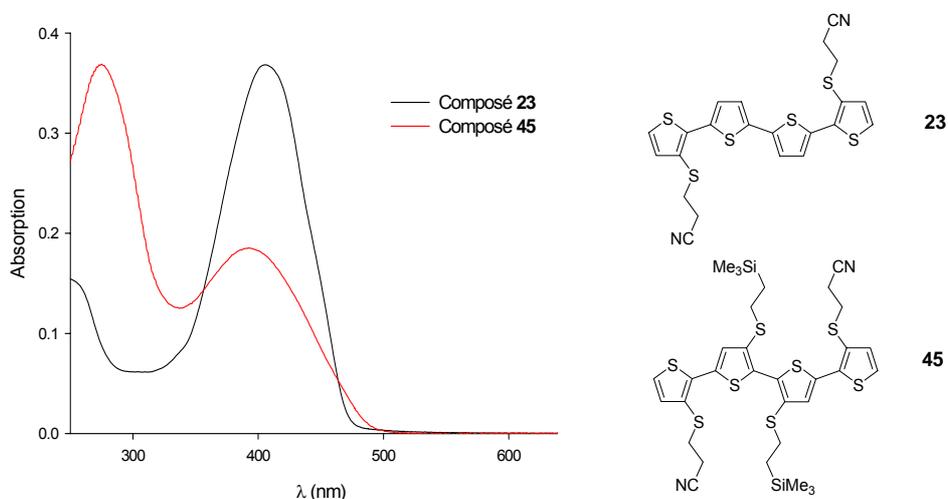


Fig. 5.1. Spectres UV-vis des quaterthiophènes **23** et **45** dans CH_2Cl_2

La présence des deux bandes d'absorption liées à la coexistence de deux longueurs de conjugaison distinctes se retrouve sur les spectres des différents composés **46-49** et **52-54**. La bande de plus haute énergie se situe vers 275 ou 295 nm. Cette bande est difficilement discernable dans le cas de **55** et **56** en raison de l'absorption des unités ferrocène dans cette région spectrale. La bande de plus faible énergie se situe en général vers 390 nm sauf dans le cas des composés **52-54** où la présence de chaînes polyéther induit probablement une plus grande torsion entre les deux thiophènes centraux pour conduire à des valeurs de λ_{max} proches de 380 nm.

Malgré la perte de planéité du système conjugué observée par spectroscopie UV-visible, le CV du composé **45** présente deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques à 0.85 et 1.04 V (Fig. 5.2). L'introduction des groupes TMSE-sulfanyles, électrodonneurs par effet mésomère, conduit à un déplacement négatif de 90 et 60 mV de E_{ox}^1 et E_{ox}^2 par rapport au composé **23**.

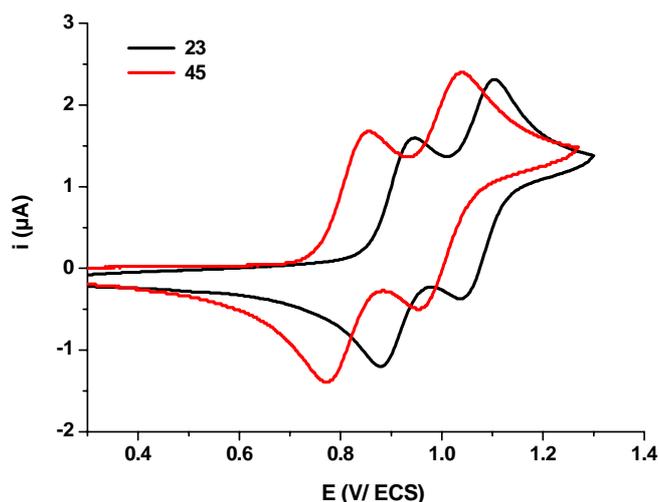


Fig. 5.2. CVs des composés 23 et 45 1 mM dans 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

Le déplacement négatif des potentiels d'oxydation du composé **46** par rapport à ceux de **45** souligne à nouveau le caractère attracteur de la fonction cyano des groupes CNE-sulfanyles (Tableau 5.1). La substitution des groupes TMSE de **46** conduit dans tous les cas à de nouveaux dérivés présentant des potentiels d'oxydation plus élevés que ceux de **46**. Cette différence peut s'expliquer par le remplacement des atomes de silicium présents dans le composé **46** par des éléments plus électronégatifs tels que le carbone (**48**, **49**, **55**, **56**) ou l'oxygène (**52-54**). Dans le dernier cas, l'augmentation des valeurs de E_{ox} résulte aussi de l'encombrement stérique créé par les chaînes polyéther qui limite la délocalisation électronique.

Le CV du dithiol **47** montre deux pics monoélectroniques réversibles à 0.78 et 0.98 V correspondant à la formation du radical cation et du dication du quaterthiophène ainsi qu'un épaulement vers 0.67 V associé à l'oxydation de la fonction thiol en radical cation (Fig. 5.3).

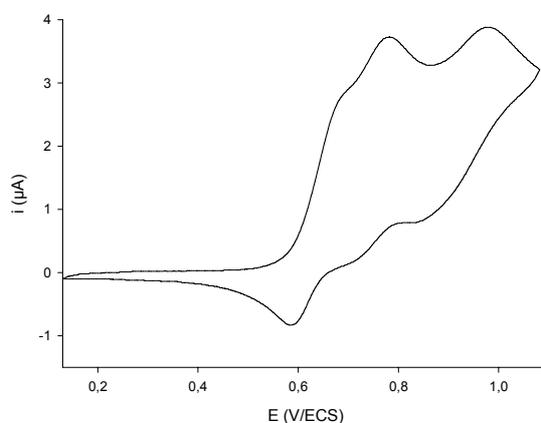


Fig. 5.3. CV du composé **47** 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$

Comme dans le cas des dithiols **28** et **37**, des balayages récurrents entre - 0.20 V et 1.40 V/ECS effectués sur une solution de **47** conduisent à la formation d'un polydisulfure à l'électrode de platine dont la réponse s'étendant de 0.6 à 1.1 V est stable aux cyclages de potentiel et aux ultrasons (Fig. 5.4).

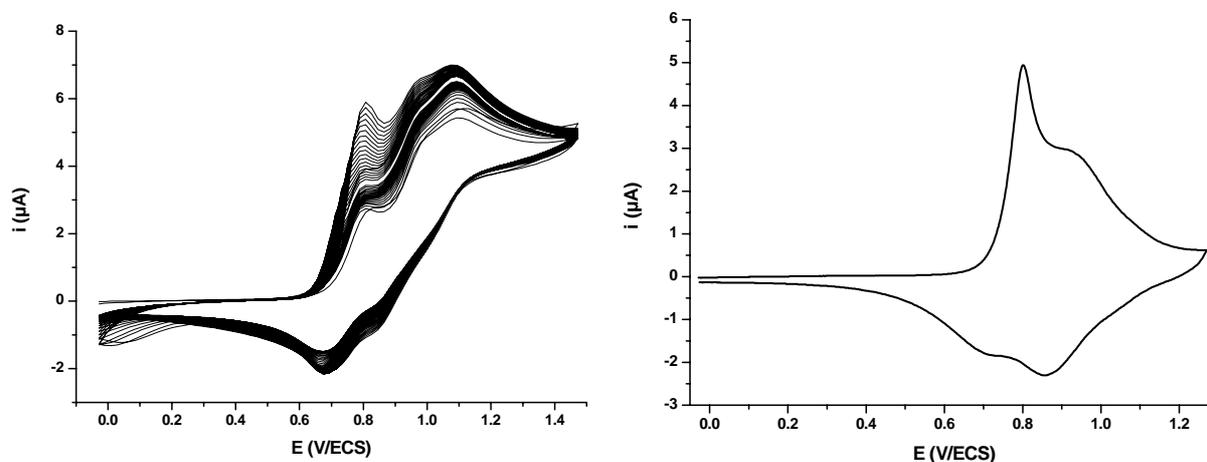


Fig. 5.4. Electrodeposition potentiodynamique à partir d'une solution de **47** 2 mM dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN-CH₂Cl₂ 1:1 (gauche) et réponse de l'électrode modifiée dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₃CN (droite), $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

Le CV des composés **55** et **56** présente la signature caractéristique de l'oxydation monoélectronique réversible du ferrocène ainsi que les deux pics d'oxydation du quaterthiophène (Fig. 5.5). Ainsi, le dithioester **55** montre un premier pic correspondant à l'oxydation simultanée des deux unités alkylferrocène à $E_{\text{ox}} = 0.37 \text{ V/ECS}$, et les deux étapes d'oxydation successives du quaterthiophène à 0.82 et 0.93 V. On peut noter qu'une fois oxydées, les unités ferrocène n'affectent pas le processus d'oxydation du quaterthiophène puisque les valeurs de potentiels d'oxydation de ce dernier ne sont pas modifiées. Cette absence d'interactions indique que les unités ferricinium sont suffisamment éloignées du quaterthiophène. De façon surprenante, les potentiels d'oxydation du dithiol **56** sont déplacés de 80 à 90 mV vers les potentiels positifs par rapport au dithioester **55** (Tableau 5.1). Ce phénomène est peut-être lié à la modification rapide de la surface de l'électrode par adsorption des thiols sur le platine au cours de l'enregistrement du CV.

D'autre part, bien que l'oxydation des fonctions thiol ne soit pas clairement observable sur le CV de **56**, des balayages récurrents entre - 0.1 V et 1.3 V conduisent à la croissance d'un polydisulfure à l'électrode dont la réponse montre clairement un pic intense à 0.47 V due au ferrocènes suivie de deux vagues à 0.74 et 0.90 V relatives à l'oxydation du quaterthiophène (Fig. 5.6).

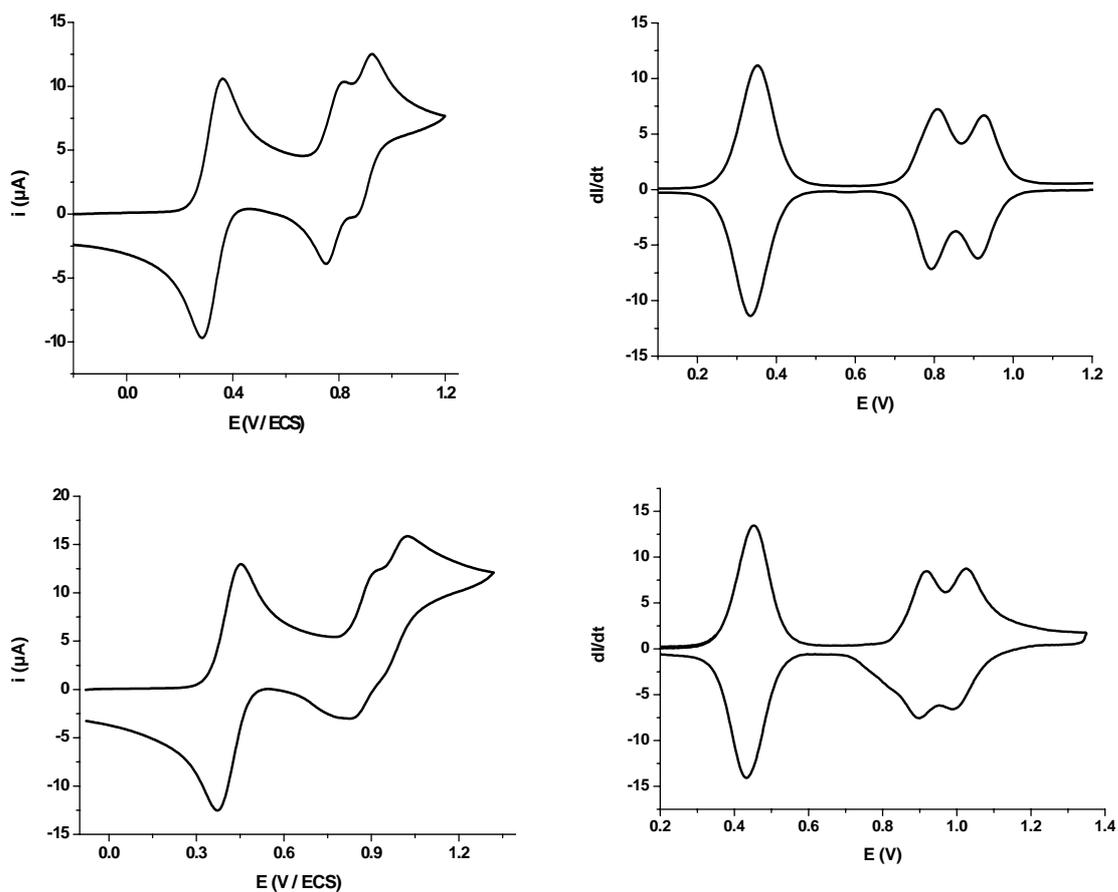


Fig. 5.5. CVs des composés **55** et **56** 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, et CVs déconvolués (à droite).

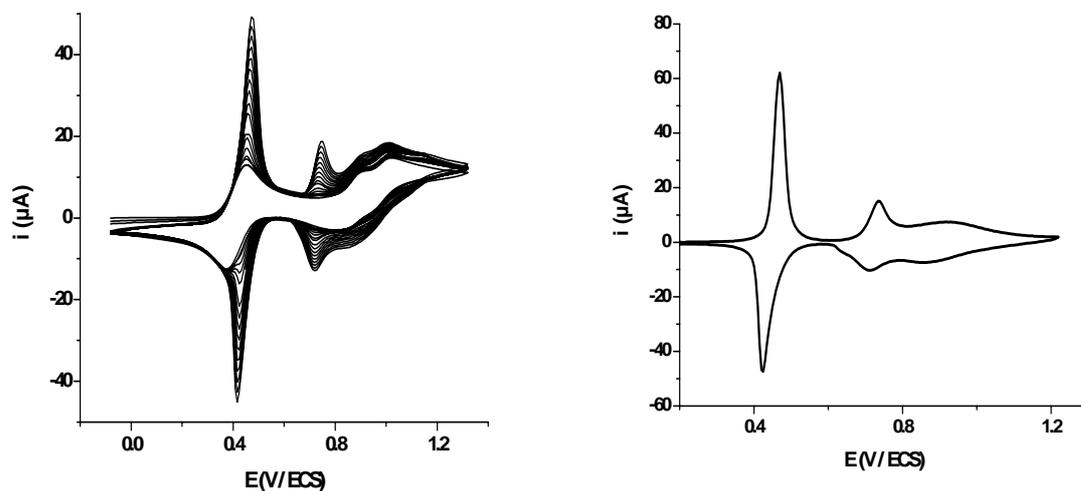


Fig. 5.6. Electrodéposition potentiodynamique à partir d'une solution de **56** 1 mM dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 (gauche) et réponse de l'électrode modifiée dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (droite), $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

5.4 Etude des propriétés de complexation d'ions métalliques

5.4.1 Introduction

De nombreux travaux portant sur la complexation d'ions alcalins, alcalino-terreux ou métalliques par des systèmes conjugués substitués par des chaînes polyéther ou éther-couronnes, notamment les oligo- et polythiophènes, ont été décrits dans la littérature.¹⁹⁷ Bien que moins nombreuses, quelques monocouches auto-assemblées ont été développées pour la complexation d'ions alcalins, alcalino-terreux ou métalliques.⁸³ Plus récemment, Echegoyen¹⁹⁸ a montré un effet d'empreinte d'une SAM de **A5** élaborée en présence de K^+ et le groupe de Sallé⁸⁸ a mis en évidence la détection électrochimique de Ba^{2+} et Pb^{2+} par des SAMs de dérivés du TTF **B5** et **C5** respectivement (Schéma 5. 9).

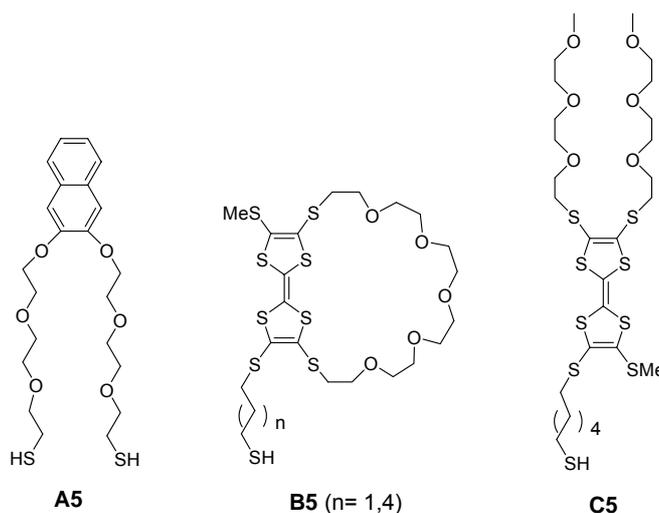


Schéma 5. 9

5.4.2 Complexation des ions Pb^{2+} par des dérivés quaterthiophène en solution

La complexation de cations métalliques par le podant **52** et l'éther couronne **54** a été étudiée par spectroscopie UV-visible, RMN 1H et voltampérométrie cyclique en utilisant le composé **48** substitué par des chaînes hexyle comme molécule de référence.

Les tests de complexation ont d'abord été effectués en suivant l'évolution des spectres optiques de **48**, **52** et **54** au cours d'ajouts dosés de perchlorate de cations alcalins (Li^+ , Na^+ , Cs^+), de cations alcalino-terreux (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+}) et de Pb^{2+} . Comme attendu, aucune variation du spectre optique de **48** dans n'est observée. Dans le cas de **52** et **54** dans CH_3CN , seule la présence de Pb^{2+} modifie significativement les spectres optiques (Fig. 5.7). Dans le cas de **52**, l'addition d'un équivalent de Pb^{2+} provoque un déplacement hypsochrome de 2 et 5 nm des deux bandes à 295 et 382 nm respectivement et une

¹⁹⁷ a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1875 b) Pour un chapitre d'ouvrage sur le sujet voir : P. Blanchard, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, « Advanced functional π -conjugated polythiophenes based on tailored precursors », *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd Edition, sous presse.

¹⁹⁸ K. Bandyopadhyay, L. Shu, H. Liu, L. Echegoyen, *Langmuir*, **2000**, 16, 2706; A. Herranz, B. Colonna, L. Echegoyen, *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 5040.

augmentation de leur intensité. Dans le cas de **54**, l'addition d'un équivalent de Pb^{2+} entraîne un déplacement hypsochrome de 5 nm de la bande à 380 nm alors que celle à 279 nm n'est pas significativement affectée. On observe une saturation de l'intensité des deux bandes après 0.8 équivalent de Pb^{2+} ce qui suggère la formation d'un complexe **54**- Pb^{2+} 1:1. D'une manière générale, la complexation de Pb^{2+} par **52** ou **54** conduit à une diminution de la conjugaison résultant probablement d'une torsion autour de la liaison C-C centrale du quaterthiophène pour faciliter l'interaction entre les segments oligooxyéthylènes et l'ion Pb^{2+} .

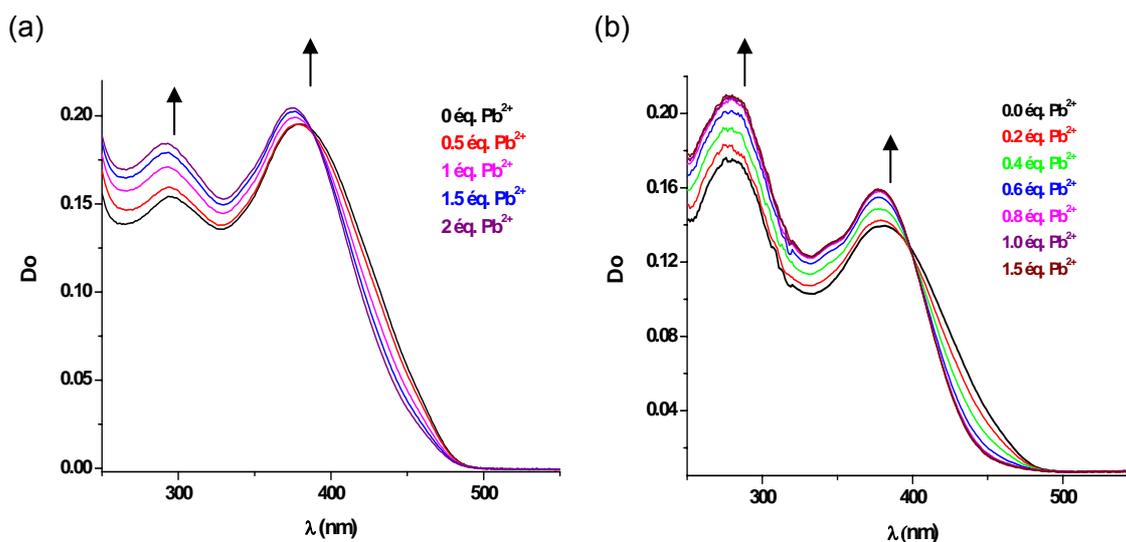


Fig. 5.7. Evolution du spectre UV-visible de a) **52** (1×10^{-5} M) et b) **54** (1×10^{-5} M) dans CH_3CN en fonction du nombre d'équivalent de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

La complexation de Pb^{2+} par **52** et **54** a été suivie par RMN ^1H 500 MHz. L'ajout progressif de Pb^{2+} sur une solution de **52** dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) conduit à un décalage significatif des déplacements chimiques des différents protons de la chaîne polyéther (d, e, f, g, h, j, OMe) vers les champs faibles (Fig. 5.8). Après addition d'un équivalent de Pb^{2+} , un décalage minimum de 0.23 ppm est observé pour les protons h et g alors que les protons i sont les plus affectés par la complexation avec un maximum de 0.41 ppm. D'autre part, les protons correspondant aux deux chaînes alkylesulfanyles latérales sont très peu affectés par la complexation (0.04 ppm pour les protons m) voire insensibles (protons j, k, l, SCOCH_3). Enfin, les protons thiophéniques sont relativement peu sensibles à la complexation : + 0.06 ppm pour Ha, + 0.03 ppm pour Hb et + 0.02 ppm pour Hc après l'ajout d'un équivalent de Pb^{2+} . L'ensemble de ces résultats confirme que la complexation implique exclusivement les chaînes polyéther qui doivent s'enrouler autour de l'ion Pb^{2+} .

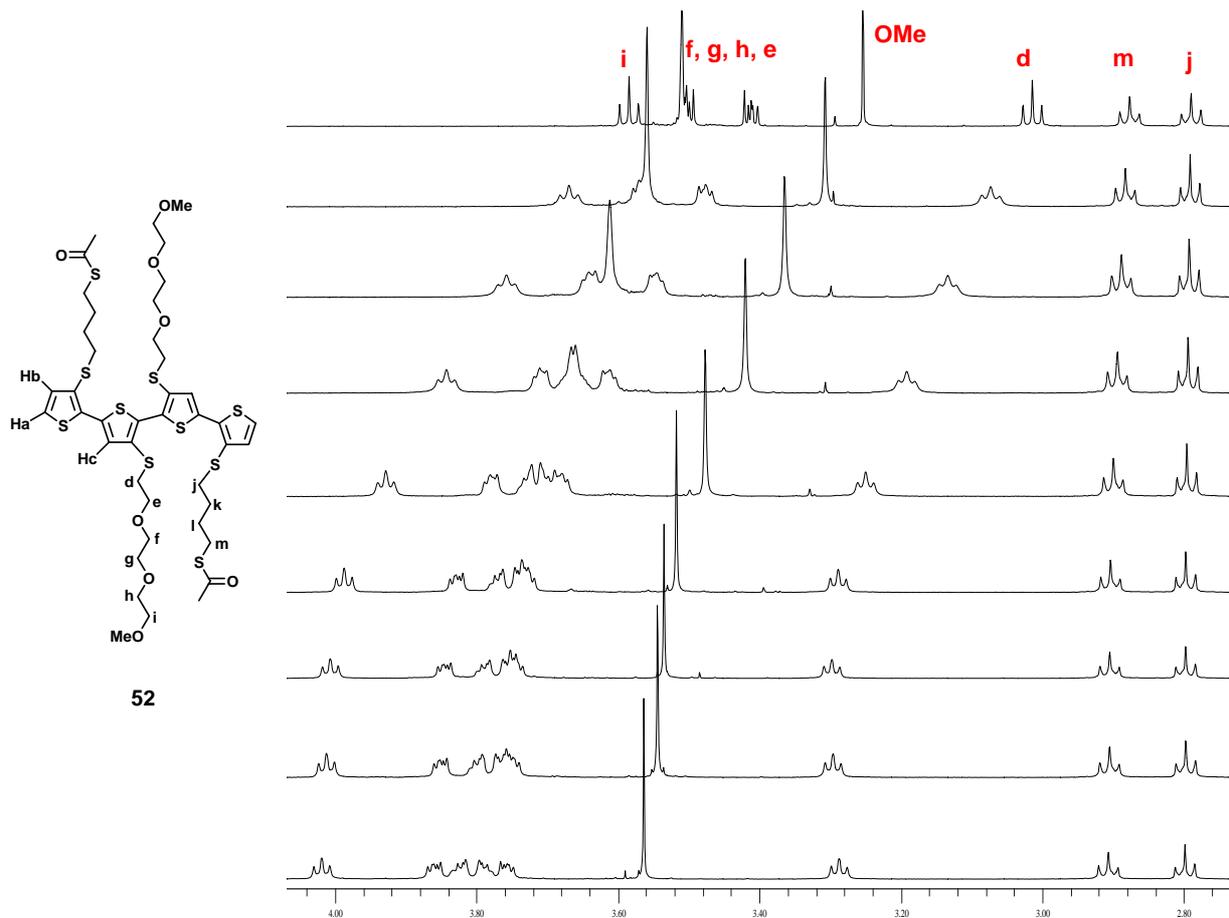


Fig. 5.8. Evolution de la partie aliphatique entre 2.60 et 4.10 ppm du spectre RMN ^1H d'une solution du composé **52** (6.73 mM) dans $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) à 25°C après addition d'une solution de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans CD_3CN (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2 et 1.4 éq. de haut en bas).

La variation des déplacements chimiques des protons de la chaîne polyéther du composé **52** en fonction du nombre d'équivalent Pb^{2+} présente un plateau après un équivalent comme le montre la Fig. 5.9 dans le cas des protons i. Le podant **52** et l'ion Pb^{2+} forme donc un complexe 1:1. Le traitement des données RMN par le programme EQNMR¹⁹⁹ permet d'estimer la constante de complexation du podant **52** à environ $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$.

¹⁹⁹ M.J. Hynes, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1992**, 311.

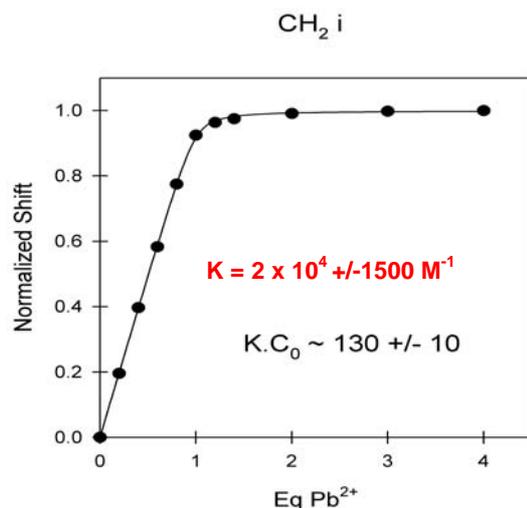


Fig. 5.9. Variation du déplacement chimique normalisé des protons aliphatiques i du composé **52** (6.73 mM) dans 1:1 CDCl₃/CD₃CN en fonction de la concentration de Pb(ClO₄)₂·3H₂O

L'évolution des pics des protons aliphatiques du composé **54** est représentée sur la figure 5.10. Comme dans le cas de **52**, seuls les signaux des protons de la chaîne polyéther du composé **54** sont significativement déplacés vers les champs faibles au cours des ajouts de Pb²⁺.

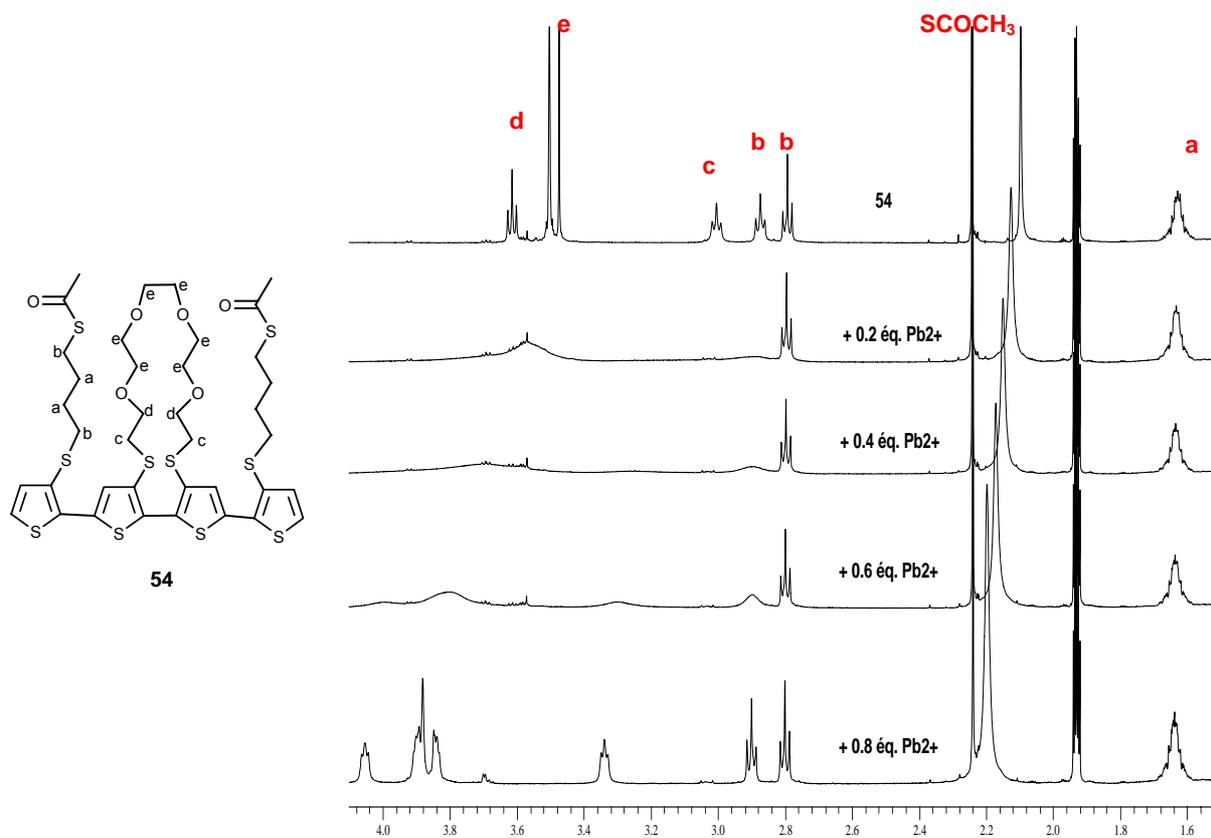


Fig. 5.10. Evolution de la partie aliphatique du spectre RMN ¹H d'une solution du composé **54** (6.73 mM) dans CDCl₃/CD₃CN (1:1) à 25°C après addition d'une solution de Pb(ClO₄)₂·3H₂O dans CD₃CN.

En effet les signaux des protons des chaînes alkylesulfanyles latérales (a, b et SCOCH₃), identifiés par une étude COSY, ne sont pas déplacés tandis que la position des protons aromatiques varie très peu ($\Delta\delta_{\max} = 0.06$ ppm). On peut noter que les premiers ajouts de Pb²⁺ entraînent un élargissement de nombreux signaux et c'est seulement à partir de 0.8 équivalent de Pb²⁺ que la résolution des signaux redevient normale. Dans ces conditions nous n'avons pas pu estimer la constante de complexation de **54**. En revanche, on n'observe plus de modification du spectre RMN ¹H après 0.8 équivalents de Pb²⁺ en accord avec les mesures réalisées par spectroscopie UV-visible. L'ensemble de ces résultats suggère à nouveau la formation d'un complexe 1:1 entre **54** et Pb²⁺ et que la complexation se produit au niveau du macrocycle polyéther.

Les essais de complexation des ions métalliques Li⁺, Na⁺, Cs⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Cd²⁺ et de Pb²⁺ par **52** et **54** en voltampérométrie cyclique confirment que seul Pb²⁺ est complexé. De plus, l'absence d'effet de Pb²⁺ sur le CV de **48** indique à nouveau que la complexation observée avec **52** et **54** implique uniquement les chaînes polyéther. Les CVs de **52** et **54** présentent deux vagues d'oxydation réversibles correspondant à la formation successive du radical cation et du dication (Fig. 5.11). L'addition de quantités croissantes de Pb²⁺ à une solution de **52** produit une diminution de l'intensité du premier pic d'oxydation qui disparaît totalement après ajout d'un équivalent de Pb²⁺ (Fig. 5.11a). Parallèlement, un nouveau pic d'oxydation apparaît progressivement vers 0.96 V/ECS alors que la position du second pic d'oxydation ($E_{\text{ox}}^2 = 1.05$ V) ne varie pas. Le déplacement du premier pic d'oxydation vers les potentiels positifs peut s'expliquer à la fois par l'existence d'interactions coulombiennes répulsives entre l'ion Pb²⁺ et le radical cation du système conjugué, et par la participation des paires électroniques libres des atomes de soufre en positions 4' et 3'' à la complexation de Pb²⁺. La disparition complète du premier pic d'oxydation après addition d'un équivalent indique à nouveau la formation d'un complexe 1:1 entre **52** et l'ion Pb²⁺. L'invariance du deuxième pic d'oxydation en présence du cation métallique peut être attribuée à l'expulsion du métal par répulsion coulombienne après la première étape d'oxydation comme c'est le cas avec les éther-couronnes dérivés du TTF.²⁰⁰

²⁰⁰ T.K. Hansen, T. Jørgensen, P.C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6403; 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; Le Derf, F.; Mazari, M.; Mercier, N.; Levillain, E.; Trippé, G.; Riou, A.; Richomme, P.; Becher, J.; Garin, J.; Orduna, J.; Gallego-Planas, N.; Gorgues, A.; Sallé, M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 447

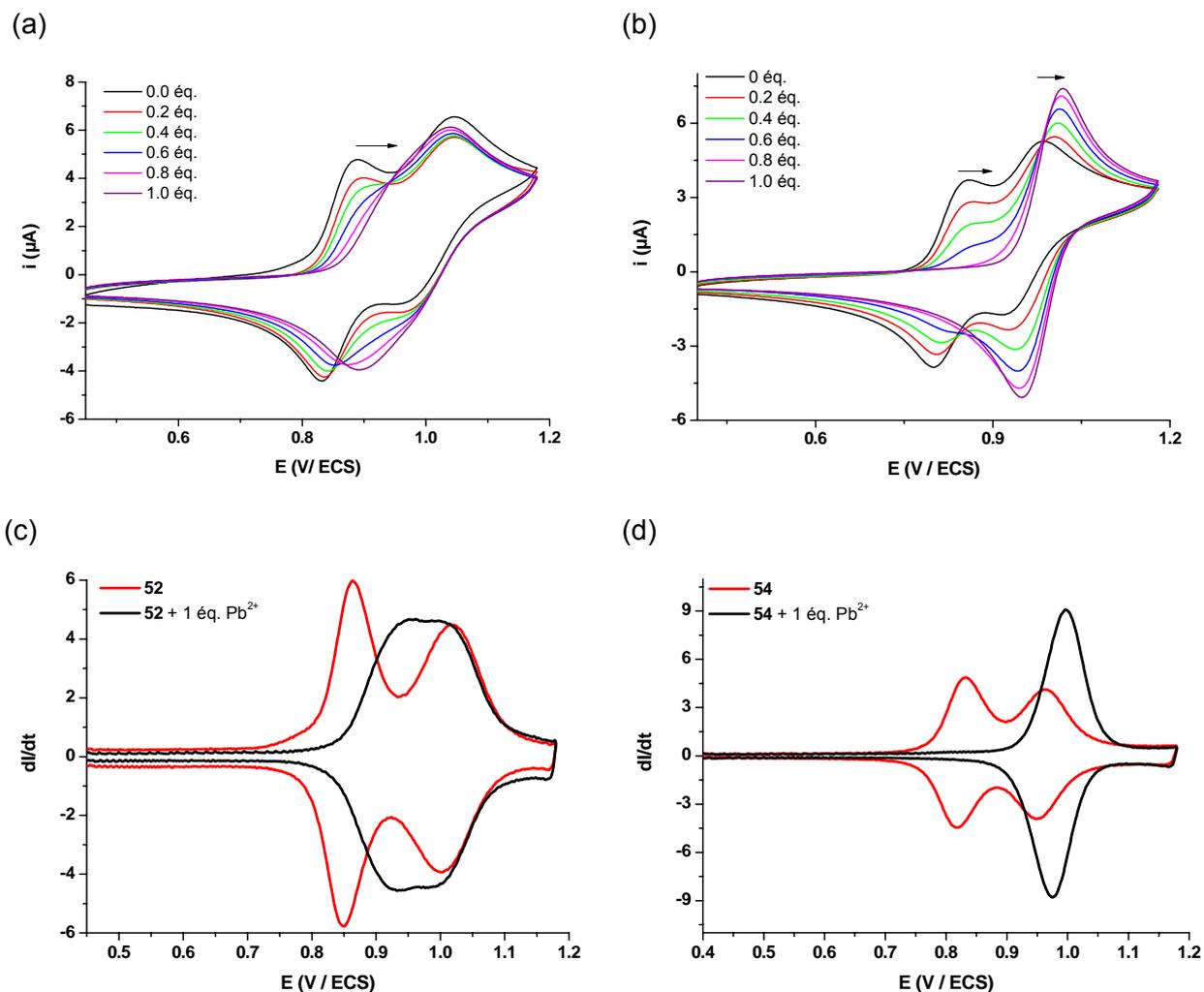


Fig. 5.11. Evolution des CVs a) de **52** (5×10^{-4} M) et b) de **54** (5×10^{-4} M) avec la concentration de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans $0.10 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. CVs déconvolués c) de **52** et d) de **54** en fonction du nombre d'équivalent de Pb^{2+}

La complexation de l'ion Pb^{2+} par la molécule **54** révèle un comportement différent de celui observé précédemment (Fig. 5.11b). Après addition d'un équivalent de Pb^{2+} , le pic d'oxydation initialement situé à 0.86 V disparaît complètement. Le CV ne présente alors plus qu'un seul pic biélectronique à 1.02 V , comme l'atteste le CV déconvolué (Fig. 5.11d). De plus, les deux pics d'oxydation initiaux subissent des déplacements de $+160 \text{ mV}$ pour le premier et de $+30 \text{ mV}$ pour le second. Ces valeurs n'évoluent plus au-delà d'un équivalent de Pb^{2+} ce qui est en accord avec la formation d'un complexe 1:1.

L'existence d'un seul pic d'oxydation à deux électrons pour la forme complexée, situé à un potentiel plus positif que le second potentiel d'oxydation de la forme libre, peut être la conséquence de deux phénomènes distincts. D'une part, la complexation entraîne probablement une torsion conséquente du système conjugué au niveau de la liaison centrale C-C qui rompt la conjugaison et conduit donc à une diminution du niveau HOMO. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux de Otsubo portant sur un fil moléculaire au sein duquel

le transfert d'électron photo-induit peut être contrôlé par complexation d'ion Ba^{2+} par un pont oxyéthylène.²⁰¹

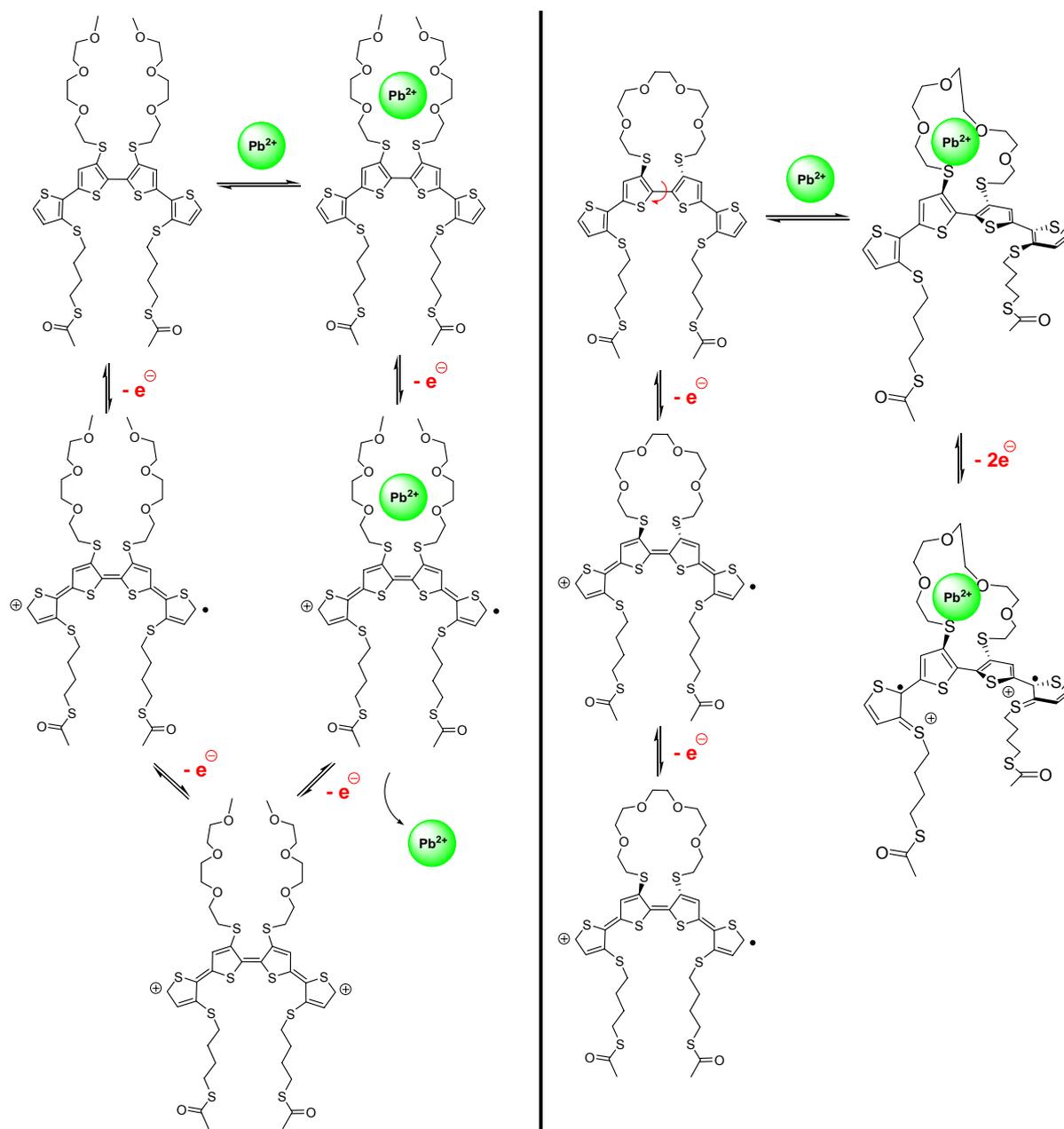


Schéma 5. 10

D'autre part, la répulsion électrostatique entre le radical cation et le métal tend aussi à déplacer le potentiel d'oxydation vers les potentiels positifs. Un processus d'oxydation électrochimique des espèces **52** et **54** libres et complexées est proposé sur le Schéma 5. 10. Notons que dans l'hypothèse retenue pour l'oxydation à deux électrons pour le composé **54**, une espèce bis (radical cation) est envisagée.

²⁰¹ T. Ojike, T. Kurata, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, H. Zhang, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15372.

5.4.3 Elaboration et propriétés de complexation de monocouches sur or

Des monocouches de **53** ont été préparées par immersion d'électrodes à bille d'or ou de plaques d'or dans une solution millimolaire du composé **53** dans CH_2Cl_2 pendant une période optimisée de 36 h. Le CV caractéristique d'une monocouche de **53** sur électrode à bille d'or est représenté sur la Fig. 5.12. Une seule vague d'oxydation est observée à 0.97 V au lieu des deux vagues d'oxydation caractéristiques du quaterthiophène. Ce potentiel d'oxydation se situe entre les potentiels des deux vagues d'oxydation (0.88 V et 1.04 V) du précurseur **52** en solution. L'existence d'une seule vague peut être due à un manque d'organisation de la monocouche associé à la présence de différents domaines au sein de la monocouche. La variation linéaire de l'intensité des pics avec la vitesse de balayage confirme la fixation de la molécule sur la surface. De plus, la monocouche obtenue présente une bonne stabilité sous cyclage, aucune diminution du signal n'étant observée après plus de 200 cycles entre 0.50 et 1.10 V/ECS.

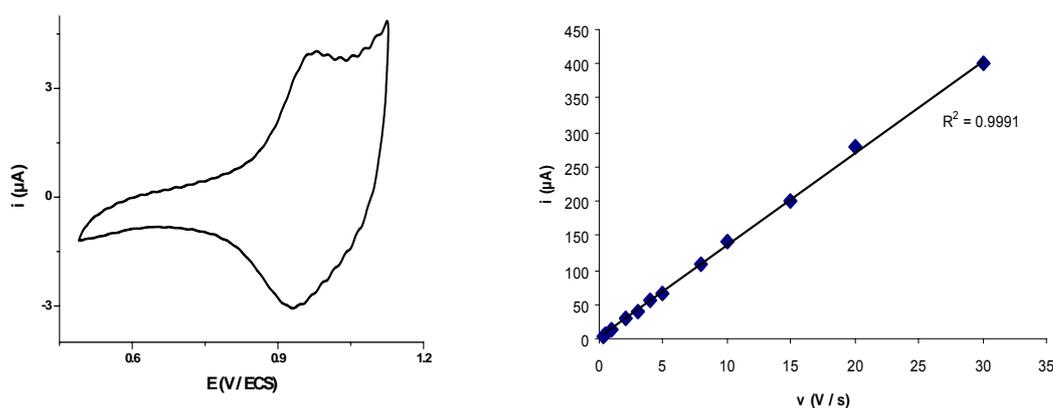


Fig. 5.12. CVs de la monocouche du composé **53** (gauche) et variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (à droite) dans 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN, $v = 0.3 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : bille d'or modifiée

Le CV d'une monocouche de **53** sur une plaque d'or (Fig. 5.13) montre une vague d'oxydation élargie où on peut distinguer cette fois-ci deux processus rédox. Ce résultat suggère que la vague d'oxydation correspond à un processus à deux électrons. Sur cette base, la monocouche présente un taux de couverture de $\Gamma = 1.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

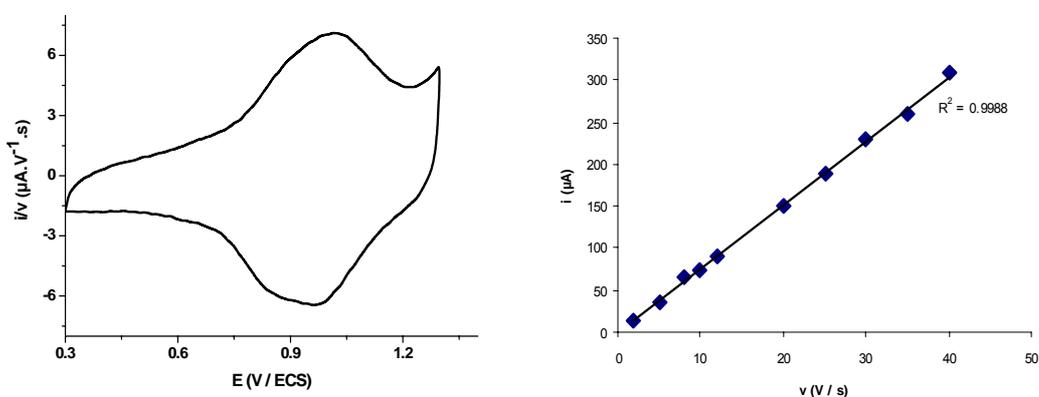


Fig. 5.13. CV de la monocouche du composé **53** (gauche) et variation de l'intensité de courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (à droite) dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 5 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : plaque d'or modifiée, $\Gamma = 1.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$

Les mesures d'épaisseur par ellipsométrie des monocouches de **53** sur or (Si/Ti, 10 nm/Au, 200 nm) fournissent une valeur de $27 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Cette valeur est relativement proche de celle déterminée théoriquement pour le dithiol **53** dans une conformation propice au double accrochage sur la surface d'or ($\sim 24 \text{ \AA}$) (Fig. 5.14a).

Les mesures d'angle de contact réalisées sur des monocouches de **53** fournissent une valeur de $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 61 \pm 1^\circ$ (Fig. 5.16). Cette valeur relativement faible indique une augmentation du caractère hydrophile de la surface. Ce résultat est en parfait accord avec l'hypothèse d'une double accroche de **53** puisque dans ce cas les deux chaînes polyéther hydrophiles pointent nécessairement vers l'extérieur (Fig. 5.14a). Enfin le ratio S-C/S-Au mesuré à partir du spectre XPS haute résolution de la région S2p de la monocouche (Fig. 5.14b) est de 2.6, valeur qui se rapproche de la valeur attendue pour une double accroche (S-C/S-Au = 4) et reste très éloignée de la valeur attendue pour une simple accroche (S-C/S-Au = 9). Ces résultats expérimentaux convergent tous pour conclure que la monocouche de **53** résulte bien d'une double fixation sur l'or *via* les deux fonctions thiol.

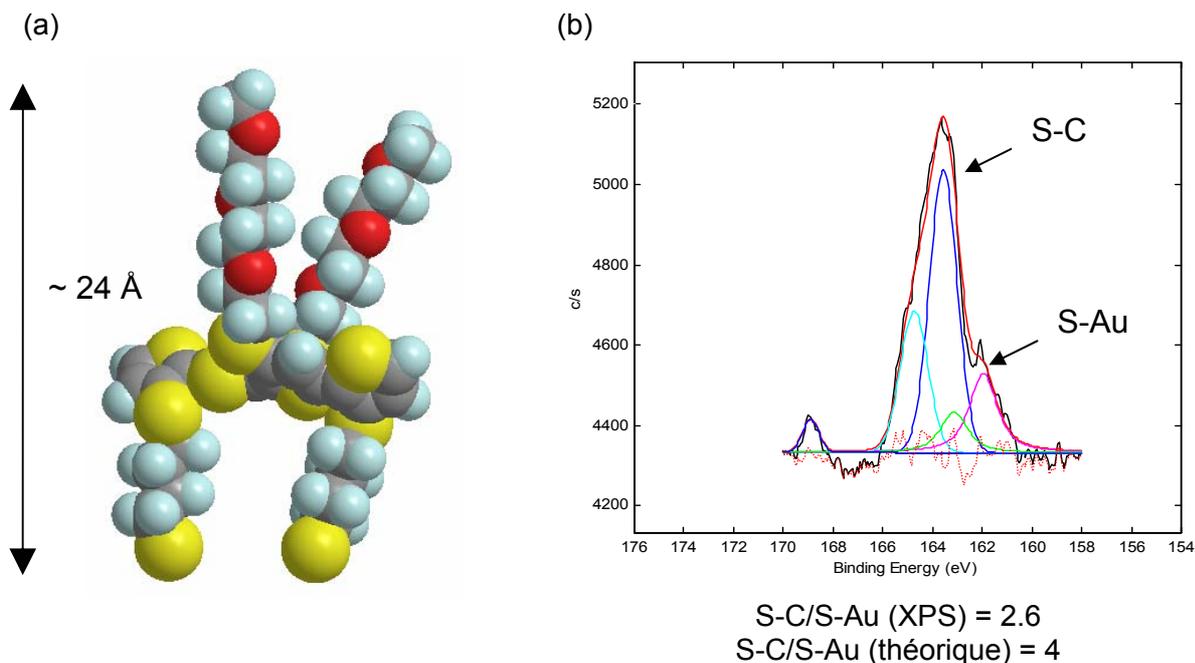


Fig. 5.14. a) Conformation du dithiol **53** pour une double accroche sur or (modélisation réalisée avec le logiciel MOPAC-ChemDraw 3D). b) Spectre XPS haute résolution de la région S2p

Les propriétés de complexation des ions Pb^{2+} des monocouches de **53** ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Le CV d'une monocouche de **53** a été enregistré à plusieurs reprises et en alternance dans une solution de $0.1 \text{ M } Bu_4NPF_6/CH_3CN$ en absence ou en présence de $Pb(ClO_4)_2$ ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) (Fig. 5.15). Un déplacement faible mais significatif de 20 mV de la vague d'oxydation vers les potentiels positifs est observé à chaque enregistrement réalisé en présence de Pb^{2+} . Ce résultat montre que la monocouche de **53** est sensible à la présence de Pb^{2+} en solution. A noter que dans les mêmes conditions d'analyse, le voltampérogramme cyclique des monocouches de dithiol **49**, où les chaînes polyéther ont été remplacées par deux chaînes hexyles, ne subit aucun déplacement en présence d'ions Pb^{2+} .

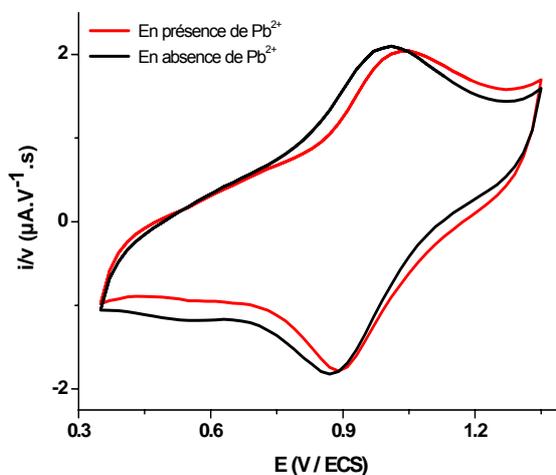


Fig. 5.15. CV de la monocouche de **53** en absence ou en présence de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans $0.10 \text{ M } Bu_4NPF_6/CH_3CN$, $v = 40 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : bille d'or modifiée

La variation de potentiel d'oxydation de la monocouche reste relativement faible par rapport au déplacement de 70 mV du premier pic d'oxydation observé lors de la complexation de Pb^{2+} par le dithioester **52** en solution. Cette différence s'explique dans le cas de la monocouche par la coalescence des deux pics d'oxydation qui diminue la sensibilité de la lecture du phénomène de complexation. L'obtention de monocouches mieux organisées pourrait probablement améliorer la détection. D'autre part, il sera bien entendu nécessaire ultérieurement de déterminer la limite de détection des ions Pb^{2+} par nos monocouches en diminuant la concentration de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$.

5.5 Post-fonctionnalisation de monocouches

5.5.1 Elaboration, caractérisation et post-fonctionnalisation de monocouches

Les mesures d'angle de contact des monocouches de **47** déposé sur substrat d'or (Si/Ti, 10 nm/Au, 200 nm) par immersion pendant 12 h dans une solution millimolaire du dithiol **47** dans CH_2Cl_2 , donnent une valeur assez élevée ($\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 91^\circ$). Cette dernière est caractéristique d'une surface hydrophobe due aux groupements TMSE pointant à la surface. La Fig. 5.16 montre clairement la différence d'angle de contact entre la surface hydrophile dérivée de **53** et la surface à caractère plus lipophile issue de **47**.

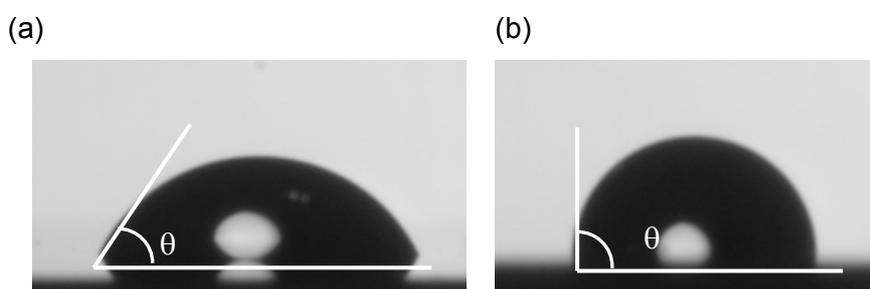


Fig. 5.16. Angles de contact mesurés sur a) une monocouche de **53** ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}=61^\circ$) et b) une monocouche de **47** ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}=91^\circ$) sur or

De plus, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie (16 Å) est en bon accord avec une double accroche du dithiol **47** sur la surface d'or. En effet, l'optimisation géométrique de **47** dans cette configuration à l'aide de MOPAC donne une valeur théorique de 18 à 19 Å. D'après l'analyse du spectre XPS haute résolution de la région S2p, le ratio S-C/S-Au atteint la valeur de 5.3 ce qui est proche de la valeur théorique de 4 pour une double accroche (Fig. 5.17). Combinés, ces résultats montrent que le dithiol **47** se fixe sur l'or préférentiellement selon une double accroche en laissant les groupes TMSE à la surface de la monocouche.

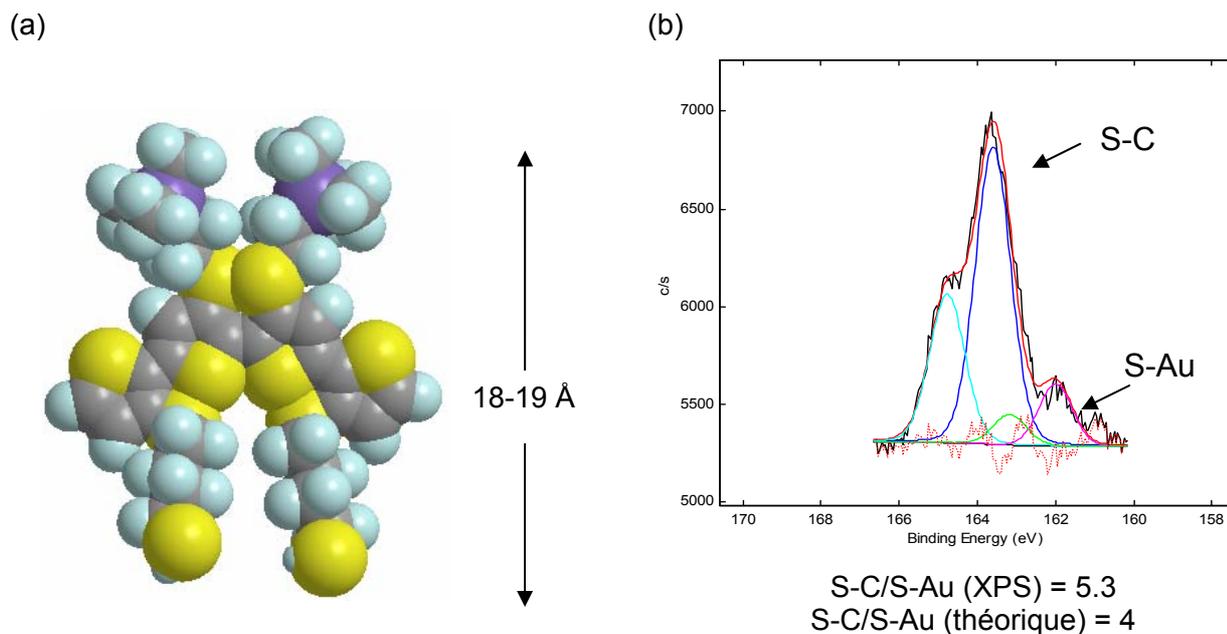


Fig. 5.17. a) Conformation du dithiol **47** favorable à une double accroche sur l'or (modélisation réalisée avec le logiciel MOPAC-ChemDraw 3D). b) Spectre XPS haute résolution de la région S2p de la monocouche de **47**

Des électrodes d'or modifiées par trempage dans une solution millimolaire de **47** dans CH_2Cl_2 pendant 24 à 48 h ont été analysées par voltampérométrie cyclique. Le CV enregistré à 20 V s^{-1} présente une seule vague d'oxydation à 1.06 V (Fig. 5.18). A cette vitesse, les deux vagues monoélectroniques habituellement observées pour un quaterthiophène coalescent en une vague unique à deux électrons. Aucune modification du signal électrochimique n'est observée après plus de 200 cycles entre -0.20 et 1.20 V . La proportionnalité entre l'intensité du pic d'oxydation et la vitesse de balayage sur une gamme de vitesse allant de 5 à 40 V s^{-1} atteste de la fixation du dithiol **47** sur l'électrode. Les taux de couverture de l'ordre de $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ confirment également l'immobilisation du dithiol sous forme d'une monocouche. Toutes les électrodes testées, quel que soit le temps d'immersion, ont donné le même type de CV attestant de l'excellente reproductibilité du greffage.

On peut remarquer que le CV de la monocouche de **47** est très similaire à celui obtenu pour la monocouche de bithiophène **16b** qui présente une seule vague d'oxydation à 0.91 V/ECS après quelques balayages de potentiels (Fig. 3.5). Ce résultat est en accord avec la dimérisation électrochimique des bithiophènes **16b** greffés sur or discutée au chapitre 3. Toutefois, le taux de couverture obtenu dans ce dernier cas ($4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) est supérieur à celui de la monocouche de **47**.

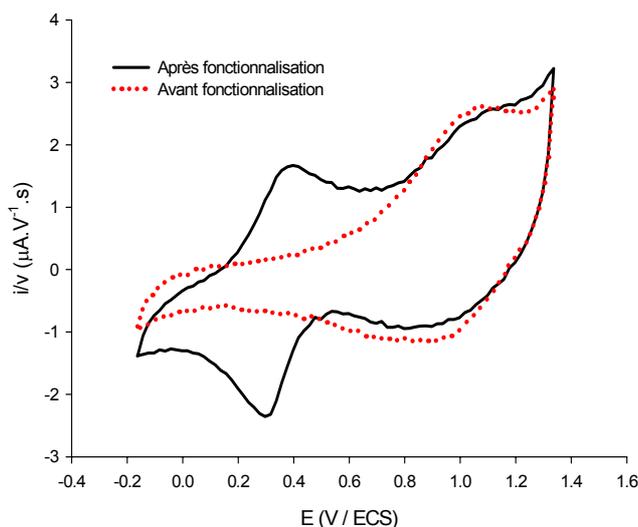


Fig. 5.18. CVs de la monocouche de **47** (0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail : bille d'or modifiée) avant et après fonctionnalisation par le ferrocène

Nous avons procédé à la post-fonctionnalisation de la monocouche de **47** par immersion successive des électrodes à bille d'or dans une solution de Bu_4NF (1 M dans le THF) de 30 à 60 min, dans le THF pour un rinçage et dans une solution contenant le dérivé du ferrocène **20** (10 mM dans le THF) pendant 30 min. Après rinçage par le THF, la réponse électrochimique a été enregistrée (Fig. 5.18). Le CV montre le signal caractéristique de la monocouche de **47** auquel vient s'ajouter le pic rédox réversible caractéristique du ferrocène à 0.42 V. Ce résultat confirme les possibilités de fonctionnalisation des monocouches de **47** après un traitement chimique en présence d'ion fluorure suivi d'une réaction de S-alkylation (Schéma 5.11).

5.5.2 Elaboration et caractérisations de monocouches

Afin d'estimer l'efficacité de la post-fonctionnalisation des monocouches de **47**, nous avons préparé des monocouches à partir du dithiol **56**. En effet, ces dernières représentent en quelque sorte la limite supérieure de ce qui peut être obtenu par post-fonctionnalisation totale des monocouches de **47**.

Les monocouches de **56** sont réalisées par immersion des substrats d'or dans une solution millimolaire de dithiol **56** dans CH_2Cl_2 pendant 3 jours suivie de 4 h de rinçage dans du CH_2Cl_2 afin de s'affranchir du phénomène de physisorption.

Les mesures d'angle de contact donnent une valeur assez élevée ($\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 87 \pm 1^\circ$) traduisant un caractère hydrophile assez faible comparativement à la monocouche de **53**. Cette valeur est caractéristique d'une surface constituée de systèmes aromatiques tels que le ferrocène ou le thiophène.^{120c,167,194} L'épaisseur mesurée par ellipsométrie (19 Å) est tout à fait compatible avec une double fixation du dithiol **56** sur l'or (Fig. 5.19). L'analyse XPS de la monocouche de **56** conduit à un ratio S-C/S-Au de 4.8 ± 1 . Bien que la précision de cette

mesure soit relativement faible, ce résultat tend à montrer que le dithiol **56** se fixe sur l'or majoritairement *via* les deux fonctions thiol.

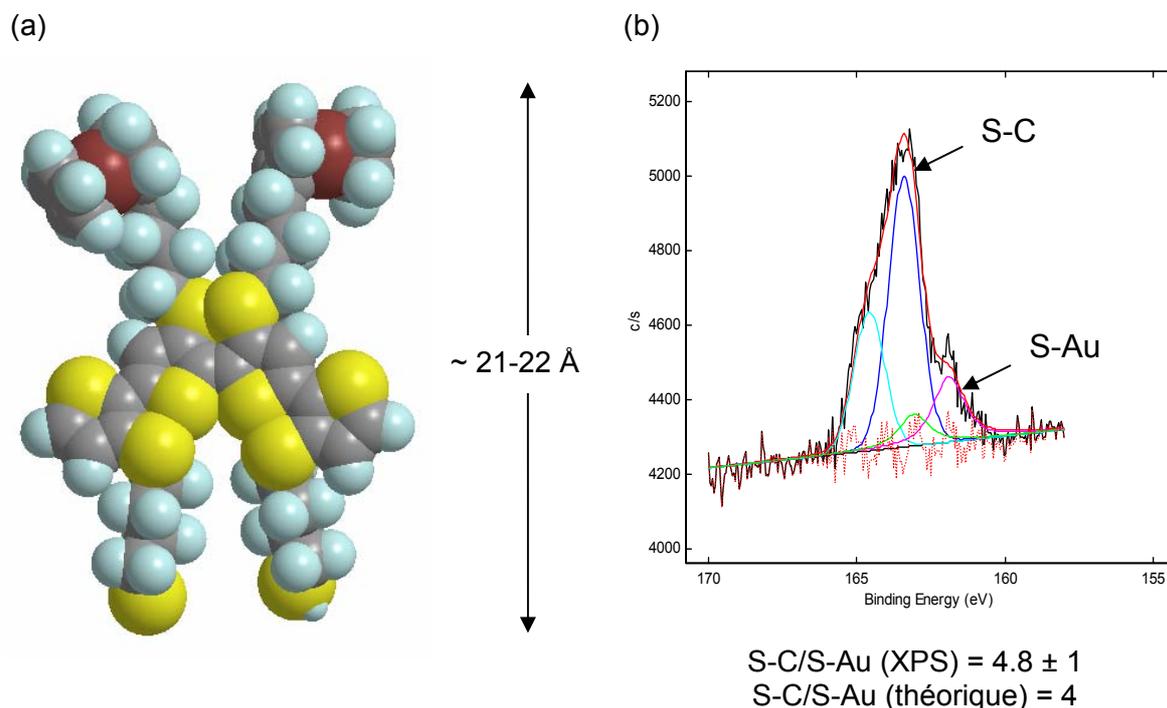


Fig. 5.19. a) Conformation possible du dithiol **56** pour une double accroche sur l'or. b) Spectre XPS haute résolution de la région S2p de la monocouche de **56**

Le CV de la monocouche de **56** enregistré à 20 V s^{-1} présente une vague d'oxydation étroite correspondant à la signature électrochimique du ferrocène à 0.45 V et une vague d'oxydation élargie centrée vers 1.12 V relative à l'oxydation du quaterthiophène immobilisé sur l'électrode d'or (Fig. 5.20). La proportionnalité entre l'intensité du pic d'oxydation du ferrocène et la vitesse de balayage atteste de la fixation de ce dithiol à l'électrode.

Les deux unités ferrocène de **56** s'oxydent au même potentiel ce qui témoigne de l'absence d'interactions entre elles. De plus la comparaison de l'aire de la vague d'oxydation des unités ferrocène avec celle de la vague d'oxydation du quaterthiophène confirme définitivement que cette dernière implique un processus rédox à deux électrons. Les taux de couverture déterminés à partir du signal du ferrocène et du quaterthiophène sont de l'ordre de $2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ et $2.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ respectivement, ces valeurs étant en accord avec la formation d'une monocouche.

La réponse électrochimique de cette monocouche reste stable après plus de 400 cycles entre -0.10 et 1.40 V et dans le temps. Toutes les électrodes testées, quel que soit le temps d'immersion, donnent le même CV confirmant l'excellente reproductibilité du greffage.

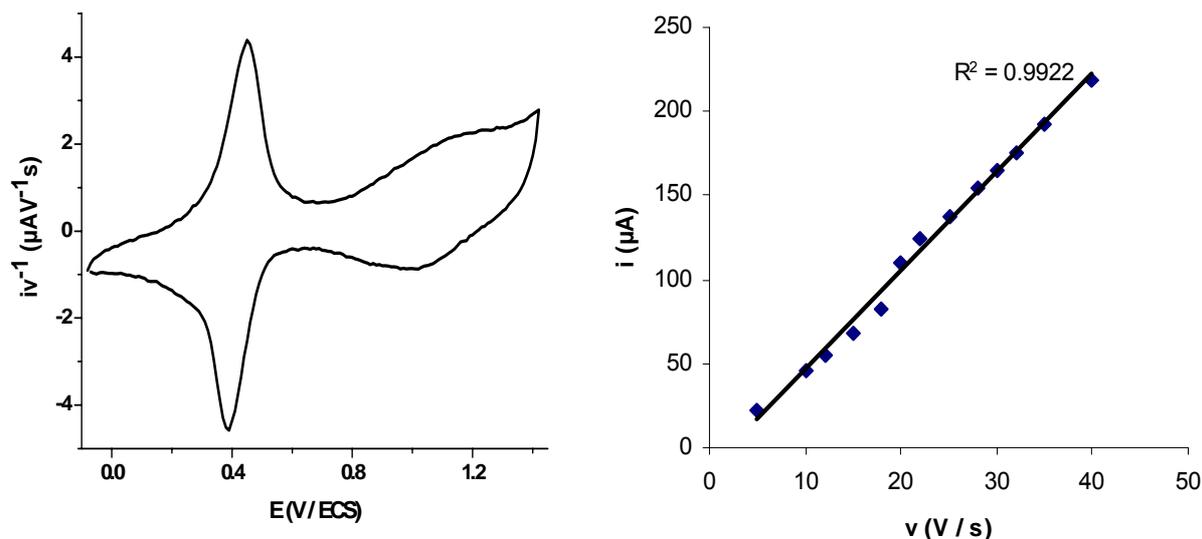


Fig. 5.20. CV de la monocouche de **56** dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, $v = 20 \text{ V s}^{-1}$, électrode de travail: électrode d'or modifiée (gauche). Variation de l'intensité du 1^{er} pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage (droite)

La comparaison des CVs des Fig. 5.18 et Fig. 5.20 montre que la fonctionnalisation des monocouches de **47** par le dérivé du ferrocène **20** est efficace puisqu'on retrouve approximativement un rapport 1:1 entre le signal du ferrocène et celui du quaterthiophène de la Fig. 5.18. Ce processus de fonctionnalisation de surface est résumé sur le Schéma 5.11.

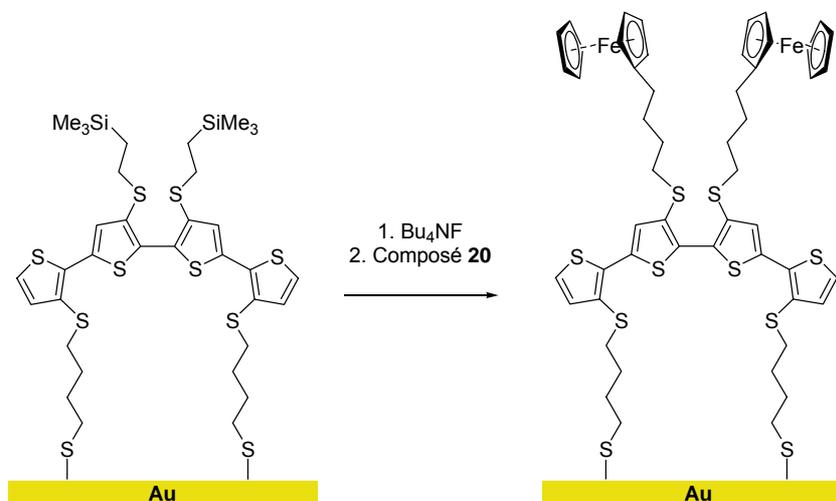


Schéma 5.11

5.6 Conclusion

Un quaterthiophène possédant quatre groupes thiolate protégés par deux types de groupements protecteurs a été synthétisé. Cette molécule clé a tout d'abord été doublement fixée sur une surface d'or et la monocouche ainsi obtenue a été fonctionnalisée par une

sonde rédox en l'occurrence le ferrocène. Dans un deuxième temps, nous avons tout d'abord fonctionnalisé le quaterthiophène avant de procéder à la fixation de la monocouche.

Cette seconde approche a été étendue à la fonctionnalisation par des chaînes alkyle, polyéther et éther couronne. Les études effectuées en solution par électrochimie, spectroscopie UV-vis. et ^1H -RMN montrent que les quaterthiophènes polyéther ou éther couronne forment avec le Pb^{2+} un complexe 1:1. En revanche après fixation sur l'or *via* une double accroche, les monocouches correspondantes ne présentent qu'un faible effet de reconnaissance. Ceci suggère que le processus de reconnaissance s'accompagne d'une réorganisation structurale de la chaîne conjuguée de l'oligothiophène qui se trouve limitée lorsque celui-ci est doublement lié à la surface. Des études complémentaires sont évidemment nécessaires afin de tester cette hypothèse.

En revanche, les résultats obtenus dans le cas de la fonctionnalisation par le ferrocène montrent que quel que soit la voie suivie pré- ou post fonctionnalisation, les couches obtenues sont à la fois très stables et reproductibles démontrant ainsi l'efficacité de la stratégie que nous avons développée.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de ce travail consistait à développer la synthèse et la caractérisation de nouveaux systèmes conjugués linéaires de la famille des oligothiophènes, aptes à former des monocouches sur l'or dans la perspective d'applications liées à l'électronique moléculaire.

La synthèse d'un précurseur électropolymérisable de SAMs a été décrite selon une nouvelle approche basée sur l'utilisation du motif EDOT. La caractérisation par différentes techniques d'analyse de surface des SAMs obtenues par adsorption chimique de ce thiol sur or est en accord avec la formation de couches denses de molécules orientées quasi verticalement sur la surface. L'analyse par voltampérométrie cyclique a montré que cette organisation compacte associée au faible potentiel d'oxydation du précurseur et à sa forte réactivité permet à ces SAMs d'être facilement électropolymérisées pour conduire par couplages latéraux à la formation de monocouches de polymère conjugué très stables.

Une méthodologie de synthèse a ensuite été développée pour la préparation de dérivés du 2,2'-bithiophène substitués par deux groupes thiolate protégés par les groupements 2-cyanoéthyle et 2-triméthylsilyléthyle sélectivement libérables dans des conditions différentes.

Les thiols dérivés de ces synthons clés ont été utilisés pour préparer des monocouches. Nous avons montré que l'oxydation électrochimique de ces monocouches provoque la dimérisation des unités bithiophène greffées pour conduire à des unités quaterthiophène. D'autre part, nous avons également démontré que les fonctions thiolate protégées par le groupement 2-triméthylsilyléthyle conservées à la surface des monocouches pouvaient être utilisées pour effectuer une post-fonctionnalisation des monocouches.

Des quater- et sexi-thiophènes porteurs d'une ou deux chaînes alcanethiol ont été préparés *via* des séquences de protection/déprotection de groupes thiolate avant d'être immobilisés sur l'or. L'analyse du comportement électrochimique des dérivés dithiol en solution montre que l'électrooxydation conduit à l'électrodéposition de polydisulfures électroactifs.

Les oligothiophènes porteurs de deux fonctions thiol se fixent doublement sur l'or pour fournir des monocouches considérablement plus stables que celles préparées à partir des dérivés monothiol. Sur la base de ces résultats, des quaterthiophènes dithiol substitués par divers groupes fonctionnels (chaînes polyéther ou ferrocène) ont été synthétisés, caractérisés en solution puis immobilisés sur or. Nous avons ainsi montré que les quaterthiophènes fonctionnalisés par les chaînes polyéther conservent après immobilisation sous forme de monocouches, des propriétés de complexation des ions Pb^{2+} .

Par ailleurs, les monocouches de quaterthiophènes possédant deux groupes thiolate masqués présentent une grande versatilité puisqu'elles peuvent être fonctionnalisées *a posteriori* après une séquence de déprotection et S-alkylation.

En résumé, ce travail a permis de développer plusieurs voies efficaces de fonctionnalisation de monocouches. L'ensemble des outils synthétiques mis au point au cours de ce travail constitue selon nous une base solide pour la réalisation future de composants électroniques moléculaires, de capteurs ou de systèmes dynamiques basés sur des systèmes conjugués.

Annexe expérimentale

CONDITIONS GENERALES

Les **spectres RMN** ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 (^1H 500 MHz et ^{13}C 125.7 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Les caractéristiques des signaux sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, qu : quintuplet, m : multiplet. Les spectres ^1H sont décrits selon : δ (caractéristiques des signaux, nombre de protons, constante de couplage, attribution).

Les **spectres de masse** (SM) de type MALDI-TOF (MALDI) ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Biflex-IIITM, équipé d'un laser N_2 à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol en solution dans le CH_2Cl_2 , en mode positif avec réflectron (R^+). Le pic moléculaire est noté : $[\text{M}^+]$.

Les **points de fusion** (PF) ont été pris sur un banc Köfler ou sur un microscope à platine chauffante Reichert-Jung Thermovar. Les températures sont données en degré Celsius ($^\circ\text{C}$).

Les **spectres infrarouge** (IR) ont été enregistrés sur le spectrophotomètre FT/IR BIO-RAD FTS 155. Les produits solides sont dispersés dans KBr, les huiles sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les spectres infrarouge (IR) des monocouches ont été enregistrés sur le spectromètre Spectrum 2000 de chez Perkin Elmer. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les **spectres ultraviolet** (UV) ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

Les **analyses élémentaires** (AE) ont été effectuées par le Service d'Analyses du CNRS à Vernaison ou à Gif s/Yvette. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

Les études de **voltampérométrie cyclique** (CV) ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PARC modèle 273. Le composé à analyser (concentration de 10^{-3} à 10^{-4} mol.L $^{-1}$) est dissous dans un solvant contenant l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium Bu_4NPF_6 (Acros) comme électrolyte support (0.1 mol.L $^{-1}$). Ce dernier est purifié par recristallisation dans un mélange EtOH/ H_2O (3/1) avant utilisation. La cellule d'électrolyse (vase Métrohm) est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine (disque de platine de diamètre connu 1 ou 2 mm) ou en or (diamètre de 1 mm), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et un fil d'argent comme pseudo référence plongeant dans un compartiment fritté contenant une solution d'électrolyte support identique à celui du milieu d'analyse. Le potentiel du fil d'argent est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé ou bien par rapport au ferrocène ($E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.41$ V/ECS dans 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ou CH_3CN). La vitesse de balayage est de 100 mV.s $^{-1}$ pour l'analyse des molécules en solution.

Les **chromatographies en couche mince** (CCM) ont été réalisées avec du gel de silice F₂₅₄ déposé sur des feuilles d'alluminium.

Les **chromatographies sur colonne** ont été réalisées sur gel de silice 60A de granulométrie 5-40 μm (Kieselgel) ou 40-63 μm (SDS).

Tous les **solvants** sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels (sodium/benzophénone pour le THF et l'éther éthylique).

Mode opératoire de la complexation des cations métalliques par les « polyéthers » :

Par UV : Dans un cuve UV de 1 cm de chemin optique, 2 μL d'une solution à $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 0.2 éq. par ajout) de sels métalliques de perchlorate dans CH_3CN sont ajoutés successivement à 3 mL d'une solution ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) de « polyéthers » dans CH_3CN .

Par RMN ^1H : Dans un tube RMN, 2 μL d'une solution à 0.495 mol.L^{-1} (soit 0.2 éq. par ajout) de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3CN sont ajoutés successivement à une solution de « polyéthers » ($6.73 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans 0.75 mL d'un mélange $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{CN}$ (1:1).

Par voltampérométrie cyclique : L'étude de la complexation a été effectuée à partir de 5 mL de solution de « polyéthers » ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), dans un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ (1:1) ou CH_3CN seul en utilisant Bu_4NPF_6 comme électrolyte support (0.1 mol.L^{-1}). L'ajout de cations métalliques s'effectue par additions successives de 2 μL d'une solution à 0.25 mol.L^{-1} (soit 0.2 éq. par ajout) de sel métallique $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ dans CH_3CN contenant Bu_4NPF_6 (0.1 mol.L^{-1}).

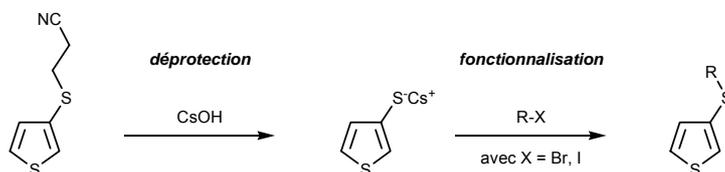
Abréviations utilisées:

AcOEt :	Acétate d'éthyle
Bu_4NF :	Fluorure de tétrabutylammonium
DIBAL-H :	Hydruure de diisobutylaluminium
DMF :	Diméthylformamide
EP :	Ether de pétrole
NBS :	<i>N</i> -Bromosuccinimide
Ni(dppp)Cl_2 :	Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane) nickel (II)
THF :	Tétrahydrofurane

MODES OPERATOIRES

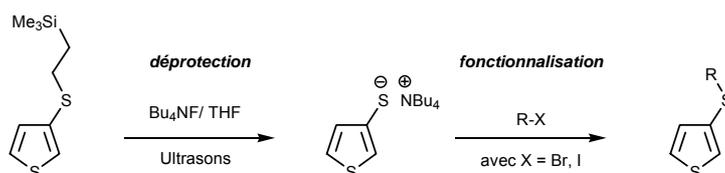
PROTOCOLES GENERAUX DE DEPROTECTION ET FONCTIONNALISATION DE THIOLATE

P1 : GROUPEMENT PROTECTEUR 2-CYANOETHYLE



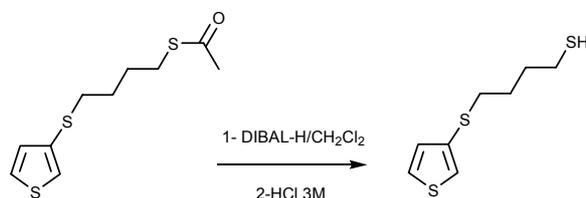
Sous atmosphère inerte (N_2) à 20°C , une solution dégazée d'hydroxyde de césium monohydrate (Acros) dans du méthanol anhydre est additionnée goutte à goutte à une solution dégazée de précurseur porteur du groupement 2-cyanoéthylsulfanyle dans le DMF. Après 1h d'agitation à température ambiante, le dérivé halogéné RX est additionné. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 4h à température ambiante. Les solvants sont alors évaporés et le résidu est repris par du CH_2Cl_2 . Cette phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 puis concentrée. Le produit cible est purifié par chromatographie sur gel de silice.

P2 : GROUPEMENT PROTECTEUR 2-TRIMETHYLSILYLETHYLE

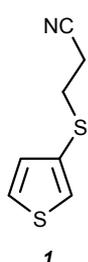


Sous atmosphère inerte (N_2) à 20°C , une solution de fluorure de tétrabutylammonium (Bu_4NF) 1M dans le THF est additionnée goutte à goutte à une solution dégazée de précurseur porteur du groupement 2-triméthylsilyléthylsulfanyl dans du THF anhydre. Après 1h30 d'agitation sous ultrasons à cette température, le dérivé halogéné RX est additionné. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenue sous agitation pendant 2h à 20°C . Le THF est alors évaporé et le résidu est repris par du CH_2Cl_2 . Cette phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 puis concentrée. Le produit cible est purifié par chromatographie sur gel de silice.

P3 : GROUPEMENT PROTECTEUR THIOACETATE

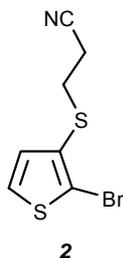


Sous atmosphère inerte (N_2) à 0°C , une solution de hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H) 1M dans du CH_2Cl_2 est additionnée goutte à goutte à une solution dégazée de précurseur porteur du groupement thioacétate dans du CH_2Cl_2 anhydre. Après 2h d'agitation à cette température, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse d'HCl 3M. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30 mn à 20°C , lavé à l'eau, séché sur MgSO_4 puis concentré. Le produit cible est purifié par chromatographie sur gel de silice.

3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (1)

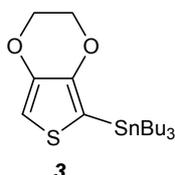
Une solution de n-BuLi (13.1 mL, 2.5M dans l'hexane, 1.05 éq.) est additionnée goutte à goutte pendant 30 mn à une solution de 3-bromothiophène (6 mL, 64 mmol) dans 50 mL d'éther anhydre sous atmosphère inerte (N₂) à -78°C. Après 30 mn d'agitation supplémentaire, du soufre (2.1 g, 1.05 éq.) est additionnée en une fois à -78°C. Lorsque le soufre est dissous, la solution est réchauffée à température ambiante et agitée encore pendant 20 mn. Le mélange est alors refroidi à 0°C avant l'addition de 3-bromopropionitrile (7.6 mL, 1.5 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1h à température ambiante. Après addition d'une solution aqueuse de HCl 0.5M (80 mL) et extraction par du CH₂Cl₂, les phases organiques sont rassemblées et séchées par MgSO₄. Après évaporation des solvants, l'excès de 3-bromopropionitrile est séparé par distillation à l'aide d'un Kugelrohr (1 mbar, 78°C). L'huile résiduelle est ensuite chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 1/1) pour donner le composé **1** sous forme d'une huile jaune (7.9 g; rdt = 73%).

IR (film) : 2249 (CN).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.38 (dd, 1H, ³J=4.9Hz, ⁴J=3.0Hz, H⁵_{thio}); 7.37 (dd, 1H, ⁴J=3.0Hz, ⁴J=1.3Hz, H²_{thio}); 7.08 (dd, 1H, ³J=4.9Hz, ⁴J=1.3Hz, H⁴_{thio}); 3.01 (t, 2H, ³J=7.2Hz, CH₂-S); 2.57 (t, 2H, ³J=7.2Hz, CH₂-CN).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 130.6; 128.4; 128.0; 127.1; 118.0 (CN); 31.3 (CH₂-S); 18.4 (CH₂-CN).
 SM IE (I%) : 169 [M⁺] (53); 129 (54); 116 (29); 85 (50); 71 (100). (M = 169.00 pour C₇H₇S₂N)

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

Dans un tricol de 100 mL sous atmosphère inerte (N₂) et à l'abri de la lumière, une solution de 2.77 g (15.5 mmol, 1.0 éq.) de NBS dans 10 mL de DMF est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2.5 g (14.8 mmol) du composé **1** dans 10 mL de THF refroidie à 0°C. Le mélange est agité pendant 4h à 20°C. La solution est alors concentrée et le résidu est repris par du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis concentrée. L'huile obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 1/1) pour donner le composé **2** sous la forme d'un solide blanc (2.88 g; rdt = 78%).

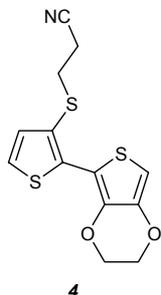
PF : 40-41°C.
 IR (KBr) : 2246 (CN).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.32 (d, 1H, ³J=5.7Hz, H⁵_{thio}); 7.00 (d, 1H, ³J=5.7Hz, H⁴_{thio}); 3.04 (t, 2H, ³J=7.3Hz, CH₂-S); 2.57 (t, 2H, ³J=7.3Hz, CH₂-CN).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 131.5; 129.6; 126.8; 118.5; 117.8 (CN); 30.8 (CH₂-S); 18.6 (CH₂CN).

2-Tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène (3)

Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de n-BuLi à 2.5M dans l'hexane (7.1 mL, 1.05 éq) est additionnée goutte à goutte à une solution de 3,4-éthylènedioxythiophène (2.4 g, 16.9 mmol) dans 20 mL de THF anhydre refroidie à -78°C. La réaction est agitée 1h à cette température, le lithien formé précipite dans la solution. Le chlorure de tributylétain (5.0 mL, 1.1 éq.) est additionné à -78°C. Le milieu réactionnel est agité à cette température pendant 30 mn avant de le laisser revenir à température ambiante. Après dilution avec du CH₂Cl₂, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, puis à l'eau, séchée par Na₂SO₄ et concentrée. L'huile obtenue légèrement jaunâtre est directement utilisée sans autre purification dans la réaction suivante.

RMN ^1H (CDCl_3): 6.58 (s, 1H, H^5_{thio}); 4.17 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 1.60-1.52 (m, 6H); 1.40-1.30 (m, 6H); 1.12-1.08 (m, 6H); 0.95-0.88 (m, 9H).

3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-2-(3,4-éthylènedioxythiényl)thiophène (4)

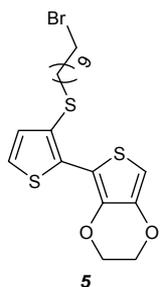


Sous atmosphère inerte (N_2), un mélange de **2** (3 g, 12.1 mmol), de **3** (7.8 g, 1.5 éq.) et de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (696 mg, 5% molaire) dans 60 mL de toluène anhydre est porté à reflux une nuit. La solution noire est concentrée, et le résidu obtenu est dissous dans du CH_2Cl_2 . Cette solution est lavée par de l'eau, séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée. Le produit est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/ CH_2Cl_2 1/1). Le produit est ensuite recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2 /EP 1/1 pour donner **4** sous forme de cristaux jaune-vert (2.7 g; rdt = 72%).

PF: 79-80 °C.
 IR (KBr) : 2246 (CN).
 UV (CH_2Cl_2): 331 ($\log \varepsilon = 4.19$).
 RMN ^1H (CDCl_3): 7.27 (d, 1H, $^3\text{J}=5.5\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.04 (d, 1H, $^3\text{J}=5.5\text{Hz}$, H^4_{thio}); 6.39 (s, 1H, H^5_{thio}); 4.36 (m, 2H, O- CH_2); 4.24 (m, 2H, O- CH_2); 2.99 (t, 2H, $^3\text{J}=7.3\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-S}$); 2.53 (t, 2H, $^3\text{J}=7.3\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CN}$).
 RMN ^{13}C (CDCl_3): 141.3; 139.5; 137.0; 136.5; 124.3; 123.1; 118.1; 109.9; 100.1; 65.1; 64.4; 31.8; 18.2.
 SM IE: 309 [M^+] (100); 255 (86); 211 (34); 49 (36).
 SMHR IE: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_3$ Calculée : 308.9952 Trouvée : 308.9956.

Analyse élémentaire ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_3$)	C	H	N	O	S
calculée (%):	50.46	3.58	4.53	11.34	31.08
trouvée (%):	50.71	3.53	4.49	11.34	29.89

3-(10-bromodécylsulfanyl)-2-(3,4-éthylènedioxythiényl)thiophène (5)

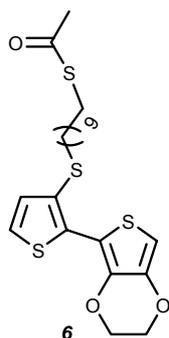


Suivant le protocole P1 :

Composé **4** : 2 g (6.5 mmol) dans 80 mL de DMF.
 Hydroxyde de césium : 1.13 g (7.5 mmol, 1.2 éq.) dans 5 mL de MeOH.
 1,10-dibromodécane : 11.7 g (3.9 mmol, 6 éq.) dans 50 mL de DMF.
 Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2), on obtient 2.61 g de produit **5** sous forme des cristaux blancs (rdt = 85%).

RMN ^1H (CDCl_3): 7.24 (d, 1H, $^3\text{J}=5.3\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.01 (d, 1H, $^3\text{J}=5.3\text{Hz}$, H^4_{thio}); 6.36 (s, 1H, H^5_{thio}); 4.33 (m, 2H, O- CH_2); 4.26 (m, 2H, O- CH_2); 3.40 (t, 2H, $^3\text{J}=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 2.81 (t, 2H, $^3\text{J}=7.4\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-S}$); 1.84 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$); 1.39-1.42 (m, 4H); 1.24-1.35 (m, 8H).
 RMN ^{13}C (CDCl_3): 141.1; 138.8; 133.6; 131.7; 127.1; 123.5; 110.9; 99.50; 65.0; 64.4; 36.5; 34.1; 32.8; 29.5; 29.32; 29.30; 29.1; 28.69; 28.66; 28.1.

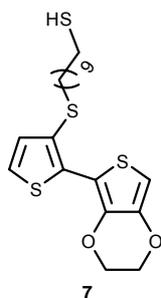
Analyse élémentaire ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{S}_3$)	C	H	O	S
calculée (%):	50.52	5.72	6.73	20.23
trouvée (%):	50.43	5.80	6.61	20.17

2-(3,4-Ethylènedioxythiényl)-3-[(12-oxo-11-thia-1-tridécyl)sulfanyl]thiophène (6)

Sous atmosphère inerte (N_2), un mélange de **5** (2.32 g, 4.88 mmol) et de thioacétate de potassium (1.3 g, 2.2 éq.) dans du THF (100 mL) est porté au reflux. Un précipité blanc se forme rapidement et la solution est laissée sous agitation pendant une nuit. Le milieu réactionnel est concentré puis repris par du CH_2Cl_2 et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite par du CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, puis séchées sur $MgSO_4$ et concentrées. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : EP/ CH_2Cl_2 2/1). Le produit **6** est obtenu sous forme d'une huile légèrement jaune (2 g; rdt = 87%).

PF: 36-38 °C.
 UV (CH_2Cl_2): 330.
 IR (film): 1688 (C=O).
 RMN 1H ($CDCl_3$): 7.21 (d, 1H, $^3J=5.3Hz$, $H^{5_{thio}}$); 7.01 (d, 1H, $^3J=5.3Hz$, $H^{4_{thio}}$); 6.36 (s, 1H, $H^{5_{thio}}$); 4.34 (m, 2H, O- CH_2); 4.24 (m, 2H, O- CH_2); 2.85 (t, 2H, $^3J=7.3Hz$, CH_2-S); 2.80 (t, 2H, $^3J=7.3Hz$, CH_2-S); 2.32 (s, 3H, CH_3); 1.52-1.56 (m, 4H); 1.33-1.35 (m, 4H); 1.23-1.31 (m, 8H).
 RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 196.0; 141.1; 138.8; 133.6; 131.7; 127.1; 123.5; 110.9; 99.5; 65.0; 64.4; 36.5; 30.6; 29.49; 29.45; 29.35; 29.11; 29.07; 29.03; 28.75; 28.70; 28.67.

Analyse élémentaire ($C_{22}H_{30}O_3S_4$)	C	H	O	S
calculée (%):	56.14	6.42	10.20	27.50
trouvée (%):	56.23	6.43	10.17	27.50

2-(3,4-Ethylènedioxythiényl)-3-(10-mercaptodécylsulfanyl)thiophène (7)

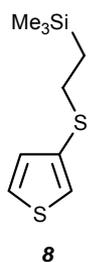
Suivant le protocole P3 :

Composé **6** : 420 mg (0.89 mmol) dans 15 mL de CH_2Cl_2 anhydre.
 DIBAL-H 1M : 4 mL (4 mmol, 4.5 éq.).
 HCl 3M : 3 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/ CH_2Cl_2 1/1), on obtient 330 mg de produit **7** sous forme des cristaux blancs (rdt = 86%).

PF: 61-62 °C.
 IR (KBr): 2560 (S-H).
 UV (CH_2Cl_2): 329.
 RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.22 (d, 1H, $^3J=5.3Hz$, $H^{5_{thio}}$); 7.01 (d, 1H, $^3J=5.3Hz$, $H^{4_{thio}}$); 6.36 (s, 1H, $H^{5_{thio}}$); 4.34 (m, 2H, CH_2-O); 4.24 (m, 2H, CH_2-O); 2.8 (t, 2H, $^3J = 7.4 Hz$, CH_2-S); 2.51 (m, 2H, CH_2-SH); 1.54-1.61 (m, 4H); 1.33 (t, 1H, $^3J = 7.7 Hz$, SH); 1.31-1.36 (m, 4H); 1.24-1.27 (m, 8H);
 RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 141.1; 138.8; 133.6; 131.7; 127.1; 123.5; 110.9; 99.5; 65.0; 64.4; 36.6; 34.0; 29.5; 29.4; 29.1; 29.0; 28.7; 28.3; 24.6.
 SM MALDI : 428 [M^+]. ($M = 428.10$ pour $C_{20}H_{28}O_2S_4$).

Analyse élémentaire ($C_{20}H_{28}O_2S_4$)	C	H	O	S
calculée (%):	56.17	6.58	7.35	29.45
trouvée (%):	56.04	6.58	7.46	29.92

3-(2-Triméthylsilyléthylsulfanyl)thiophène (8)

Suivant le protocole P1 :

Composé **1** : 3.38 g (20 mmol) dans 25 mL de DMF.

Hydroxyde de césium : 3.69 g (22 mmol, 1.1 éq.) dans 20 mL de MeOH.

Composé **11** : 4.35 g (24 mmol, 1.2 éq.) dans 5 mL de DMF.

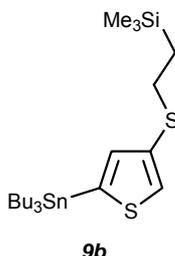
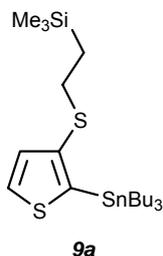
Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP), on obtient 2.50 g de produit **8** sous forme d'une huile incolore (rdt = 58%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.32 (dd, 1H, ³J=5.0Hz, ⁴J=3.0Hz, H₅); 7.11 (dd, 1H, ⁴J=3.0Hz, ⁴J=1.3Hz, H₂); 7.02 (dd, 1H, ³J=5.0Hz, ⁴J=1.3Hz, H₄); 2.91-2.87 (m, 2H, CH₂-S); 0.92-0.89 (m, 2H, CH₂-Si); 0.02 (s, 9H, CH₃-Si).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 132.7; 129.8; 125.9; 123.1; 31.4; 17.5; -1.8.

SM IE (I%) : 216 (100) [M⁺]; 188 (57); 173 (98); 115 (12). (M = 216.05 pour C₉H₁₆S₂Si).

Analyse élémentaire (C ₉ H ₁₆ S ₂ Si)	C	H
calculée (%):	49.99	7.46
trouvée (%):	50.21	7.36

Mélange de 2-tributylstannio-3-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)thiophène (9a) et 2-tributylstannio-4-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)thiophène (9b)

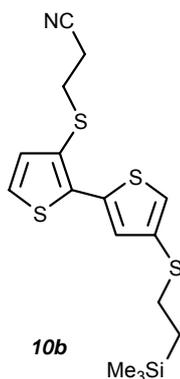
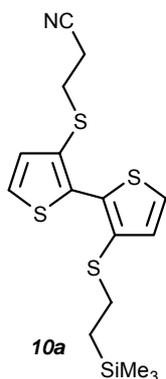
A une solution de 1.25 g (5.78 mmol) du composé **8** dans 30 mL de THF anhydre refroidie à -78°C et sous atmosphère inerte (N₂), 2.43 mL (6.07 mmol, 1.05 éq.) de *n*-BuLi (2.5M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte. Au terme de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu à -78°C pendant 1h avant d'y ajouter 1.80 mL (6.36 mmol, 1.1éq.) d'une solution de chlorure de tributylétain. Après 1h d'agitation supplémentaire à -78°C, on laisse le mélange remonter à température ambiante. Après dilution avec 150 mL de CH₂Cl₂, le mélange est lavé par une solution de NH₄Cl saturée (3 x 100 mL). Après séchage sur MgSO₄, la phase organique est concentrée. On récupère une huile jaune (3.34 g) qui est engagée dans l'étape suivante sans autre purification. Cette huile est constituée d'un mélange des deux isomères (**9a** : 30% - **9b** : 70%) d'après l'intégration comparée des signaux RMN ¹H décrits ci-dessous.

9a : RMN ¹H (CDCl₃) : 7.58 (d, 1H, ³J=4.7Hz, H⁵_{thio}); 7.22 (d, 1H, ³J=4.7Hz, H⁴_{thio}); 2.82-2.78 (m, 2H, CH₂-S); 0.00 (s, 9H, CH₃-Si).

9b : RMN ¹H (CDCl₃) : 7.37 (d, 1H, ⁴J=0.8Hz, H⁵_{thio}); 7.02 (d, 1H, ³J=0.8Hz, H³_{thio}); 2.92-2.89 (m, 2H, CH₂-S); 0.02 (s, 9H, CH₃-Si).

Remarque : les protons des substituants SnBu₃ et S-CH₂-CH₂-Si présentent des déplacements chimiques situés entre 1.65 et 0.78 ppm, mais il n'a pas été possible d'attribuer à chaque isomère les valeurs correspondantes.

3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (10a) et 3-(2-cyanoéthylsulfanyl)-4'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (10b)



Sous azote, un mélange de 3.34 g de l'huile précédente (mélange de **9a** et **9b**), de 1.44 g (5.81 mmol) du composé **2** et de 0.34 g (0.29 mmol) de Pd(PPh₃)₄ dans 30 mL de toluène anhydre est porté à reflux pendant une nuit. Le mélange réactionnel est concentré. L'huile résiduelle est chromatographiée une première fois sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 1/1). Puis la fraction principale est chromatographiée une seconde fois (éluant : Et₂O/EP 1/1) pour donner 0.25 g de produit **10a** (rdt = 11%, R_f = 0.55) et 0.98 g de produit **10b** (rdt = 44%, R_f = 0.62) sous forme d'huiles jaunâtres.

10a :

IR (film) : 2252 (CN).

UV (CH₂Cl₂): 278.

RMN ¹H (CDCl₃): 7.43 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H⁵_{thio}); 7.42 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H⁵_{thio}); 7.12 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H⁴_{thio}); 7.08 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H⁴_{thio}); 2.92 (t, 2H, ³J=7.5Hz, S-CH₂-CH₂-CN); 2.87-2.84 (m, 2H, S-CH₂-CH₂-Si); 2.48 (t, 2H, ³J=7.5Hz, CH₂-CN); 0.85-0.82 (m, 2H, CH₂-Si); -0.01 (s, 9H, CH₃-Si).

RMN ¹³C (CDCl₃): 136.2; 133.2; 131.7; 130.4; 130.1; 128.2; 126.8; 126.6; 117.9 (CN); 31.6; 31.3; 18.4; 17.4; -1.8.

SM IE (I%) : 383 (100) [M⁺]; 355 (46); 340 (26). (M = 383.03 pour C₁₆H₂₁S₄SiN).

10b :

IR (film) : 2252 (CN).

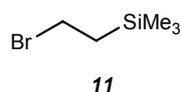
UV (CH₂Cl₂): 267, 290, 316, 329.

RMN ¹H (CDCl₃): 7.27 (d, 1H, ⁴J=1.4Hz, H⁵_{thio}); 7.24 (d, 1H, ³J=5.2Hz, H⁵_{thio}); 7.10 (d, 1H, ⁴J=1.4Hz, H³_{thio}); 7.06 (d, 1H, ³J=5.2Hz, H⁴_{thio}); 3.00 (t, 2H, ³J=7.3Hz, S-CH₂-CH₂-CN); 2.94-2.91 (m, 2H, S-CH₂-CH₂-Si); 2.53 (t, 2H, ³J=7.3Hz, CH₂-CN); 0.96-0.92 (m, 2H, CH₂-Si); 0.04 (s, 9H, CH₃-Si).

RMN ¹³C (CDCl₃): 138.8; 135.1; 133.2; 133.0; 128.9; 124.3; 124.2; 123.7; 117.9 (CN); 31.5; 31.1; 18.4; 17.2; -1.8.

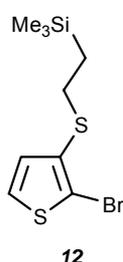
Préparation sélective des composés (9a) et (10a)

Une solution de *n*-BuLi 1.6M dans l'hexane (1.3 mL, 2.1 mmol, 1.05 éq.) est ajoutée goutte à goutte à une solution du composé **12** (0.59 g, 2 mmol) dans 15 mL d'Et₂O anhydre refroidie à -78°C sous atmosphère inerte (N₂). Au terme de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu à -78°C pendant 1h avant d'y ajouter du chlorure de tributylétain (1.25 mL, 4.4 mmol, 2.2 éq.). Après 1h d'agitation supplémentaire à -78°C, on laisse le mélange remonter à température ambiante. Après dilution avec 100 mL de CH₂Cl₂, le mélange est lavé par une solution de NH₄Cl saturée (3 x 100 mL). Après séchage sur MgSO₄, la phase organique est concentrée. On récupère une huile jaune (1 g) correspondant au composé **9a** qui est engagé directement sans autre purification dans l'étape de couplage de Stille avec le composé **2** (0.33 g, 1.3 mmol) en présence de Pd(PPh₃)₄ (80 mg) dans du toluène (20 mL) à reflux pendant une nuit pour conduire sélectivement au produit **10a** (rdt = 73%).

2-Bromoéthyltriméthylsilane (11)

Dans un ballon tricol de 500 mL, on introduit 10 mL (65.8 mmol) de vinyltriméthylsilane (Aldrich), 150 mL de CH₂Cl₂ et 30 g de gel de silice. A ce mélange préalablement refroidi à -10°C, on ajoute goutte à goutte, sous agitation et sous azote, une solution de 2.1 mL (21.9 mmol, 1/3 éq.) de tribromure de phosphore dans 50 mL de CH₂Cl₂ anhydre. Le mélange est maintenu à -10°C pendant une dizaine de minutes, puis laissé remonter à 20°C pendant une demi-heure. Après filtration sur coton, le filtrat est lavé par une solution aqueuse saturée de Na₂CO₃. La phase organique est concentrée pour donner 6.30 g du produit **11** sous forme d'une huile jaune soit un rendement de 53%. Le produit final est suffisamment pur pour être utilisé tel quel.

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.59-3.55 (m, 2H, CH₂-Br) ; 1.39-1.36 (m, 2H, CH₂-Si) ; 0.04 (s, 9H, CH₃-Si).

2-Bromo-3-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)thiophène (12)

Suivant le protocole P1 :

Composé **2** : 7.20 g (29 mmol) dans 50 mL de DMF.

Hydroxyde de césium : 4.8 g (32 mmol, 1.1 éq.) dans 15 mL de MeOH.

Composé **11** : 7.36 g (40.6 mmol, 1.4 éq.) dans 15 mL de DMF.

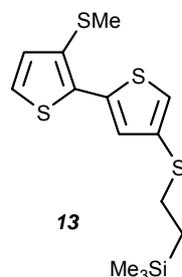
Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 9/1), on obtient 8.1 g de produit **12** sous forme d'une huile jaunâtre (rdt = 95%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.26 (d, 1H, ³J=5.4Hz, H⁵_{thio}); 6.92 (d, 1H, ³J=5.4Hz, H⁴_{thio}); 2.92-2.88 (m, 2H, CH₂-S); 0.90-0.86 (m, 2H, CH₂-Si); 0.02 (s, 9H, CH₃-Si).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 133.2 ; 130.1 ; 125.8 ; 113.5 ; 31.0 ; 17.5 ; -1.8.

SM IE (I%) : 296 (100) et 294 (100) [M⁺]; 268 (18) et 266 (18); 253 (46) et 251 (46). (M = 293.96 pour C₉H₁₅BrS₂Si).

Analyse élémentaire (C ₉ H ₁₅ BrS ₂ Si)	C	H
calculée (%):	36.74	5.14
trouvée (%):	37.55	5.13

3-(Méthylsulfanyl)-4'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (13)

Suivant le protocole P1 :

Composé **10b** : 400 mg (1.04 mmol) + 10 mL de DMF.

Hydroxyde de césium : 193 mg (1.15 mmol, 1.1 éq.) + 6 mL de MeOH.

Iodométhane : 0.5 mL (7.92 mmol, 7.6 éq.).

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 3/1), on obtient 310 mg de produit **13** sous forme d'une huile brune (rdt = 86%).

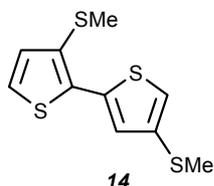
UV (CH₂Cl₂): 272, 332.

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.24 (d, 1H, ⁴J=1.4Hz, H⁵_{thio}); 7.21 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H⁵_{thio}); 7.08 (d, 1H, ⁴J=1.4Hz, H⁴_{thio}); 7.03 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H³_{thio}); 2.93-2.90 (m, 2H, CH₂-S); 2.46 (s, 3H, CH₃-S); 0.96-0.92 (m, 2H, CH₂-Si); 0.03 (s, 9H, CH₃-Si).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 136.0; 132.8; 132.7; 130.3; 130.0; 128.2; 123.9; 123.2; 31.2; 18.7; 17.3; -1.7.

3,4'-Bis(méthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (**14**)

Sous atmosphère d'argon, on ajoute 8.7 mL (8.70 mmol, 10 éq.) de Bu_4NF (1M dans le THF) à 300 mg (0.87 mmol) du composé **13**. Le mélange réactionnel est alors agité 1h sous ultrasons. Après ajout de 1.1 mL (17.4 mmol, 20 éq.) d'iodométhane, le mélange est laissé sous agitation pendant une nuit. Après dilution par 100 mL de CH_2Cl_2 , le mélange est lavé avec 50 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite par 2x50 mL de CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO_4 puis concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/ CH_2Cl_2 2/1) pour donner 200 mg de produit **14** sous la forme d'une huile brune (rdt = 89%).

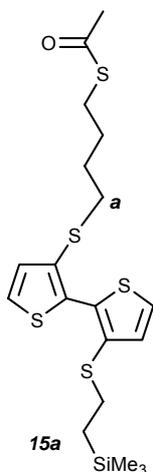


UV (CH_2Cl_2): 272, 332.

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.22 (d, 1H, $^4J=1.3\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.21 (d, 1H, $^3J=5.3\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.03 (d, 1H, $^3J=5.3\text{Hz}$, H^4_{thio}); 6.94 (d, 1H, $^4J=1.3\text{Hz}$, H^3_{thio}); 2.50 (s, 3H, CH_3); 2.46 (s, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 136.3 ; 134.3 ; 132.8 ; 130.4 ; 130.1 ; 126.6 ; 123.9 ; 119.6 ; 18.7 ; 17.5

3-(6-Oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-3'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (**15a**)



Suivant le protocole P1 :

Composé **10a** : 440 mg (1.15 mmol) dans 10 mL de DMF.

Hydroxyde de césium: 213 mg (1.27 mmol, 1.1 éq.) dans 3 mL de MeOH.

Composé **18** : 971 mg (1.6 mmol, 4 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/ Et_2O 5/1), on obtient 280 mg de produit **15a** sous forme d'une huile jaunâtre (rdt = 53%).

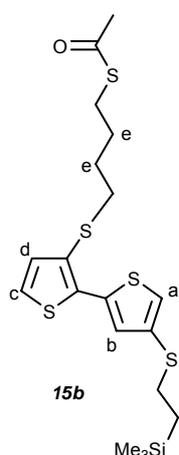
IR (film): 1689 (C=O).

UV (CH_2Cl_2): 277.

RMN ^1H (CDCl_3): 7.38 (d, 1H, $^3J=5.2\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.37 (d, 1H, $^3J=5.2\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.08 (2d, 2H, $^3J=5.2\text{Hz}$, $\text{H}^{4\&4'}_{\text{thio}}$); 2.85-2.79 (m, 4H, CH_2S); 2.76 (t, 2H, $^3J=7.2\text{Hz}$, CH_2aS); 2.30 (s, 3H, CH_3CO); 1.61-1.57 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 0.85-0.81 (m, 2H, CH_2Si); -0.03 (s, 9H, CH_3Si).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 195.8; 133.0; 132.5; 131.8; 131.4; 130.8; 130.4; 126.0; 35.3; 31.7; 30.6; 28.52; 28.46; 28.39; 17.4 ; -1.8.

SM MALDI : 460 [M^+]. (M = 460.05 pour $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{S}_5\text{SiO}$).

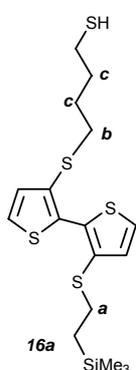
3-(6-Oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (15b)

Suivant le protocole P1 :

Composé **10b** : 710 mg (1.85 mmol) dans 10 mL de DMF.
Hydroxyde de césium: 342 mg (2.04 mmol, 1.1 équ.) dans 3 mL de MeOH.
Composé **18** : 1.56 g (6.24 mmol, 4 équ.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 5/1), on obtient 450mg de produit **15b** sous forme d'une huile jaunâtre (rdt = 53%).

UV (CH₂Cl₂): 267, 288, 317, 329.
IR (film) : 1691 (C=O).
RMN ¹H (CDCl₃): 7.25 (d, 1H, ⁴J=1.6 Hz, H_a); 7.19 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H_c); 7.08 (d, 1H, ⁴J=1.6 Hz, H_b); 7.02 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H_d); 2.93-2.88 (m, 2H, SCH₂-CH₂Si); 2.84-2.81 (2t, 4H, ³J=7.16 Hz, CH₂S); 2.31 (s, 3H, SCOCH₃); 1.67-1.63 (m, 4H, H_e); 0.96-0.92 (m, 2H, CH₂Si); 0.04 (s, 9H, CH₃Si).
RMN ¹³C (CDCl₃): 195.8; 135.9; 135.6; 132.5; 132.2; 128.3; 127.7; 123.6; 123.4; 35.5; 32.9; 31.5; 31.2; 30.6; 28.5; 17.3; -1.8.
SM MALDI : 460 [M⁺]. (M = 460.05 pour C₁₉H₂₈OS₅Si).

3-(4-Mercaptobutylsulfanyl)-3'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (16a)

Suivant le protocole P3 :

Composé **15a** : 160 mg (0.35 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.
DIBAL-H 1M : 1.4 mL (1.4 mmol, 4 équ.).
HCl 3M : 3 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 8/1), on obtient 120 mg de produit **16a** sous forme d'une huile jaunâtre (rdt = 83%).

UV (CH₂Cl₂): 278.
RMN ¹H (CDCl₃): 7.39 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H⁵_{thio}); 7.38 (d, 1H, ³J=5.6 Hz, H⁵_{thio}); 7.09 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H^{4'}_{thio}); 7.08 (d, 1H, ³J=5.6 Hz, H⁴_{thio}); 2.85-2.82 (m, 2H, H_a); 2.76 (t, 2H, ³J=6.8 Hz, H_b); 2.48-2.44 (m, 2H, CH₂-SH); 1.64-1.61 (m, 4H, H_c); 1.29 (t, 1H, ³J=7.6 Hz, SH); 0.85-0.81 (m, 2H, CH₂Si); -0.02 (s, 9H, CH₃Si).
RMN ¹³C (CDCl₃): 133; 132.5; 131.8; 131.4; 130.8; 130.4; 126.06; 126.03; 35.3; 32.7 ; 31.7; 28.1; 24.1; 17.4 ; -1.8.
SM MALDI : 385 [M - SH]⁺. (M = 418.04 pour C₁₇H₂₆S₅Si).

3-(4-Mercaptobutylsulfanyl)-4'-(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (16b)

Suivant le protocole P3 :

Composé **15b** : 400 mg (0.87 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.

DIBAL-H 1M : 3.5 mL (3.5 mmol, 4 éq.).

HCl 3M : 5 mL.

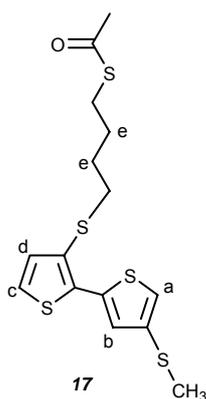
Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 8/1), on obtient 340 mg de produit **16b** sous forme d'une huile jaunâtre (rdt = 93%).

UV (CH₂Cl₂): 269, 288, 318, 330.

RMN ¹H (CDCl₃): 7.26 (d, 1H, ⁴J=1.6 Hz, H⁵_{thio}); 7.19 (d, 1H, ³J=5.6 Hz, H⁵_{thio}); 7.08 (d, 1H, ⁴J=1.6 Hz, H³_{thio}); 7.03 (d, 1H, ³J=5.6 Hz, H⁴_{thio}); 2.94-2.90 (m, 2H, H_a); 2.83 (t, 2H, ³J=6.8 Hz, H_b); 2.50-2.46 (m, 2H, CH₂-SH); 1.70-1.66 (m, 4H, H_c); 1.29 (t, 1H, ³J=7.6 Hz, SH); 0.96-0.92 (m, 2H, CH₂Si); 0.04 (s, 9H, CH₃Si).

RMN ¹³C (CDCl₃): 135.9; 135.5; 132.6; 132.1; 128.3; 127.8; 123.6; 123.3; 35.5; 32.8; 31.2; 28.1; 24.1; 17.3; -1.8.

MS MALDI : 419 [M+H]⁺, 385 [M - SH]⁺. (M = 418.04 pour C₁₇H₂₆S₅Si).

4'-Méthylsulfanyl-3-(6-oxo-5-thia-1-heptylsulfanyl)- 2,2'-bithiophène (17)

Suivant le protocole P2 :

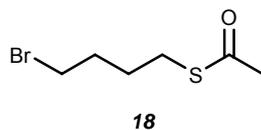
Composé **15b** : 150 mg (0.33 mmol) dans 5 mL de THF anhydre.

Bu₄NF : 1.7 mL (1.7 mmol, 5 éq.).

Iodométhane : 0.1 mL (3 éq.) dans 5 mL de THF anhydre.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 6/4), on obtient 50 mg de produit **17** sous forme d'une huile jaune (rdt = 41%).

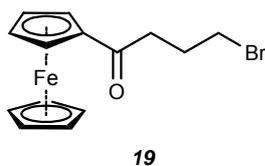
RMN ¹H (CDCl₃): 7.24 (s, 1H, H_a); 7.19 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H_c); 7.02 (d, 1H, ³J=5.2 Hz, H_d); 6.95 (s, 1H, H_b); 2.82 (t, 4H, ³J=7.2 Hz, CH₂S); 2.50 (s, 3H, CH₃S); 2.31 (s, 3H, SCOCH₃); 1.71-1.54 (m, 4H, H_e).

Thioéthanoate de S-4-bromobutyle (18)

Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de thioacétate de potassium (5.28 g, 46.3 mmol) dans de l'éthanol est additionnée goutte à goutte à une solution de 1,4-dibromobutane (15 g, 70 mmol) dans du CH₂Cl₂ à 20°C. Un précipité blanc se forme rapidement et la solution est laissée sous agitation pendant une nuit. Le milieu réactionnel est concentré puis repris par du CH₂Cl₂ et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite par du CH₂Cl₂. Les phases organiques sont rassemblées, puis séchées par MgSO₄ et concentrées. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 6/4). Le produit pur est obtenu sous forme d'une huile légèrement jaune (6.13 g ; rdt = 63%).

IR (film) : 1680 (C=O).

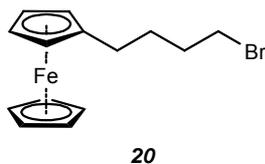
RMN ¹H (CDCl₃) : 3.40 (t, 2H, ³J=6.5Hz, CH₂-Br); 2.89 (t, 2H, ³J=7.2 Hz, CH₂-S); 2.32 (s, 3H, CH₃-CO); 1.92 (m, 2H, CH₂-CH₂Br); 1.73 (m, 2H).

(4-Bromo-1-oxo-butyl)ferrocène (19)

Une solution de 1.83 mL (15 mmol) de chlorure de 4-bromobutanoyle dans 20 mL de CH₂Cl₂ anhydre est additionnée goutte à goutte à une solution de 2.85g (15 mmol) de ferrocène, de 2.02g (15 mmol) de chlorure d'aluminium dans 30 mL de CH₂Cl₂ anhydre refroidie à 0°C sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à 20°C avant d'ajouter prudemment 50 mL d'eau glacée.

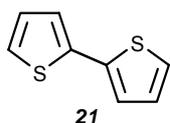
Après décantation, la phase organique est séparée puis lavée avec une solution de NaHCO₃ 1M (3 × 50 mL), séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 2/8) pour donner 2.28g de composé **19** sous la forme d'un solide rouge-brun (rdt = 45%).

PF : 61°C.
 IR (KBr) : 1668 (C=O).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 4.81-4.78 (m, 2H, H_{Fc}); 4.53-4.50 (m, 2H, H_{Fc}); 4.22 (s, 5H, H_{Fc}); 3.57 (t, 2H, ³J=6.2Hz, CH₂-Br); 2.94 (t, 2H, ³J=6.9Hz, CH₂-CO); 2.27 (qu, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).
 SM IE (I%) : 336 (83) et 334 (100) [M⁺]; 255 (26); 254 (33); 213 (30). (M = 333.97 pour C₁₄H₁₅BrFeO).

4-Bromobutylferrocène (20)

Dans un ballon tricol de 100 mL, on introduit 2.10 g (6.27 mmol) du composé **19**, 4.10 g (62.68 mmol, 10 éq.) de poudre de zinc, 0.34 g (1.25 mmol, 1/5 éq.) de chlorure de mercure(II), 20 mL de toluène et 15 mL d'eau. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 15 mn avant d'ajouter avec précaution 12 mL de HCl concentré. Le mélange est porté à reflux pendant 2h30, puis après retour à 20°C, l'agitation est maintenue durant une nuit. Après séparation par décantation, la phase aqueuse est extraite par du toluène (2 × 40 mL). Les phases organiques sont réunies et lavées avec de l'eau (2 × 100 mL). Après séchage sur MgSO₄, les solvants sont évaporés. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 9/1) pour donner 1.10g du produit **20** sous la forme d'une huile brune (rdt = 55%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 4.11 (s, 5H, H_{Fc}); 4.06 (s, 4H, H_{Fc}); 3.42 (t, 2H, ³J=6.8Hz, CH₂-Br); 2.36 (t, 2H, ³J=7.7Hz, CH₂-Fc); 1.89 (qu, 2H, CH₂-CH₂-Br); 1.66 (qu, 2H, CH₂-CH₂-Fc).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 68.6; 68.1; 67.3; 33.8; 32.5; 29.5; 28.7.
 SM IE (I%) : 322 (84) et 320 (100) [M⁺]; 241 (17); 199 (38). (M = 319.98 pour C₁₄H₁₇BrFe).

2,2'- Bithiophène (21)

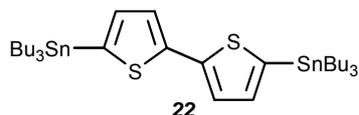
Dans un tricol contenant du magnésium (2.96 g, 1.5 éq.) recouvert d'éther anhydre (4 mL), le 2-bromothiophène (15.86 g, 97 mmol, 1 éq.) dilué dans 50 mL d'éther anhydre est additionné goutte à goutte sous atmosphère inerte (N₂) en contrôlant le reflux à l'aide d'un bain de glace. Après addition, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 1h. Le magnésien ainsi formé est additionné goutte à goutte sous atmosphère inerte (N₂) à une solution de 2-bromothiophène (13.2 g, 81 mmol) en présence de catalyseur NidpppCl₂ (440 mg, 1% molaire) dans 40 mL d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est porté à reflux une nuit. Une solution aqueuse d'HCl 2M est additionnée. Après décantation puis séparation, la phase organique est lavée par une

solution aqueuse saturée de NaHCO_3 puis par de l'eau tandis que la phase aqueuse est extraite par de l'éther. Les différentes phases étherées sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 puis concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP) pour conduire au produit sous forme de cristaux blancs (13.5 g; rdt = 85%).

PF : 32-33°C.

RMN ^1H (CDCl_3): 7.22 (dd, 2H, $^3\text{J}=5.2\text{Hz}$, $^4\text{J}=1.0\text{Hz}$, H^5_{thio}); 7.18 (dd, 2H, $^3\text{J}=3.5\text{Hz}$, $^4\text{J}=1.0\text{Hz}$, H^3_{thio}); 7.02 (dd, 2H, $^3\text{J}=5.2\text{Hz}$, $^3\text{J}=3.5\text{Hz}$, H^4_{thio}).

5,5'-Bis(tributylstannio)-2,2'-bithiophène (22)

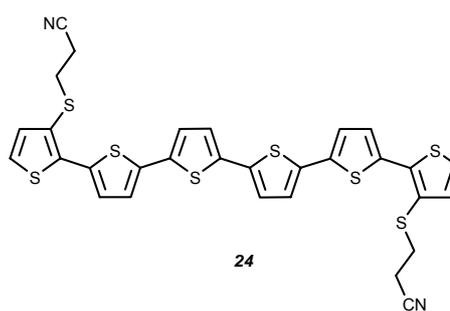
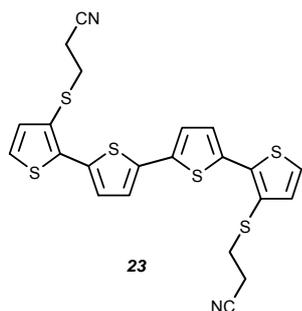


Une solution de *n*-BuLi (6.0 mL, 2.5M dans l'hexane, 2.5 éq.) est additionnée goutte à goutte sous atmosphère inerte (N_2) à une solution de **21** (1g, 6 mmol) dans 40 mL de THF anhydre à -78°C . Après la formation d'un précipité, la solution est agitée une heure à température ambiante. Après l'addition du chlorure de tributylétain (3.6 mL, 2.2 éq.), le mélange est porté à reflux. Le milieu réactionnel est agité pendant 1h à cette température avant de le laisser revenir à température ambiante. Après dilution avec 150 mL d'hexane, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl , puis concentrée. Le résidu est repris par de l'AcOEt (40 mL) avant d'ajouter une solution aqueuse saturée de NaF (20 mL). Après 10 mn d'agitation vigoureuse, le précipité de Bu_3SnF est séparé par filtration sur celite, cette dernière étant soigneusement rincée par de l'AcOEt. Le filtrat est alors lavé par une solution aqueuse saturée en NaCl (40 mL), séché sur MgSO_4 et concentré pour donner une huile légèrement bleutée (4.37 g; rdt brut = 98%) qui est directement engagée dans la réaction suivante.

RMN ^1H (CDCl_3): 7.29 (d, 2H, $^3\text{J}=3.4\text{Hz}$, H_{thio}); 7.06 (d, 2H, $^3\text{J}=3.4\text{Hz}$, H_{thio}); 1.66-1.51 (m, 12H); 1.44-1.28 (m, 12H); 1.18-1.06 (m, 12H); 0.91 (t, 18H, $^3\text{J}=7.1\text{Hz}$, CH_3).

3,3''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5''':5''':5''''-quaterthiophène (23) et 3,3''''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5''':5''''-sexithiophène (24)

Un mélange de **2** (2.2 g, 8.9 mmol, 3 éq.), de **22** (2.24 g, 3 mmol) et de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (500 mg, 0.05 éq.) dans 50 mL de toluène anhydre est porté une nuit à reflux sous atmosphère inerte. De retour à 20°C , le précipité orange est essoré, rincé successivement par le minimum de toluène, par de l'éther éthylique puis par du pentane. La poudre orange est essentiellement constituée du quaterthiophène **23** accompagné de 5% au plus de sexithiophène **24**. Il est possible de séparer ce mélange après solubilisation partielle de la poudre orange à l'aide de CH_2Cl_2 puis purification de cette solution par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2). Le produit pur **23** est obtenu sous la forme d'une poudre orangée (1.1 g; rdt = 73%). Le sexithiophène **24**, obtenu sous la forme d'une poudre rouge-orangé, a également été analysé.



Composé **23** :

PF : 149-150°C.
 UV (CH₂Cl₂) : 403 (log ε = 4.40).
 IR (KBr) : 2246 (CN).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.33 (d, 2H, ³J=3.7Hz, H_{thio}); 7.24 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 7.17 (d, 2H, ³J=3.7Hz, H_{thio}); 7.08 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 3.04 (t, 4H, ³J=7.3Hz, CH₂-S); 2.57 (t, 4H, ³J=7.3Hz, CH₂-CN).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 139.5; 137.9; 133.9; 133.5; 127.7; 124.0; 123.9; 123.8; 117.8 (CN); 31.7; 18.5.
 SM IE (I%) : 500 [M⁺] (63); 447 (31); 394 (29); 360 (43); 83 (42); 69 (75); 57 (87); 55 (100). (M = 499.96 pour C₂₂H₁₆N₂S₆).

Analyse élémentaire (C ₂₂ H ₁₆ N ₂ S ₆)	C	H	N	S
calculée (%) :	52.77	3.22	5.59	38.41
trouvée (%) :	52.82	3.24	5.49	37.74

Composé **24** :

PF : > 250°C.
 UV (CH₂Cl₂) : 442 (log ε = 4.85).
 IR (KBr) : 2250 (CN).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.61 (d, 2H, ³J=5.4Hz, H_{thio}); 7.38 (d, 2H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.34 (m, 6H, H_{thio}); 7.24 (d, 2H, ³J=5.4Hz, H_{thio}); 3.20 (t, 4H, ³J=6.8Hz, CH₂-S); 2.76 (t, 4H, ³J=6.8Hz, CH₂-CN).
 SM MALDI : 664 [M⁺]. (M = 663.94 pour C₃₀H₂₀N₂S₈).

3,3'''-Bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (25) et 3,3''''-bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-sexithiophène (26)

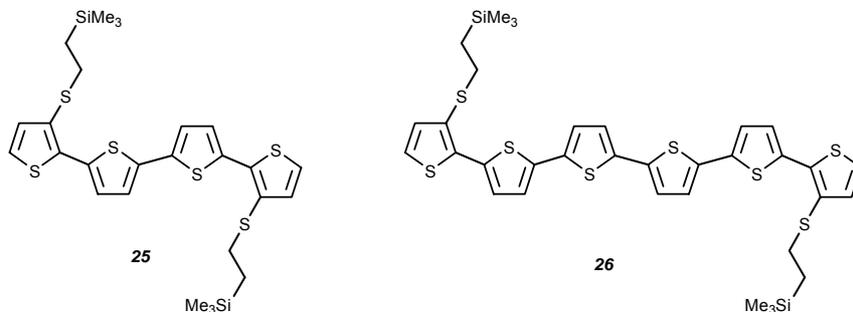
Suivant le protocole P1 :

Mélange de composé **23** et **24** (5%) : 500 mg dans 30 mL de DMF.

Hydroxyde de césium: 330 mg (2.2 mmol) dans 2 mL de MeOH.

Composé **11** : 543 mg (3 mmol) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 7/3), on obtient 320 mg de produit **25** sous forme de cristaux jaune-citron (R_f = 0.6) et 30 mg du composé **26** sous forme de cristaux rouges (R_f = 0.52).

Composé **25** :

PF : 100-102°C.
 UV (CH₂Cl₂) : 411 (log ε = 4.42).

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.28 (d, 2H, $^3J=3.8$ Hz, H_{thio}); 7.19 (d, 2H, $^3J=5.3$ Hz, H_{thio}); 7.14 (d, 2H, $^3J=3.8$ Hz, H_{thio}); 7.03 (d, 2H, $^3J=5.3$ Hz, H_{thio}); 2.92 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-S}$); 0.92 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$); 0.01 (s, 18H, SiMe_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 137.4; 135.6; 134.7; 132.0; 128.2; 126.8; 123.4; 123.2; 32.1; 17.5; -1.8.

SM IE (I%) : 594 (100) [M^+]; 538 (63); 360 (10). ($M = 594.05$ pour $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{S}_6\text{Si}_2$).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{S}_6\text{Si}_2$)	C	H
calculée (%) :	52.48	5.76
trouvée (%) :	52.44	5.79

Composé **26** :

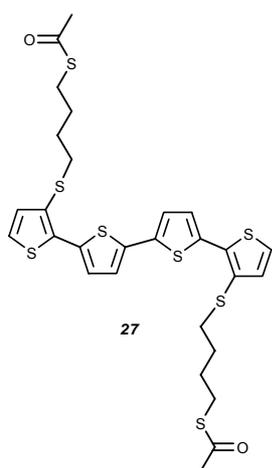
PF : 130-132°C.

UV (CH_2Cl_2) : 444.

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.28 (d, 2H, $^3J=3.8$ Hz, H_{thio}); 7.21-7.17 (m, 2H, H_{thio}); 7.15-7.08 (m, 6H, H_{thio}); 7.03 (d, 2H, $^3J=5.2$ Hz, H_{thio}); 2.92 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-S}$); 0.92 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$); 0.01 (s, 18H, SiMe_3).

SM MALDI : 758 [M^+] ($M = 758.03$ pour $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{S}_8\text{Si}_2$).

3,3''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (**27**)



Suivant le protocole P1 :

Composé **23** : 1 g (2 mmol) dans 25 mL de DMF.

Hydroxyde de césium : 660 mg (4.4 mmol, 2.2 éq.) dans 2 mL de MeOH.

Composé **18** : 1.1 g (5 mmol, 2.5 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2), on obtient 900 mg de produit **27** sous forme d'une huile orange (rdt = 70%).

Suivant le protocole P2 :

Composé **25** : 400 mg (0.67 mmol) dans 15 mL de DMF.

Bu_4NF 3.4 mL (3.4 mmol, 5 éq.).

Composé **18** : 848 mg (4 mmol, 6 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2), on obtient 310 mg de produit **27** sous forme d'une huile orange (rdt = 79%).

IR (film) : 1690 (C=O).

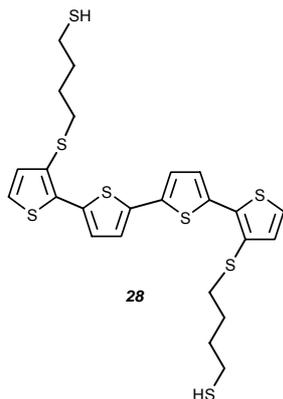
UV (CH_2Cl_2) : 405.

RMN ^1H (CDCl_3) : 7.29 (d, 2H, $^3J=3.9$ Hz, H_{thio}); 7.19 (d, 2H, $^3J=5.3$ Hz, H_{thio}); 7.15 (d, 2H, $^3J=3.9$ Hz, H_{thio}); 7.03 (d, 2H, $^3J=5.3$ Hz, H_{thio}); 2.86 (t, 4H, $^3J=6.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-S}$); 2.84 (t, 4H, $^3J=6.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-S}$); 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$); 1.69-1.66 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 195.8; 137.5; 136.5; 134.5; 132.5; 127.2; 127.0; 123.5; 123.3; 35.6; 30.6; 28.53; 28.52; 28.48.

SM MALDI : 654 [M^+]. ($M = 654.00$ pour $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_8$).

Analyse élémentaire ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_8$)	C	H
calculée (%) :	51.34	4.62
trouvée (%) :	51.25	4.71

3,3''-Bis(4-mercaptopbutylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (28)

Suivant le protocole P3 :

Composé **27** : 570 mg (0.87 mmol) dans 15 mL de CH₂Cl₂ anhydre.
DIBAL-H 1M : 7 mL (7 mmol, 8 éq.).
HCl 3M : 3 mL.

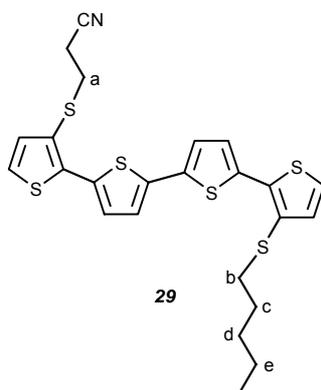
Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 400 mg de produit **28** sous forme d'une huile orange (rdt = 80%).

UV (CH₂Cl₂) : 408.

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.29 (d, 2H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.19 (d, 2H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 7.15 (d, 2H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.04 (d, 2H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 2.86 (t, 4H, ³J=6.6Hz, CH₂-S); 2.50 (m, 4H, CH₂-SH); 1.75-1.70 (m, 8H, CH₂-CH₂); 1.30 (t, 2H, ³J=7.9Hz, SH).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 137.5; 136.5; 134.5; 132.5; 127.3; 127.0; 123.5; 123.3; 35.6; 32.8; 28.1; 24.2.

SM MALDI : 570 [M⁺]. (M = 569.98 pour C₂₄H₂₆S₈).

3-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-3''-pentylsulfanyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (29)

Suivant le protocole P1 :

Composé **23** : 500 mg (1 mmol) dans 50 mL de DMF.
Hydroxyde de césium : 165 mg (1.1 mmol, 1.1 éq.) dans 10 mL de MeOH.
Iodopentane : 792 mg (4 mmol, 4 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂), on obtient 400 mg de produit **29** sous forme de cristaux orange (rdt = 77%).

IR (KBr) : 2246 (CN).

UV (CH₂Cl₂) : 403 (log ε = 4.30).

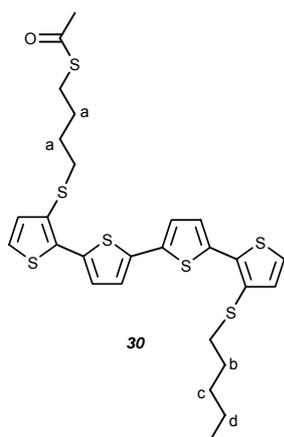
RMN ¹H (CDCl₃) : 7.32 (d, 1H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.30 (d, 1H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.23 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 7.19 (d, 1H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 7.16 (d, 1H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.15 (d, 1H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.08 (d, 1H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 7.04 (d, 1H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 3.04 (t, 2H, ³J=7.3Hz, CH₂-S); 2.87 (t, 2H, ³J=7.4Hz, CH₂-S); 2.56 (t, 2H, ³J=7.3Hz, CH₂-CN); 1.62 (qu, 2H, ³J=7.4Hz); 1.40 – 1.34 (m, 2H); 1.32 – 1.27 (m, 2H); 0.87 (t, 3H, ³J=7.3Hz, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 139.6; 138.4; 137.0; 135.6; 135.1; 133.5; 132.2; 128.3; 127.7; 126.9; 123.8 (2C); 123.5; 123.3; 117.8; 36.2; 31.7; 30.9; 29.3; 22.2; 18.5; 13.9.

SM MALDI : 517 [M⁺]. (M = 517.02 pour C₂₄H₂₃NS₆).

Analyse élémentaire (C₂₄H₂₃NS₆)

	C	H
calculée (%) :	55.67	4.48
trouvée (%) :	55.62	4.65

3-(6-Oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-3'''-pentylsulfanyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (30)

Suivant le protocole P1 :

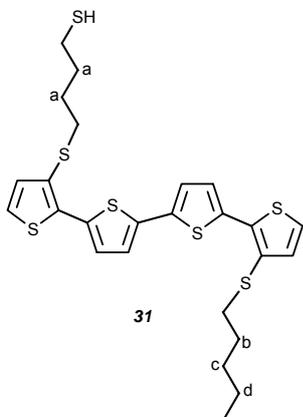
Composé **29** : 360 mg (0.7 mmol) dans 25 mL de DMF.

Hydroxyde de césium : 165 mg (0.84 mmol, 1.2 éq.) dans 5 mL de MeOH.

Composé **18** : 608 mg (2.8 mmol, 4 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 360 mg de produit **30** sous forme d'une huile jaune (rdt = 87%).

IR (film) :	1690 (C=O).
UV (CH ₂ Cl ₂) :	406.
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.28 (2d, 2H, ³ J=3.8Hz H _{thio}); 7.18 (m, 2H, H _{thio}); 7.15 (m, 2H, H _{thio}); 7.04 (d, 1H, ³ J=5.3Hz, H _{thio}); 7.03 (d, 1H, ³ J=5.3Hz, H _{thio}); 2.85 (m, 6H, CH ₂ -S); 2.30 (s, 3H, CH ₃ -CO); 1.66 (m, 4H, H _a); 1.63 (m, 2H, H _b); 1.40 (m, 2H, H _c); 1.38 (m, 2H, H _d); 0.87 (t, 3H, ³ J=7.3Hz CH ₃).
RMN ¹³ C (CDCl ₃) :	195.8; 137.5; 137.3; 136.4; 135.7; 134.7; 134.4; 132.5; 132.2; 127.9; 127.2; 126.9; 126.8; 123.5; 123.4; 123.2; 123.1; 36.1; 35.6; 30.8; 30.6; 29.2; 28.5; 28.4; 22.2; 14.0.
SM MALDI :	594 [M ⁺]. (M = 594.03 pour C ₂₇ H ₃₀ OS ₇).

3-(4-Mercaptobutylsulfanyl)-3'''-pentylsulfanyl-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (31)

Suivant le protocole P3 :

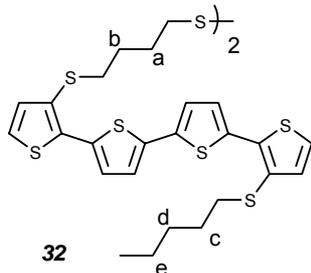
Composé **30** : 315 mg (0.53 mmol) dans 15 mL de CH₂Cl₂ anhydre.

DIBAL-H 1M : 2.12 mL (2.12 mmol, 4 éq.).

HCl 3M : 2 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ (1/1)), on obtient 260 mg de produit **31** sous forme d'une huile orange (R_f = 0.6; rdt = 89%).

IR (KBr) :	2563 (SH).
UV (CH ₂ Cl ₂) :	407 (log ε = 4.68).
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.29 (d, 2H, ³ J=3.9Hz, H _{thio}); 7.19 (d, 1H, ³ J=5.3Hz, H _{thio}); 7.18 (d, 1H, ³ J=5.2Hz, H _{thio}); 7.15 (d, 1H, ³ J=3.8Hz, H _{thio}); 7.15 (d, 1H, ³ J=3.8Hz, H _{thio}); 7.04 (d, 1H, ³ J=5.2Hz, H _{thio}); 7.03 (d, 1H, ³ J=5.2Hz, H _{thio}); 2.86 (t, 4H, ³ J=7.2Hz, CH ₂ -S); 2.50 (m, 2H, CH ₂ -SH); 1.70 (m, 4H, CH _{2a} -CH _{2a}); 1.63 (m, 2H, CH _{2b}); 1.38 (m, 2H, CH _{2c}); 1.28 (m, 3H, CH _{2d} + SH); 0.87 (t, 3H, CH ₃).
SM MALDI :	552 [M ⁺]. (M = 552.02 pour C ₂₅ H ₂₈ S ₇).

Disulfure de quaterthiophène (32)**3-(4-mercaptobutylsulfanyl)-3''-pentylsulfanyl-2,2':5',2'':5'',2'''-**

Dans un tricol de 50 mL, une suspension de chlorure ferrique (40 mg, 2.5 éq.) dans du CH₂Cl₂ anhydre (3 mL) est ajoutée lentement à une solution du composé **31** (70 mg, 0.13 mmol) dans du CH₂Cl₂ anhydre (10 mL). Le mélange réactionnel passe du jaune au vert et est laissé ensuite sous agitation toute la nuit à 20°C. Après addition d'eau, le produit est extrait par CH₂Cl₂. La phase organique est concentrée et chromatographiée sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 7/3) pour conduire à 23 mg de produit **32** sous forme d'une huile verte (R_f = 0.46; rdt = 33%).

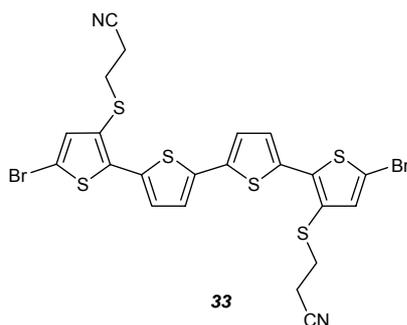
UV (CH₂Cl₂) :

407 (log ε = 4.78).

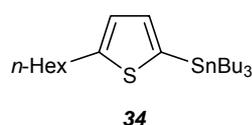
RMN ¹H (CDCl₃) :

7.29 (d, 4H, ³J=4.0 Hz, H_{thio}); 7.17 (d, 2H, ³J=5.4 Hz, H_{thio}); 7.16 (d, 2H, ³J=5.8 Hz, H_{thio}); 7.14 (d, 2H, ³J=4.0 Hz, H_{thio}); 7.13 (d, 2H, ³J=4.0 Hz, H_{thio}); 7.03 (d, 2H, ³J=5.6 Hz, H_{thio}); 7.02 (d, 2H, ³J=5.6 Hz, H_{thio}); 2.86 (t, 4H, ³J=7.1 Hz, CH₂-S); 2.84 (t, 4H, ³J=7.1 Hz, CH₂-S); 2.60 (t, 4H, ³J=7.1 Hz, CH₂-S-S); 1.76 (m, 4H, H_a); 1.68 (m, 4H, H_b); 1.64 (m, 4H, H_c); 1.38 (m, 4H, H_d); 1.28 (m, 4H, H_e); 0.87 (t, 6H, ³J=7.1 Hz, CH₃).

SM MALDI :

1102 [M⁺]; 551 [(M/2)⁺]. (M = 1102.03 pour C₅₀H₅₄S₁₄).**5,5''-Dibromo-3,3''-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (33)**

En absence de lumière, une solution de NBS (825 mg, 2 éq.) dans 10 mL de DMF est additionnée goutte à goutte à une solution de **23** (1.16 g, 2.32 mmol) dans 10 mL de DMF sous atmosphère inerte (N₂) à 0°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 4h à température ambiante. La solution est ensuite concentrée et le résidu est repris par du CH₂Cl₂. Après lavage à l'eau, la phase organique est séchée par Na₂SO₄ puis concentrée. En raison de son instabilité, le produit obtenu est utilisé rapidement dans l'étape suivante sans autre purification (935 mg; rdt = 61.5%).

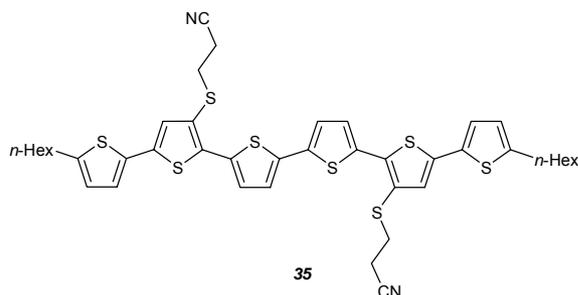
2-Tributylstannio-5-hexylthiophène (34)

Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de n-BuLi à 2.5M dans l'hexane (13 mL, 1.1 éq) est additionnée goutte à goutte à une solution de 2-*n*-hexylthiophène (5 g, 29.7 mmol) dans 30 mL de THF anhydre refroidie à -60°C. La réaction est agitée 1h à cette température avant d'ajouter du chlorure de tributylétain (8.5 mL, 1.05 éq.). Le milieu

réactionnel est agité à -60°C pendant 30 mn avant de le laisser revenir à 20°C pendant 2h. Après dilution par de l'Et₂O (150 mL), la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NH₄Cl, puis par H₂O, séchée par Na₂SO₄ et concentrée. Le résidu huileux est dilué dans de l'AcOEt (100 mL) avant d'ajouter une solution aqueuse saturée en NaF (30 mL). Après 10 mn d'agitation vigoureuse, le précipité de Bu₃SnF est séparé par filtration sur celite, cette dernière étant soigneusement rincée par de l'AcOEt. Le filtrat est alors lavé par une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL), séchée sur Na₂SO₄ et concentré pour conduire au composé **34** sous forme d'une huile légèrement jaune (13.3 g; rdt = 98%).

RMN ¹H (CDCl₃) :

7.98 (d, 1H, ³J=3.2Hz, H³_{thio}); 6.90 (d, 1H, ³J=3.2Hz, H⁴_{thio}); 2.85 (t, 2H, ³J=7.7Hz, CH₂-φ); 1.72 (q, 2H, ³J=7.3Hz); 1.28 (m, 6H); 1.34 (m, 12H); 1.08 (m, 6H); 0.92 (m, 12H, CH₃).

4',3''''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-5,5''''-dihexyl--2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophène (35)

Une solution de composé **33** (935 mg, 1.43 mmol), de **34** (1.42 g, 2 éq.) et de Pd(PPh₃)₄ (500 mg, 0.05 éq.) dans 50 mL de toluène anhydre est chauffée 48h à reflux sous atmosphère inerte. Après refroidissement du milieu réactionnel, le mélange est concentré, puis repris par du CH₂Cl₂ et la solution est lavée trois fois par de l'eau, séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée. Le solide obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant:

CH₂Cl₂/EP 8/2) pour conduire au composé **35** sous forme de solide orangé (310 mg; rdt = 26%).

PF : 125-127 °C.

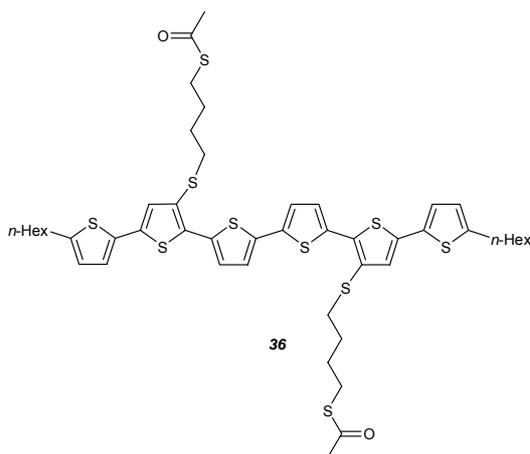
IR (KBr) : 2252 (CN).

UV (CH₂Cl₂) : 453 (log ε = 4.64).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.31 (d, 2H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.18 (d, 2H, ³J=3.9Hz, H_{thio}); 7.04 (s, 2H_{thio}); 7.01 (d, 2H, ³J=3.5Hz, H_{thio}); 6.71 (d, 2H, ³J=3.5Hz, H_{thio}); 3.07 (t, 4H, ³J=7.3Hz, CH₂-S); 2.81 (t, 4H, ³J=7.6Hz, CH₂-φ); 2.62 (t, 4H, ³J=7.3Hz, CH₂-CN); 1.69 (m, 4H); 1.42 –1.30 (m, 12H); 0.90 (t, 6H, ³J=6.8Hz, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 146.8; 137.9; 137.3; 136.1; 133.9; 133.1; 128.4; 127.5; 125.1; 124.5; 124.3; 123.9; 117.8; 31.8; 31.6; 31.5; 31.2; 28.7; 22.6; 18.5; 14.0.

SM MALDI : 832 [M⁺]. (M = 832.13 pour C₄₂H₄₄S₈N₂).

5,5''''-Dihexyl-4',3''''-bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophène (36)

Suivant le protocole P1 :

Composé **35** : 250 mg (0.38 mmol) dans 10 mL de DMF.

Hydroxyde de césium: 126 mg (0.84 mmol, 2.2 éq.) dans 1 mL de MeOH.

Composé **18** : 320 mg (1.52 mmol, 4 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ (2/8)), on obtient 140 mg de produit **36** sous forme d'une poudre rouge (rdt = 37%).

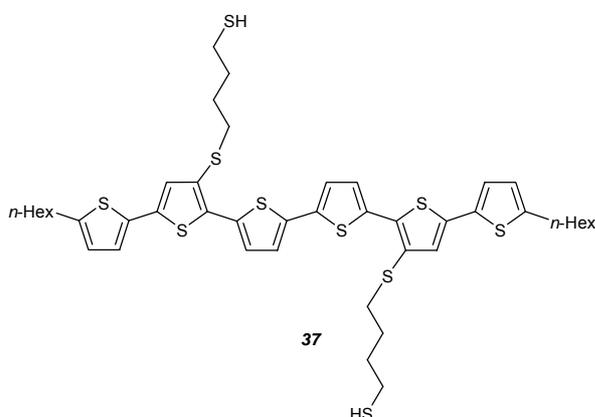
PF : 90-92 °C.

IR (KBr): 1689 (C=O).

UV (CH₂Cl₂): 456.

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.01 (m, H_{thio}); 6.71 (m, 2H, H_{thio}); 3.20-2.70 (m, 12H); 2.29 (s, 6H, SCOCH₃); 1.90-1.60 (m, 12H); 1.45-1.25 (m, 12H); 0.90 (m, 6H, CH₃).

SM MALDI : 986 [M⁺]. (M = 986.16 pour C₄₈H₅₈O₂S₁₀).

5,5''''-Dihexyl-4',3''''-bis(4-mercaptopbutylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''':5''''',2''''''-sexithiophène (37)

Suivant le protocole P3 :

Composé **36** : 197 mg (0.2 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.

DIBAL-H 1M : 1.6 mL (1.6 mmol, 8 éq.).

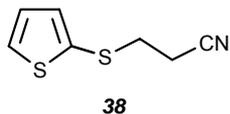
HCl 3M : 5 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 100 mg de produit **37** sous forme d'une poudre rouge (rdt = 56%).

UV (CH₂Cl₂) : 455.

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.27 (d, 2H, ³J=3.6 Hz, H_{thio}); 7.15 (d, 2H, ³J=3.6 Hz, H_{thio}); 7.02 (s, 2H, H_{thio}); 6.99 (d, 2H, ³J=3.5 Hz, H_{thio}); 6.70 (d, 2H, ³J=3.5 Hz, H_{thio}); 2.89 (t, 4H, ³J=6.4 Hz, CH₂-S); 2.80 (t, 4H, ³J=7.6 Hz, CH₂-φ); 2.52 (m, 4H, CH₂-SH), 1.78-1.72 (m, 8H, CH₂-CH₂); 1.72-1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-φ); 1.40-1.26 (m, 14H, CH₂-CH₂-CH₂ (Hex) + SH); 0.90 (t, 6H, ³J=6.8 Hz, CH₃).

SM MALDI : 902 [M⁺]. (M = 902.14 pour C₄₄H₅₄S₁₀).

2-(2-Cyanoéthylsulfanyl)thiophène (38)

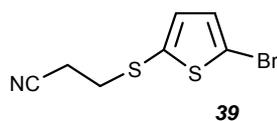
Une solution de *n*-BuLi (26.2 mL, 2.5M, dans l'hexane, 1.05 éq.) est additionnée goutte à goutte pendant 30 mn à une solution de 2-bromothiophène (6 mL, 64 mmol) dans 50 mL d'éther anhydre sous atmosphère inerte (N₂) à -78°C. Après 30 mn d'agitation supplémentaire, du soufre (2.1 g, 1.05 éq.) est additionné en une fois à -78°C. Une fois le soufre dissous, la solution est portée lentement à 20°C et agitée encore pendant 30 mn. Le mélange est alors refroidi à 0°C avant l'addition de 3-bromopropionitrile (8 mL, 1.6 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 h à 20°C. Après addition d'une solution aqueuse de HCl 0.5M (80 mL) et extraction par du CH₂Cl₂, les phases organiques sont rassemblées, séchées par MgSO₄ et concentrées. L'excès de 3-bromopropionitrile est séparé par distillation à l'aide d'un Kugelrohr (1 mbar, 78°C). L'huile résiduelle est ensuite chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 1/1) pour donner **38** sous forme d'une huile jaunâtre (7.4 g; rdt = 68 %).

IR (NaCl) : 2249 (CN).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.43 (dd, 1H, ³J=5.4 Hz, ⁴J= 1.2 Hz, H_{thio}); 7.22 (dd, 1H, ³J=3.5 Hz, ⁴J= 1.2 Hz, H_{thio}); 7.02 (dd, 1H, ³J= 5.4 Hz, ³J=3.5 Hz, H_{thio}); 2.96 (t, 2H, ³J= 7.2 Hz, CH₂-S); 2.60 (t, 2H, ³J=7.2 Hz, CH₂-CN).

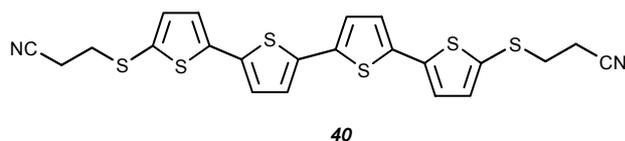
RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.8; 131.0; 130.9; 127.9; 117.8 (CN); 33.7 (CH₂-S); 18.2 (CH₂-CN).

SM IE (I%) : 169 [M⁺] (100); 129 (64); 115 (67); 85 (17); 71 (59). (M = 169.00 pour C₇H₇S₂N).

2-Bromo-5-(2-cyanoéthylsulfanyl)thiophène (39)

Dans un tricol de 50 mL sous atmosphère inerte (N₂) et à l'abri de la lumière, une solution de 3.25 g (16.57 mmol, 1.1 éq.) de NBS dans 10 mL de DMF est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2.8 g (16,57 mmol) du composé **38** dans 10 mL de THF refroidie à 0°C. Le mélange est agité pendant 4 h à 20°C. La solution est alors concentrée et le résidu est repris par du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis concentrée. L'huile obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 1/1) pour donner 3.86 g du composé **39** sous la forme d'une huile incolore (rdt = 94 %).

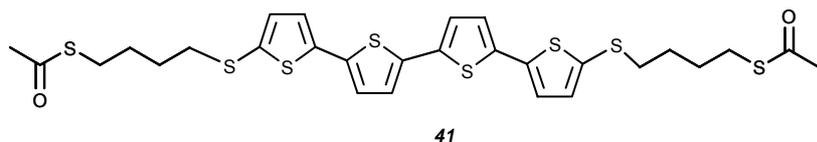
IR (film) : 2252 (CN).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.01 (d, 1H, ³J=3.8 Hz, H_{thio}); 6.98 (d, 1H, ³J=3.8 Hz, H_{thio}); 2.95 (t, 2H, ³J=7.3 Hz, CH₂-S); 2.61 (t, 2H, ³J=7.3 Hz, CH₂-CN).
 RMN ¹³C (CDCl₃): 136.6; 132.2; 130.9; 117.6 (CN); 116.2; 33.8 (CH₂-S); 18.2 (CH₂-CN).
 SM IE: 249 [M⁺] (79); 247 (74); 209 (29); 207 (26); 195 (93); 193 (88); 114 (100). (M = 246.91 pour C₇H₆BrNS₂).

5,5''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (40)

Un mélange de **39** (2.2 g, 8.9 mmol, 3 éq.), de **22** (2.24 g, 3 mmol) et de Pd(PPh₃)₄ (500 mg, 0.05 éq.) dans 50 mL de toluène anhydre est porté à reflux une nuit sous atmosphère inerte. De retour à 20°C, le précipité orange présent dans le mélange réactionnel est essoré sur fritté, rincée par du toluène (20 mL) et abondamment par de l'éther éthylique pour donner après séchage une poudre orangée (1.46 g; rdt = 84%). En raison de sa très faible solubilité dans les solvants usuels, ce produit n'a pas pu être analysé par RMN.

PF: 240-242°C.
 IR (KBr) : 2251 (CN).
 UV (CH₂Cl₂) : 404.
 SM MALDI : 500 [M⁺]. (M = 499.96 pour C₂₂H₁₆N₂S₆).

Analyse élémentaire (C ₂₂ H ₁₆ N ₂ S ₆)	C	H	N
calculée (%):	52.77	3.22	5.59
trouvée (%):	52.02	3.09	5.47

5,5''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (41)

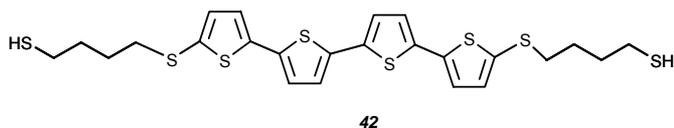
Suivant le protocole P1 :

Composé **40** : 500 mg (1 mmol) dans 30 mL de DMF.
 Hydroxyde de césium : 330 mg (2.2 mmol, 2.2 éq.) dans 2 mL de MeOH.
 Composé **18** : 320 mg (2.5 mmol, 2.5 éq.) dans 5 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂), on obtient 281 mg de produit **41** sous la forme d'une poudre rouge (rdt = 43%).

IR (KBr): 1699 (C=O).
 UV (CH₂Cl₂): 413.
 RMN ¹H (CDCl₃): 7.07 (d, 2H, ³J=3.9 Hz, H_{thio}); 7.06 (d, 2H, ³J=3.9 Hz, H_{thio}); 7.05 (d, 2H, ³J=3.9 Hz, H_{thio}); 7.04 (d, 2H, ³J=3.9 Hz, H_{thio}); 2.87 (t, 4H, CH₂-SCO); 2.83 (t, 4H, CH₂-S); 2.32 (s, 6H, CH₃-CO); 1.73-1.71 (m, 8H, CH₂-CH₂).
 SM MALDI : 654 [M⁺]. (M = 654.00 pour C₂₈H₃₀O₂S₈).

5,5''-Bis(4-mercaptopbutylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (**42**)



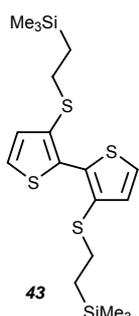
Suivant le protocole P3 :

Composé **41** : 248 mg (0.38 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.
 DIBAL-H 1M : 3.2 mL (3.2 mmol, 8 éq.).
 HCl 3M : 5 mL.

Après le lavage à l'eau, le résidu est essoré sur Büchner et lavé successivement par Et₂O et du pentane. On obtient 50 mg de produit **42** sous forme d'une poudre jaune (rdt = 23 %). En raison de sa très faible solubilité dans les solvants usuels, ce produit n'a pas pu être analysé par RMN.

PF : 158-160°C.
 UV (CH₂Cl₂): 411.
 SM MALDI : 570 [M⁺]. (M=569.98 pour C₂₄H₂₆S₈).

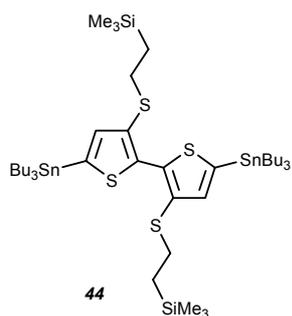
3,3'-Bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (**43**)



A une solution de 5.95 g (20 mmol) du composé **12** dans 100 mL d'éther éthylique anhydre, refroidie à -78°C, une solution de 13.23 mL (21 mmol, 1.05 éq.) de *n*-BuLi (1.6M dans l'hexane) est additionnée goutte à goutte sous atmosphère d'azote. Après 30 mn d'agitation supplémentaire à -78°C, on ajoute en une fois 2.8 g (20.8 mmol, 1.03 éq.) de chlorure de cuivre (II) anhydre 99.995% (Aldrich). Après 15 mn à -78°C, on laisse le mélange remonter à 20°C et l'agitation est maintenue une nuit à cette température. Après addition de 150 mL d'éther éthylique, le mélange réactionnel est lavé à l'eau, séché sur MgSO₄ et concentré. L'huile obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 8/2) pour donner 2.58 g du composé **43** sous la forme d'une huile jaune (rdt = 60%).

UV (CH₂Cl₂): 279.
 RMN ¹H (CDCl₃): 7.37 (d, 2H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 7.07 (d, 2H, ³J=5.3Hz, H_{thio}); 2.85-2.82 (m, 4H, CH₂-S); 0.84-0.82 (m, 4H, CH₂-Si); -0.02 (s, 18H, CH₃-Si).
 RMN ¹³C (CDCl₃): 132.2; 132.1; 130.5; 125.9; 31.7; 17.4; -1.8.
 SM MALDI : 446.83 [M⁺ + 17], 430 [M⁺]. (M=430.08 pour C₁₈H₃₀S₄Si₂).

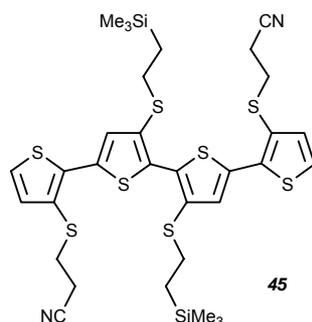
Analyse élémentaire (C ₁₈ H ₃₀ S ₄ Si ₂)	C	H
calculée (%):	50.22	7.03
trouvée (%):	49.98	6.99

5,5'-Bis(tributylstannio)-3,3'-bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2'-bithiophène (44)

Dans un tricol de 100 mL et sous atmosphère inerte (N_2), 6.7 mL (10.75 mmol, 2.5 éq) d'une solution de *n*-BuLi (1.6M dans l'hexane) sont additionnés goutte à goutte à une solution de 1.85 g (4.3 mmol) de **43** dans 50 mL de THF anhydre, préalablement refroidie à -78°C . On laisse le mélange réactionnel revenir à 20°C . Progressivement, la solution se trouble avec formation d'un précipité. L'agitation à 20°C est poursuivie 1h de plus avant d'ajouter 2.57 mL (9.46 mmol, 2.2 éq.) de chlorure de tributylétain. La solution redevient jaune limpide. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 1h. De retour à température ambiante, le mélange est dilué

avec 150 mL d'éther de pétrole, et la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl puis à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$, la solution est concentrée sous vide pour donner une huile jaune (4.35 g), qui est engagée dans la réaction suivante sans autre purification.

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 7.06 (s, 2H, H_{thio}) ; 2.82 (m, 4H, $CH_2\text{-S}$) ; 1.64-1.56 (m, 12H) ; 1.38-1.28 (m, 12H) ; 1.11 (m, 12H) ; 0.93-0.85 (m, 18H) ; 0.85 (m, 4H, $CH_2\text{-Si}$) ; -0.04 (s, 18H, $CH_3\text{-Si}$).

3,3''-Bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-4',3''-bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (45)

Sous atmosphère inerte (N_2), un mélange de 4.34 g de l'huile précédente **44**, de 2.70 g (10.75 mmol) du produit **2** et de 0.50 g (0.43 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ dans 50 mL de toluène anhydre est chauffé à reflux pendant une nuit. Le toluène est ensuite évaporé et le résidu est repris au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée. L'huile résiduelle est chromatographiée sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2/EP 9/1) pour donner 2.37 g produit **45** sous la forme d'un solide orange foncé (rdt = 72%).

PF : $74\text{-}76^\circ\text{C}$.

IR (KBr) : 2251 (CN).

UV (CH_2Cl_2) : 275 ($\log \varepsilon = 4.53$); 392 ($\log \varepsilon = 4.23$).

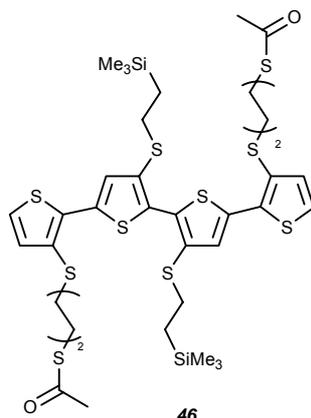
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 7.36 (s, 2H, H_{thio}) ; 7.27 (d, 2H, $^3J=5.3\text{Hz}$, H_{thio}) ; 7.09 (d, 2H, $^3J=5.3\text{Hz}$, H_{thio}) ; 3.05 (t, 4H, $^3J=7.4\text{Hz}$, $S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-CN}$) ; 2.95-2.91 (m, 4H, $S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-Si}$) ; 2.58 (t, 4H, $^3J=7.4\text{Hz}$, $CH_2\text{-CN}$) ; 0.94-0.90 (m, 4H, $CH_2\text{-Si}$) ; 0.01 (s, 18H, $CH_3\text{-Si}$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 138.8; 134.7; 133.4; 132.9; 132.2; 129.7; 124.5; 124.3; 117.9; 32.1; 31.6; 18.5; 17.5; -1.7.

SM MALDI : 781 [$M^+ + 16$]. ($M=764.05$ pour $C_{32}H_{40}N_2S_8Si_2$).

Analyse élémentaire ($C_{32}H_{40}N_2S_8Si_2$)

	C	H
calculée (%):	50.26	5.28
trouvée (%):	49.16	5.39

3,3'''-Bis(6-Oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4',3''-bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (46)

Suivant le protocole P1 :

Composé **45** : 2 g (2.62 mmol) dans 25 mL de DMF.

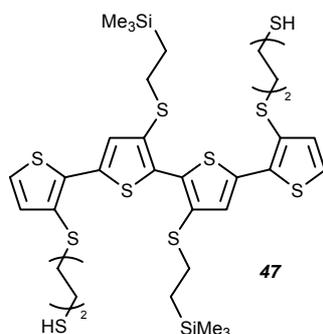
Hydroxyde de césium : 864 mg (5.76 mmol, 2.2 éq.) dans 5 mL de MeOH.

Composé **18** : 1.40 g (6.55 mmol, 2.5 éq.) dans 10 mL de DMF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/EP 2/1), on obtient 1.73 g de produit **46** sous forme d'une huile orange (rdt = 72%).

IR (film) : 1690 (C=O).
 UV (CH₂Cl₂) : 297 (log ε = 3.61); 390 (log ε = 4.18).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.34 (s, 2H, H_{thio}); 7.20 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 7.04 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 2.94-2.91 (m, 4H, S-CH₂-CH₂-Si); 2.88-2.84 (m, 8H, SCH₂); 2.29 (s, 6H, CH₃-CO); 1.71-1.69 (m, 8H); 0.96-0.93 (m, 4H, CH₂-Si); 0.02 (s, 18H, CH₃-Si).
 SM MALDI : 918 [M⁺]. (M = 918.09 pour C₃₈H₅₄O₂S₁₀Si₂).

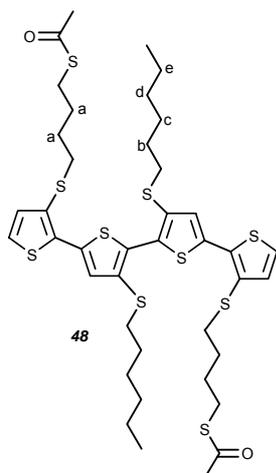
Analyse élémentaire (C ₃₈ H ₅₄ O ₂ S ₁₀ Si ₂)	C	H
calculée (%):	49.67	5.93
trouvée (%):	49.56	6.02

3,3'''-Bis(4-mercaptopbutylsulfanyl)-4',3''-bis(2-triméthylsilyléthylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (47)

A une solution préalablement dégazée de 350 mg (0.38 mmol) de produit **46** dans 15 mL de THF, on ajoute goutte à goutte et sous azote, une solution de 160 mg (0.95 mmol, 2.5 éq.) d'hydroxyde de césium dans 5 mL de méthanol anhydre préalablement dégazé. Le mélange réactionnel est agité pendant 2h avant d'ajouter 0.95 mL (0.95 mmol, 2.5 éq.) d'HCl (1M). Après 2h d'agitation supplémentaire, le mélange réactionnel est concentré. Le résidu est repris au CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis concentrée. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1). On récupère 200 mg

du produit **47** sous la forme d'une huile jaune (rdt = 63%).

IR (film) : 2563 (SH).
 UV (CH₂Cl₂) : 298; 391 (log ε = 4.23).
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.34 (s, 2H, H_{thio}); 7.21 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 7.05 (d, 2H, ³J=5.2Hz, H_{thio}); 2.94-2.90 (m, 4H, S-CH₂-CH₂-Si); 2.87 (t, 4H, ³J=6.7Hz, S-CH₂-(CH₂)₃-SH); 2.50 (q, 4H, ³J=7.7Hz, CH₂-SH); 1.73-1.71 (m, 8H, CH₂-(CH₂)₂-CH₂); 1.31 (t, 2H, ³J=7.9Hz, SH); 0.94-0.91 (m, 4H, CH₂-Si); 0.01 (s, 18H, CH₃-Si).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.6; 135.4; 132.7; 132.3; 131.8; 129.3; 128.0; 123.7; 35.7; 32.8; 32.1; 28.2; 24.2; 17.5; -1.7.
 SM MALDI : 834 [M⁺]. (M=834.07 pour C₃₄H₅₀S₁₀Si₂).

3,3'''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4',3'''-bis(hexylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (48)

Suivant le protocole P2 :

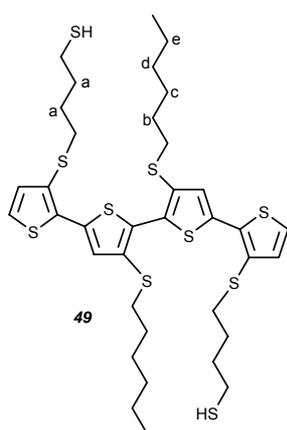
Composé **46** : 300 mg (0.33 mmol) dans 6 mL de THF anhydre.

Bu₄NF : 1.3 mL (1.3 mmol, 4 éq.).

1-Bromohexane : 327 mg (0.28 mL, 6 éq.) dans 5 mL de THF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 130 mg de produit **48** sous la forme d'une huile jaune (rdt = 45%).

IR (film) :	1687 (C=O).
UV (CH ₂ Cl ₂) :	294 (log ε = 4.20); 389 (log ε = 4.28).
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.35 (s, 2H, H _{thio}); 7.20 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 7.03 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 2.85 (m, 12H, CH ₂ -S); 2.30 (s, 6H, CH ₃ CO); 1.67 (m, 8H, CH _{2a}); 1.63-1.57 (m, 4H, CH _{2b}); 1.39-1.33 (m, 4H, CH _{2c}); 1.28-1.21 (m, 8H, CH _{2d} et 2e); 0.84 (t, 6H, ³ J=6.76 Hz, CH ₃).
RMN ¹³ C (CDCl ₃) :	195.6; 135.5; 135.3; 132.8; 132.3; 131.5; 129.3; 127.8; 123.6; 36.1; 35.5; 31.3; 30.5; 29.4; 28.46; 28.40; 28.35; 28.33; 22.5; 13.97.
SM MALDI :	886 [M ⁺]. (M = 886.13 pour C ₄₀ H ₅₄ O ₂ S ₁₀).

3,3'''-Bis(4-mercaptobutylsulfanyl)-4',3'''-bis(hexylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (49)

Suivant le protocole P3 :

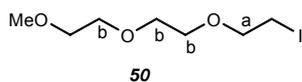
Composé **48** : 120 mg (0.14 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.

DIBAL-H 1M : 1.08 mL (1.12 mmol, 8 éq.).

HCl 3M : 3 mL.

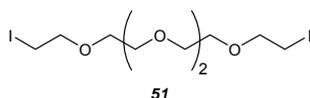
Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 100 mg de produit **49** sous la forme d'une huile orange (rdt = 93%).

UV (CH ₂ Cl ₂) :	294; 389.
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.36 (s, 2H, H _{thio}); 7.21 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 7.04 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 2.88-2.84 (m, 8H, 4CH ₂ S); 2.52-2.48 (m, 4H, CH ₂ -SH); 1.75-1.68 (m, 8H, CH _{2a}); 1.64 -1.58 (m, 4H, CH _{2b}); 1.40-1.34 (m, 4H, CH _{2c}); 1.31 (t, 2H, ³ J=7.95 Hz, SH); 1.27-1.23 (m, 8H, CH _{2d} et CH _{2e}); 0.85 (t, 6H, ³ J=6.76 Hz, CH ₃).
RMN ¹³ C (CDCl ₃) :	135.7; 135.4; 132.8; 132.3; 131.6; 129.4; 127.9; 123.7; 36.2; 35.6; 32.8; 31.4; 29.5; 28.4; 28.1; 24.2; 22.6; 14.1.
SM MALDI :	802 [M ⁺]. (M = 802.11 pour C ₃₆ H ₅₀ S ₁₀).

1-Iodo-3,6,9-trioxadécane (50)

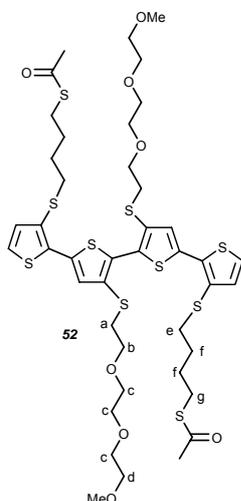
Une solution contenant du chlorure de méthanesulfonyle (45 mmol, 1.5 éq., 3.54 mL) dans 10 mL de CH₂Cl₂ anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution de monométhyléther du triéthylèneglycol (Aldrich) (30 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (80 mL) et de triéthylamine (1.5 éq., 45 mmol, 6.32 mL) de sorte que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 5°C. Après 1h d'agitation à 20°C, la solution est lavée plusieurs fois par de l'eau, séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée. L'huile jaunâtre ainsi obtenue est diluée dans de l'acétone (50 mL) en présence d'un excès d'iodure de sodium NaI (1.5 éq., 6.75 g). Le milieu réactionnel est porté à reflux 36h, période au cours de laquelle on ajoute encore 0.5 éq. de NaI (2.5 g). Après refroidissement, le solvant est évaporé puis le résidu est repris par du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée tout d'abord par une solution aqueuse saturée de Na₂S₂O₃ puis par de l'eau pour être ensuite séchée par Na₂SO₄ et enfin concentrée. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂) pour donner une huile incolore (5 g; rdt = 61%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.75 (t, 2H, ³J=7.15 Hz, H_a); 3.67-3.63 (m, 6H, H_b); 3.56-3.53 (m, 2H, CH₂-OMe); 3.37 (s, 3H, OMe); 3.27 (t, 2H, ³J=7.15 Hz, CH₂-I).

1,14-Diiodo-3,6,9,12-tétraoxatétradécane (51)

Une solution contenant (54.6 mmol, 2.5 éq., 4.21 mL) du chlorure de méthanesulfonyle dans 10 mL de CH₂Cl₂ est ajoutée goutte à goutte à une solution de pentaéthylèneglycol (5.2 g, 21.84 mmol) dans un mélange de CH₂Cl₂ (80 mL) et de triéthylamine (2.5 éq., 54.6 mmol, 7.58 mL) de sorte que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 5°C. Après 1h d'agitation, la solution est lavée plusieurs fois par de l'eau, séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée. L'huile orange ainsi obtenue est diluée dans de l'acétone (50 mL) en présence d'un excès d'iodure de sodium NaI (2.5 éq., 8.18 g). Le milieu réactionnel est porté à reflux 72h. Après refroidissement, le solvant est évaporé puis le résidu est repris par du CH₂Cl₂. La phase organique est lavée tout d'abord par une solution aqueuse saturée de Na₂S₂O₃ puis par de l'eau pour être ensuite séchée par Na₂SO₄ et enfin concentrée. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂) pour donner une huile incolore (7 g; rdt = 70%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 3.78 - 3.66 (m, 16H, CH₂-O); 3.26 (t, 4H, ³J=6.9Hz, CH₂-I).

3,3'''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4',3''-bis(3,6,9-trioxadécylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (52)

Suivant le protocole P2 :

Composé **46** : 300 mg (0.33 mmol) dans 6 mL de THF anhydre.

Bu₄NF : 1.3 mL (1.3 mmol, 4 éq.).

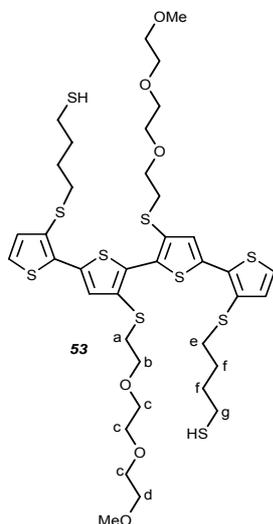
Composé **50** : 450 mg (1.65 mmol, 5 éq.) dans 5 mL de THF.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : AcOEt/CH₂Cl₂ 2/8), on obtient 100 mg de produit **52** sous forme d'une huile orange (rdt = 30%).

IR (film) : 1693 (C=O); 1108 (C-O-C).
 UV (CH₂Cl₂) : 295 (log ε = 4.18); 382 (log ε = 4.30).
 RMN ¹H (CDCl₃/CD₃CN 1/1) : 7.37 (s, 2H, H_{thio}); 7.31 (d, 2H, ³J=5.2 Hz, H_{thio}); 7.06 (d, 2H, ³J=5.2 Hz, H_{thio}); 3.58 (t, 4H, ³J=6.36 Hz, H_b); 3.51 (m, 12H, H_c); 3.40 (m, 4H, H_d); 3.25 (s, 6H, OMe); 3.02 (t, 4H, ³J=6.36 Hz, H_a); 2.87 (t, 4H, ³J=6.76 Hz, H_g); 2.79 (t, 4H, ³J=6.76 Hz, H_e); 2.24 (s, 6H, CH₃-CO); 1.63 (m, 8H, H_f).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 195.8; 135.7; 135.2; 133.2; 132.3; 130.8; 129.5; 128.1; 123.8; 71.8; 70.5; 70.3; 70.1; 59.0; 35.5; 35.2; 30.6; 28.51; 28.46.

SM MALDI : 1010 [M⁺].
 SMHR ESI : C₄₂H₅₈O₈S₁₀ Calculée : 1010.1339 Trouvée : 1010.1382
 C₄₂H₅₈O₈S₁₀Na Calculée : 1033.1237 Trouvée : 1033.1245
 C₄₂H₅₈O₈S₁₀K Calculée : 1049.0976 Trouvée : 1049.0984

3,3'''-Bis(4-mercaptopbutylsulfanyl)-4',3'''-bis(3,6,9-trioxadécylsulfanyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (53)



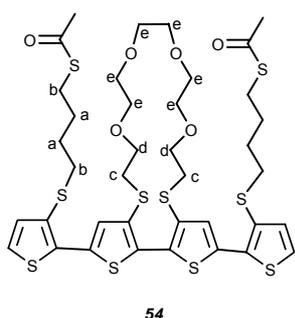
Suivant le protocole P3 :

Composé **52** : 70 mg (0.07 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.
 DIBAL-H 1M : 0.6 mL (0.6 mmol, 8 éq.).
 HCl 3M : 3 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : AcOEt/CH₂Cl₂ 2/8), on obtient 60 mg de produit **53** sous forme d'une huile orange (rdt = 91%).

UV (CH₂Cl₂) : 298; 383.
 RMN ¹H (CDCl₃) : 7.38 (s, 2H, H_{thio}); 7.23 (d, 2H, ³J=5.2 Hz, H_{thio}); 7.05 (d, 2H, ³J=5.2 Hz, H_{thio}); 3.63 (t, 4H, ³J=7.16 Hz, H_b); 3.60 (m, 12H, H_c); 3.51 (m, 4H, H_d); 3.35 (s, 6H, OMe); 3.05 (t, 4H, ³J=7.16 Hz, H_a); 2.87 (t, 4H, ³J=6.76 Hz, H_e); 2.50 (m, 4H, H_g); 1.72 (m, 8H, H_f); 1.33 (t, 2H, ³J=7.55 Hz, SH).
 RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.8; 135.3; 133.2; 132.3; 130.8; 129.6; 128.2; 123.8; 71.8; 70.5; 70.4; 70.21; 70.18; 59.0; 35.7; 35.2; 32.8; 28.1; 24.2.

3,3'''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4',3'''-(1,16-dithia-4,7,10,13-tétraoxahexadécane-1,16-diyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (54)



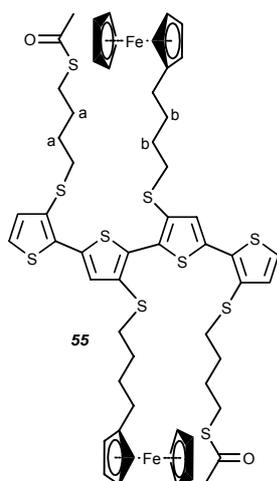
Sous atmosphère inerte (N₂), à température ambiante, une solution de Bu₄NF 1M dans le THF (1.33 mL, 1.33 mmol, 4 éq.) est additionnée goutte à goutte à une solution dégazée du composé **46** (300 mg, 0.33 mmol) dans du THF anhydre (8 mL). Après 1h30 d'agitation aux ultrasons, la solution est diluée par 30 mL de THF anhydre.

Parallèlement, une solution du composé **51** (157 mg, 0.34 mmol, 1.05 éq.) dans 30 mL de THF anhydre est préparée. Les deux solutions ainsi obtenues sont simultanément additionnées à l'aide

d'un pousse seringue à la vitesse de 5 mL/h dans un tricol contenant 50 mL de THF anhydre sous atmosphère inerte. Une fois l'addition terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit à 20°C. Le THF est alors évaporé et le résidu est repris par du CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ puis concentrée. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 6/4) pour conduire au produit **54** sous la forme d'une huile jaune (40 mg; rdt = 13%).

IR (film) :	1687 (C=O); 1118 (C-O-C).		
UV (CH ₂ Cl ₂) :	279 (log ε = 4.23); 380 (log ε = 4.15).		
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.38 (s, 2H, H _{thio}); 7.22 (d, 2H, ³ J=5.2 Hz, H _{thio}); 7.03 (d, 2H, ³ J=5.2 Hz, H _{thio}); 3.67 (t, 4H, ³ J=6.75 Hz, H _d); 3.60-3.55 (m, 12H, H _e); 3.02 (t, 4H, ³ J=6.75 Hz, H _c); 2.88-2.83 (m, 8H, H _b); 2.31 (s, 6H, CH ₃ -CO); 1.71-1.65 (m, 8H, H _a).		
RMN ¹³ C (CDCl ₃) :	195.8; 136.0; 135.4; 132.7; 132.4; 130.9; 129.6; 128.1; 123.8; 70.73; 70.70; 70.42; 70.05; 35.6; 35.2; 30.7; 28.55; 28.52; 28.50.		
SM MALDI :	959 [M ⁺ + K ⁺], 943 [M ⁺ + Na ⁺], 920 [M ⁺].		
SMHR ESI :	C ₃₈ H ₄₈ O ₆ S ₁₀	Calculée : 920.0658	
	C ₃₈ H ₄₈ O ₆ S ₁₀ Na	Calculée : 943.0556	Trouvée : 943.0538
	C ₃₈ H ₄₈ O ₆ S ₁₀ K	Calculée : 959.0295	Trouvée : 959.0319

3,3''-Bis(6-oxo-5-thiaheptylsulfanyl)-4',3''-bis[(4-ferrocénylbutyl)sulfanyl]-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (**55**)



Suivant le protocole P2 :

Composé **46** : 400 mg (0.44 mmol) dans 6 mL de THF anhydre.

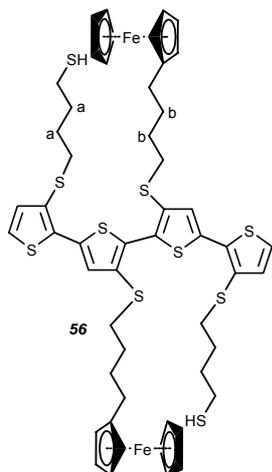
Bu₄NF : 1.75 mL (1.75 mmol, 4 éq.).

Composé **20** : 700 mg (0.28 mL, 5 éq.) dans 5 mL de THF anhydre.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/Et₂O 6/4), on obtient 130 mg de produit **55** sous forme d'une huile jaune (rdt = 25%).

IR (film) :	1690 (C=O).		
UV (CH ₂ Cl ₂) :	295; 390.		
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	7.37 (s, 2H, H _{thio}); 7.22 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 7.05 (d, 2H, ³ J=5.6 Hz, H _{thio}); 4.11 (s, 10H, H _{Fc}); 4.06 (s, 8H, H _{Fc}); 2.88-2.83 (m, 12H, CH ₂ -S); 2.30 (s, 6H, CH ₃ -CO); 2.25 (t, 4H, ³ J=7.7Hz, CH ₂ -Fc); 1.69-1.61 (m, 16H, H _a et H _b).		
RMN ¹³ C (CDCl ₃) :	195.8; 135.5; 133.1; 132.4; 131.5; 129.5; 128.0; 123.7; 69.0; 68.5; 67.5; 36.1; 35.6; 30.7; 30.0; 29.3; 29.1; 28.58; 28.54; 28.50.		
SM MALDI :	1197 [M ⁺]. (M = 1198.03 pour C ₅₆ H ₆₂ Fe ₂ O ₂ S ₁₀).		
SMHR ESI :	C ₅₆ H ₆₂ Fe ₂ O ₂ S ₁₀	Calculée : 1198.0656	Trouvée : 1198.0687

3,3'''-Bis(4-mercaptobutylsulfanyl)-4',3'''-bis[(4-ferrocénylbutyl)sulfanyl]-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophène (56)



Suivant le protocole P3 :

Composé **55** : 100 mg (0.083 mmol) dans 5 mL de CH₂Cl₂ anhydre.
DIBAL-H 1M : 0.67 mL (0.67 mmol, 8 éq.).
HCl 3M : 3 mL.

Après chromatographie sur gel de silice (éluant : EP/CH₂Cl₂ 1/1), on obtient 90 mg de produit **56** sous forme d'une huile orange (rdt = 97%).

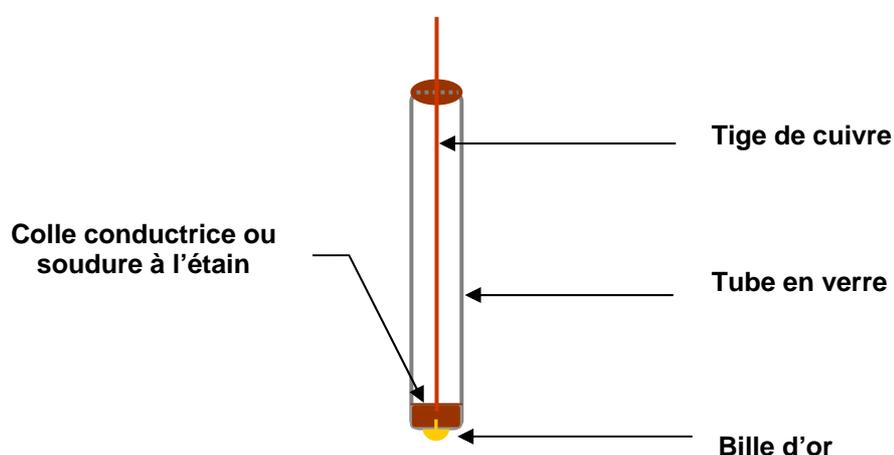
UV (CH₂Cl₂) : 295, 389.
RMN ¹H (CDCl₃) : 7.37 (s, 2H, H_{thio}); 7.22 (d, 2H, ³J=5.6 Hz, H_{thio}); 7.05 (d, 2H, ³J=5.6 Hz, H_{thio}); 4.07 (s, 10H, H_{Fc}); 4.02 (s, 8H, H_{Fc}); 2.88-2.85 (m, 8H, CH₂-S); 2.52-2.47 (m, 4H, CH₂-SH); 2.28 (t, 4H, ³J=7.7 Hz, CH₂-Fc); 1.73-1.70 (m, 8H, H_a); 1.68-1.59 (m, 8H, H_b); 1.31 (t, 2H, ³J=7.9 Hz, SH).
RMN ¹³C (CDCl₃) : 135.5; 133.1; 132.4; 131.5; 129.5; 128; 123.7; 69.6; 68.2; 67.2; 36.1; 35.7; 32.8; 30.1; 29.4; 29.1; 28.2; 24.2.
SM MALDI : 1114 [M⁺]. (M = 1114.04 pour C₅₂H₅₈Fe₂S₁₀).

PREPARATION DES SUBSTRATS D'OR

1. Electrodes à bille d'or

1.1 Préparation des électrodes

Les électrodes d'or sont fabriquées artisanalement au laboratoire par S. CHESNE, technicien travaillant le verre. Les fils d'or commerciaux sont placés une nuit à reflux dans l'acide nitrique (37%). Après rinçage abondant à l'eau ultra pure (18MΩ), le fil d'or est réduit à une bille à son extrémité par passage dans une flamme à oxygène : le but de cette étape est de recuire d'or pour obtenir de l'or monocristallin (111).¹⁷⁰ Le fil d'or est ensuite introduit dans un tube en verre dont l'extrémité est soudée à l'or de telle sorte que la bille d'or reste extérieure : ce sera la surface "de travail". Une tige de cuivre est alors insérée dans le tube en verre. Le contact électrique avec le fil d'or est assuré grâce à de la colle conductrice ou une soudure à l'étain. L'extrémité du tube de verre est rendue solidaire du fil de cuivre par collage. Le schéma d'une telle électrode est représenté ci-dessous :



1.2 Nettoyage des électrodes

Les électrodes ainsi préparées vont subir plusieurs étapes de nettoyage :

1.2.1 Désorption

Les monocouches fixées antérieurement sont désorbées par réduction par cyclages dans une solution d'hydroxyde de potassium (0,5 mol.L⁻¹). La désorption électrochimique des thiolates se traduit par un pic de réduction situé vers -0,9 V/ECS.¹³



1.2.2 Nettoyage par oxydation chimique

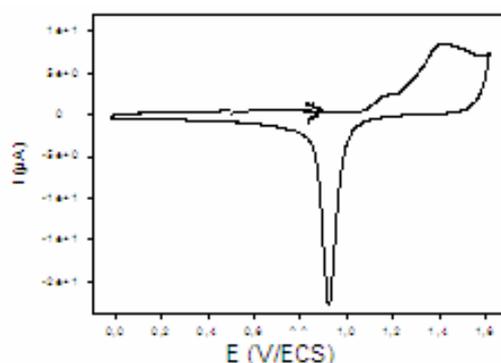
L'oxydant utilisé est la solution de piranha (mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique (1/3V H₂O₂ et 2/3V H₂SO₄)). Les électrodes sont plongées quelques minutes dans cette solution. L'objectif de cette étape est d'enlever toute contamination sur les électrodes.

1.2.3 Recuit

On procède au recuit de la bille d'or par passage dans une flamme à oxygène. Le recuit est réalisée dans une pièce sombre pour observer le rougissement de la surface. En appliquant la flamme sur la surface, il faut veiller à ne pas trop chauffer les bords, sinon le verre lui aussi chauffe et l'échantillon a tendance à se bomber. Lorsque la surface est uniformément rougie (attention : il faut veiller à ne pas la confondre avec le rougissement du verre), on ôte la flamme de la surface. Après 30 secondes, on recommence, et ceci trois ou quatre fois. L'électrode est ensuite placée sous atmosphère d'azote pendant quelques minutes. Cette technique permet d'atténuer la rugosité de la surface d'or et de favoriser l'état monocristallin (111) de l'or.²⁰²

1.2.4 Oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique des électrodes d'or est effectuée dans une solution d'acide sulfurique (0,5 mol.L⁻¹) par balayages successifs de potentiels. Les électrodes sont considérées "prêtes à l'emploi" lorsque le balayage est parfaitement reproductible et que l'oxydation de l'or est suivie par un pic fin de réduction des oxydes d'or formés sur l'électrode. L'allure caractéristique d'une électrode propre dans une solution d'acide sulfurique (0,5 mol.L⁻¹) est montrée sur le voltampérogramme ci-dessous :



1.3 Mesure de la surface active de l'électrode

La surface des électrodes est évaluée à partir du pic d'oxydation du ferrocène. Les électrodes sont plongées dans une solution d'acétonitrile, contenant comme sel le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBAPF₆) à 0,1 M et du ferrocène à 10⁻² M. Sur le pic d'oxydation, la diffusion du ferrocène sera le phénomène limitant. Pour une électrode plane, d'après la relation de Sevcik-Randles,²⁰³ la relation entre l'intensité du pic de diffusion et la vitesse de balayage des potentiels peut s'écrire:

$$i_p = k \cdot S \cdot v^{1/2}$$

où :

i_p = intensité du pic de courant

k = constante

S = surface de l'électrode

v = vitesse de balayage des potentiels

L'intensité du pic est relevée à différentes vitesses de balayage pour toutes les électrodes à bille d'or et pour une électrode d'or plane commerciale de diamètre connu.

²⁰² www.arrandee.com; Liu et al, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 11; Schneir et al, *J. Appl. Phys.* **1988**, 63 (3), 717; T. Hsu, *Ultramicroscopy* **1983**, 11, 167.

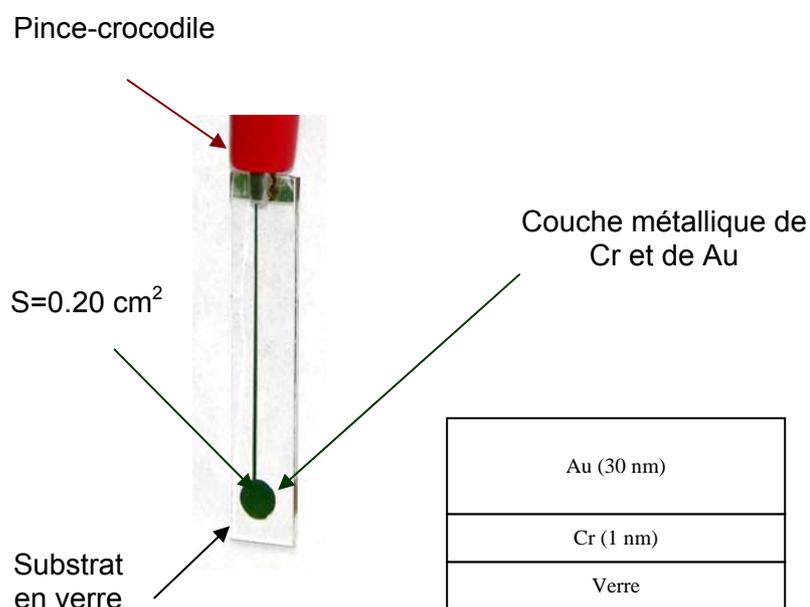
²⁰³ A.J.Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et application*, Masson, **1983**.

Ainsi, la courbe représentant i_{pic} en fonction de $v^{1/2}$ peut être tracée pour chaque électrode : on obtient une droite de coefficient directeur $k.S$. L'électrode d'or commerciale nous permet de calculer k à partir du coefficient directeur de la droite et ainsi de déduire la surface des autres électrodes. Il est à noter que ces mesures ne tiennent pas compte de la rugosité de la surface d'or.

2. Plaques d'or

Les plaques d'or constituent des supports intéressants pour des caractérisations de surface (microscopie à effet tunnel (STM), spectrométrie infrarouge, spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS), ellipsométrie, angle de contact, ...).

2.1 Les plaques préparées au laboratoire :



Ces plaques d'or constituent un autre type d'électrode utilisée en voltampérométrie cyclique. Elles ont été préparées par O. Alevêque, Ingénieur d'études CNRS au laboratoire (figure ci-dessus).

Le dépôt d'or se fait par évaporation d'or métallique sous vide. L'évaporateur utilisé permet d'atteindre un vide de 5.10^{-7} mbar en 5 à 6 heures et de sublimer l'or à des températures modérées. Une couche de chrome d'environ 1 nm est déposée au préalable afin de faciliter l'adhésion de l'or sur les plaques, puis l'or est évaporé sur une épaisseur d'environ 30 nm. Les plaques sont ensuite recuites à 200°C pendant 2h30 dans un four placé dans une boîte à gants, sous argon afin d'éviter toute pollution. Les plaques d'or sont nettoyées 10 minutes à l'UV-ozone dans le dichlorométhane avant utilisation si nécessaire.

2.2 Les plaques utilisées pour les analyses de surface ²⁰⁴

Au (200 nm)
Ti (10 nm)
Si

Pour les caractérisations de surface, nous avons utilisé des plaques de silicium à dopage positif sur une face afin de réduire au maximum la rugosité de surface.²⁰⁵ Les plaques de silicium (100) sont préalablement nettoyées par passage aux ultrasons dans le dichlorométhane, puis par immersion dans la solution piranha pendant 15 minutes et dans l'eau régale (7.5ml HCl / 2.5mL HNO₃ / 40 mL d'eau déionisée) pendant 5 minutes. Elles sont ensuite rincées abondamment à l'eau déionisée, puis séchées sous flux d'azote.

Le dépôt des couches métalliques (10 nm de titane et 200 nm d'or) est réalisé par bombardement d'électrons, méthode plus douce que l'évaporation sous vide. Nous avons utilisé directement les plaques d'or préparées à l'IEMN de Lille. Avant utilisation, les plaques ont été placées quelques minutes aux ultrasons dans le dichlorométhane.

CARACTERISATION DES MONOCOUCHE

1. Analyse par voltampérométrie cyclique

Etant électroactives, les monocouches préparées au cours de cette thèse ont été analysées par voltampérométrie cyclique dans une solution 0.1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu₄NPF₆) dans CH₃CN en utilisant une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail correspond à l'électrode d'or modifiée, la contre-électrode est en platine et un fil d'argent plongé dans une allonge contenant une solution 0.1 M de Bu₄NPF₆/CH₃CN est utilisé comme pseudo référence. Suite à la mesure du potentiel standard du couple ferricinium/ferrocène par rapport au fil d'argent, les potentiels relevés sont ensuite reportés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Une monocouche immobilisée sur une surface doit vérifier certains critères en voltampérométrie cyclique. Pour une monocouche d'espèces électroactives fixées à la surface d'une électrode, le phénomène de diffusion des espèces n'intervient plus. Dans le cas d'un couple rédox rapide, en équilibre instantané avec l'électrode, les critères analytiques sont les suivants²⁰³ :

- la proportionnalité entre l'intensité de pic et la vitesse de balayage des potentiels atteste de l'immobilisation du système rédox à la surface de l'électrode.
- un écart de potentiels nul entre les potentiels des pics d'oxydation et de réduction traduit une parfaite communication entre l'électrode et le système redox *via* l'effet tunnel.

²⁰⁴ M. Twardowski, G. Nuzzo, *Langmuir*, **2002**, 18, 5529.

²⁰⁵ M.D. Mowery, H. Menzel, M. Cai, C.E. Evans, *Langmuir*, **1998**, 14, 19, 5594.

- une indépendance de l'allure de la courbe avec la vitesse de balayage des potentiels montre l'absence d'interactions limitantes entre les systèmes greffés, d'où une parfaite organisation de la monocouche.
- la stabilité au cyclage reflète la stabilité de la fixation réalisée.

Enfin, l'évaluation du taux de recouvrement par intégration du signal caractéristique de l'espèce électroactive greffée permet de conclure quant à la formation d'une monocouche. En effet, pour une monocouche, les taux de recouvrement sont de l'ordre de 1 à $8 \cdot 10^{-10}$ mol.cm⁻².¹³ L'étude électrochimique des SAMs nous donne accès au taux de recouvrement Γ de l'électrode. En effet, la quantité de matière fixée découle de la loi de Faraday :

$$Q = \int_0^t i \cdot dt = \Gamma \cdot S \cdot n \cdot F$$

Q = quantité de charge échangée (C). Elle est relevée sur la courbe $i = f(E)$
S : surface de l'électrode étudiée en cm²
n : nombre d'électrons échangés
 $\Gamma \cdot S$ = nombre de moles fixées sur l'électrode
F : constante de Faraday
 Γ : taux de recouvrement en mol.cm⁻² (sa valeur est de l'ordre de 10^{-10} mol.cm⁻² dans le cas d'une monocouche adsorbée). Cette valeur a été établie dans le cas d'une rugosité minimale du substrat
1F = 96500 Cbs.mol⁻¹

2. Angle de contact

C'est Sulman²⁰⁶ en 1920, qui le premier introduit la notion d'angle de contact. Sur un solide, supposé sans rugosité, il dépose une goutte de liquide, et le comportement du couple liquide-solide est défini par l'angle que fait la goutte avec la surface du solide. Pour mesurer cet angle, nous utilisons un goniomètre *Digidrop* de la société *GBX*. La goutte (quelques dizaines de μ L), posée sur le substrat par une seringue est éclairée sur le côté par un faisceau de lumière blanche (voir Figure 1). L'ombre de la goutte est enregistrée par une caméra CCD et un logiciel de traitement d'images permet d'extraire l'angle.¹⁷¹

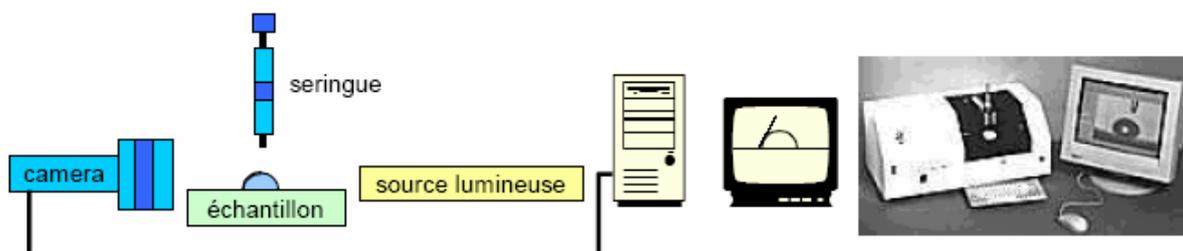


Figure 1: Dispositif expérimental (schéma et photographie) permettant de mesurer un angle de contact.

²⁰⁶ H. L. Sulman, *Trans. Inst. Mining Metall.*, **1920**, 39, 44.

3. L'ellipsométrie

L'ellipsomètre, instrument datant de 1945, permet de mesurer simplement l'épaisseur de films très minces de quelques nanomètres. Cette épaisseur nous donne une estimation de la qualité du film réalisé. En effet, en comparant l'épaisseur du film mesurée avec la longueur de la molécule calculée par exemple avec le logiciel d'optimisation de la géométrie des molécules MOPAC,²⁰⁷ nous pouvons savoir si le film est composé plutôt de molécules verticales à la surface ou de molécules placées de façon désordonnée.

Le principe de base de l'ellipsomètre est présenté sur la figure 2. Une source laser hélium-néon, de longueur d'onde 632,8 nm, émet une lumière monochromatique non polarisée. Après polarisation, le faisceau de quelques mm² se réfléchit sur le substrat à analyser. La réflexion sur la monocouche transforme la polarisation plane en polarisation elliptique. Puis le compensateur convertit de nouveau le faisceau en polarisation plane, afin de pouvoir être étudié par l'analyseur. En effet, l'analyseur est tourné de manière à ce que le détecteur ne reçoive plus d'énergie. Une fois l'extinction obtenue, en fonction de l'angle de l'analyseur et du polariseur, on remonte à l'épaisseur optique du film.

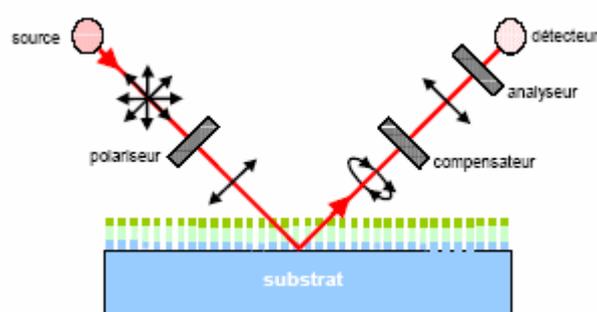


Figure 2: Schéma du principe de l'ellipsométrie. La source émet une onde qui est polarisée linéairement avant d'arriver sur la surface. Après réflexion, l'onde est polarisée elliptiquement. Le compensateur donne de nouveau une onde polarisée linéairement. La différence d'angle entre les deux polarisations linéaires permet de remonter à l'épaisseur optique du film.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un ellipsomètre *Uvisel* de chez *Jobin Yvon*, avec un faisceau arrivant à 70° sur la surface. Ensuite, pour accéder à l'épaisseur du film, il nous faut connaître l'indice optique de ce film. Nous avons pris $n = 1.5$ en supposant le matériau isotrope et homogène, en accord avec *Parikh et al.*²⁰⁸, qui se basent sur l'indice du polyéthylène massif $n = 1.49$ à 1.53 . Cette valeur sera également utilisée pour les monocouches constituées de groupements aromatiques. L'influence de ces groupements sur l'indice de la monocouche est négligeable.²⁰⁹

La valeur de la mesure retenue est obtenue en faisant la moyenne sur trois points de mesure, ce qui nous donne de plus la valeur de l'incertitude statistique. Nous retiendrons généralement une incertitude sur cette mesure de $\pm 2 \text{ \AA}$.

²⁰⁷ D. Appelhans, B. Adolphi, *Colloids and Surfaces*, 2000, **161**, 203.

²⁰⁸ A.N. Parikh, D. L. Allara, I. Ben Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7577.

²⁰⁹ S. Kato, C. Pac, *Langmuir*, **1998**, *14*, 2372; R. Michalitsch, A.E. Kassmi, A. Yassar, P. Lang, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *457*, 129; N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6136; Z.H. Jin, D.V. Vezenov, Y.W. Lee, J.E. Zull, C.N. Sukeinik, R.F. Savinell, *Langmuir*, **1994**, *10*, 2662.

4. XPS : Spectroscopie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années cinquante par le professeur K. Siegbahn qui reçut le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques. Cette technique permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 10 nm. Tous les éléments sont détectés, sauf l'hydrogène. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs : i) l'analyse quantitative et ii) l'information sur la nature chimique des éléments.

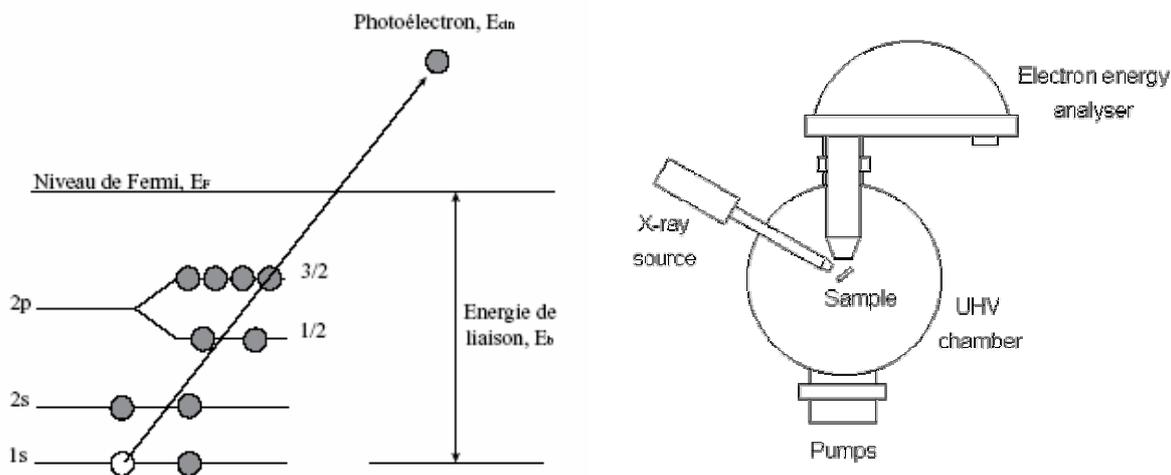
Son principe repose sur l'interaction de photons X de grande énergie avec la matière. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. Etant donné que l'énergie du photon $h\nu$ est supérieure à celle de liaison de l'électron, ce dernier est alors excité avec une énergie cinétique E_c et ainsi libéré de l'atome, puis de la matière et passe dans le vide. Une fois dans le vide, les électrons sont collectés par un analyseur qui permet de déterminer leur énergie cinétique puis de déduire l'énergie de liaison qu'ils avaient avant de quitter l'atome. On peut enfin différencier un atome et même un élément lié de façon différente dans un composé.

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

$h\nu$: énergie incidente du faisceau de rayon X.

$E_{\text{cinétique}}$: énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon.

E_{liaison} : énergie de liaison de l'électron dans l'atome.



La taille de l'échantillon peut varier de quelques millimètres à quelques centimètres, selon l'appareil et surtout selon la technologie utilisée. L'échantillon est introduit dans une première enceinte (dite chambre d'entrée). Cette enceinte est mise sous vide grâce à un pompage secondaire (pumps) - pompage permettant d'atteindre un vide inférieur à 10^{-7} mbar. Une fois ce vide atteint, l'échantillon est transféré en chambre d'analyse (UHV chamber) et l'étude XPS peut commencer. Le vide dans cette chambre d'analyse varie de 10^{-8} mbar à 10^{-11} mbar. Le dessin précédent résume d'une manière schématique le principe de l'acquisition d'un spectre XPS.

Résumé

Résumé : Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux systèmes conjugués linéaires de la famille des oligothiophènes, aptes à former des monocouches sur l'or avec des perspectives d'applications en électronique moléculaire.

Le premier chapitre bibliographique est consacré à une description des monocouches auto-assemblées (SAMs) et à quelques exemples d'application.

Les deuxième et troisième chapitres sont relatifs à la synthèse de dérivés du 2,2'-bithiophène pour l'élaboration de SAMs sur l'or. Un dérivé bithiophène constitué d'un motif 3,4-éthylènedioxythiophène a conduit à la formation de SAMs parfaitement organisées. Ce résultat ainsi que la diminution du potentiel d'oxydation et l'augmentation de la réactivité du dérivé bithiophène associées à la présence du motif 3,4-éthylènedioxythiophène permettent d'électropolymériser les SAMs correspondantes de façon efficace. Une méthodologie de synthèse a ensuite été développée pour la préparation de dérivés du 2,2'-bithiophène substitués par deux groupes thiolate différemment protégés. Ces composés ont été utilisés pour préparer des monocouches dont la structure a pu être modifiée *a posteriori* par voie chimique ou électrochimique.

Les deux derniers chapitres de ce travail portent essentiellement sur la synthèse de quaterthiophènes mono- et dithiol, leur caractérisation et leur immobilisation sur l'or. Les dérivés dithiol conduisent après oxydation électrochimique en solution à la formation de polydisulfure et leur double accroche sur l'or permet d'obtenir des monocouches très stables. Enfin, des quaterthiophènes dithiol substitués par divers groupes fonctionnels (chaînes polyéther ou ferrocène) ont été synthétisés, caractérisés en solution puis immobilisés sous forme de monocouches sur l'or. Selon les cas, ces dernières présentent des propriétés de complexation des ions Pb^{2+} ou offrent la possibilité d'être fonctionnalisées.

Mots clés : Systèmes conjugués. Oligothiophène. Poly(thiophène). Monocouches auto-assemblées. Electronique moléculaire.

Linear π -Conjugated Systems Immobilized on Gold for Molecular Electronic

Abstract: This work deals with the synthesis and the characterization of new π -conjugated systems derived from oligothiophenes that form monolayers on gold with the perspective of applications in molecular electronic.

The first bibliographic part summarizes the principle of self-assembled monolayers (SAMs) and presents some of their various applications.

The second and third chapters describe the synthesis of 2,2'-bithiophene derivatives for the elaboration of SAMs on gold. The decrease of oxidation potential and increase of reactivity due to the insertion of 3,4-ethylenedioxythiophene in a bithiophene structure associated with the well-organized monolayer make possible the efficient electropolymerization of the corresponding SAM. A synthetic methodology was developed to prepare 2,2'-bithiophene derivatives substituted by two differently protected thiolate groups. These compounds have been used to form gold monolayers that can be further modified chemically or electrochemically.

The two last chapters concern essentially the synthesis of mono- and dithiol quaterthiophenes, their characterization and their immobilization on gold. The dithiol derivatives lead to the formation of polydisulfide after electrochemical oxidation in solution and their double fixation on gold allows us to prepare more stable monolayers. Dithiol quaterthiophenes functionalized with various groups such as polyether chains or ferrocene have been synthesized, characterized in solution and then immobilized as gold monolayers. Depending on their functionalization, these surfaces show complexation properties toward Pb^{2+} ions or present the advantage to be further functionalized.

Key words: π -Conjugated systems. Oligothiophene. Poly(thiophene). Self-assembled monolayer (SAM). Molecular electronic.