Nouveaux polymères conjugués dérivés de 4-cyano-3-alcoxythiophènes et de dialcoxythiénothiophènes

Noémie Hergué

▶ **To cite this version:**

Noémie Hergué. Nouveaux polymères conjugués dérivés de 4-cyano-3-alcoxythiophènes et de dialcoxythiénothiophènes. Chimie. Université d'Angers, 2007. Français. NNT : . tel-00346440

HAL Id: tel-00346440
https://theses.hal.science/tel-00346440

Submitted on 11 Dec 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.

Université d'Angers

Année : 2007
N° d'ordre: 865

Nouveaux polymères conjugués dérivés de 4-cyano-3-alcoxythiophènes et de dialcoxythiénothiophènes

THÈSE DE DOCTORAT
Spécialité Chimie Organique

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Présentée et soutenue publiquement
le 23 novembre 2007 à Angers

par **Noémie HERGUÉ**

Devant le jury ci-dessous:

H. BRISSET	Maître de Conférences Université de la Méditerranée - Marseille	Rapporteur
J. RAULT-BERTHELOT	Directeur de Recherche CNRS Université de Rennes 1	Rapporteur
J. F. PILARD	Professeur Université du Maine	Examinateur
J. RONCALI	Directeur de Recherche CNRS Université d'Angers	Examinateur
P. FRÈRE	Professeur Université d'Angers	Directeur de thèse

Laboratoire Chimie Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers, UMR 6200
2, Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex

Introduction **1**

Chapitre 1

Systèmes conjugués linéaires dérivés d'alcoxythiophènes **3**

A. Introduction 3

1. Les systèmes conjugués linéaires *3*

2. Propriétés électroniques des SCLs *4*

3. Contrôle du gap *7*

4. Le polythiophène et ses dérivés *8*

B. Les Polyalcoxythiophènes 10

1. Effets électronique et structurant des atomes d'oxygène. *10*

2. Polymères à base d'alcoxythiophènes *15*

3. Composés donneur/accepteur d'électrons à base d'alcoxythiophènes *24*

Chapitre 2

Nouveaux polymères intégrant les motifs 4-cyano-3-alcoxythiophènes **33**

A. Introduction 33

B. Synthèse de dérivés 4-cyano-3-alcoxythiophènes 36

1. Stratégie de synthèse *36*

2. Synthèse via les dérivés 3-bromo-4-alcoxythiophènes *36*

3. Synthèse à partir de l'acrylonitrile *40*

4. Dimères et premiers oligomères *42*

5. Conclusion *55*

C. Dimères mixtes cyanométhoxythiophène - EDOT 56

1. Introduction *56*

2. Synthèse des dimères *56*

3. Etude par diffraction des rayons X *58*

4. Propriétés optiques des dimères *62*

5. Calculs théoriques *64*

6. Propriétés électrochimiques des dimères *65*

7. Electropolymérisation des dimères *66*

8. Conclusion *74*

Chapitre 3

Polymères conjugués dérivés de dialcoxythiénothiophènes **76**

A. Introduction 76

B. Les poly(3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophènes) 78

1. Les poly(thiéno[3,2-b]thiophènes) *78*
2. Synthèse du motif thiéno[3,2-b]thiophène *80*
3. Synthèse de dérivés du 3,6-dialcoxythiénothiophène *81*
4. Propriétés optiques et électrochimiques des monomères *89*
5. Electropolymérisation des monomères *90*
6. Polymérisation par voie chimique *95*
7. Conclusion *96*
C. Copolymères EDOT – 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophène 97
1. Introduction *97*
2. Synthèse des 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes *98*
3. Electrochimie *102*
4. Copolymères associant l'EDOT à l'EDOThT *104*
5. Conclusion *110*
D. Synthèse de dérivés du thiéno[3,2-b]furane 110
1. Introduction *110*
2. Obtention du motif 3-hydroxythiéno[3,2-b]furane *113*
3. Synthèse du 3-méthoxythiéno[3,2b]furane *114*
4. Nouveaux dérivés du thiéno[3,2-b]furane *117*
5. Conclusion *118*
Conclusion **121**
Annexe Expérimentale **123**

Introduction

Introduction

L'attribution du prix Nobel de Chimie en 2000 à A. J. Heeger, A. G. McDiarmid et H. Shirakawa, témoigne de l'intérêt de la communauté scientifique pour les systèmes conjugués linéaires (SCL), dont l'essor a été insufflé par leur découverte en 1977 des polymères conducteurs.

Le principal axe de recherche actuel sur les SCLs concerne leur utilisation en tant que semi-conducteurs organiques pour le développement de l'électronique plastique, qui est motivée par les possibilités de construire des composants flexibles à faible coût. Les semi-conducteurs organiques sont intégrés dans des composants électroniques tels que les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes (LED) ou les cellules photovoltaïques (PV). Les travaux sur les systèmes conjugués linéaires (oligomères et polymères) sont de plus en plus ciblés avec pour enjeu d'adapter les propriétés électroniques des matériaux aux applications envisagées.

Les travaux sur les SCL ont longtemps consisté à rechercher les conditions permettant de réduire au maximum le gap, ce qui passait souvent par une diminution du potentiel d'oxydation. La collaboration entre chimistes et physiciens a permis d'établir les paramètres importants que doivent présenter les SCL selon les dispositifs recherchés. Ainsi, les matériaux destinés à concevoir des FET doivent favoriser le π-stacking pour augmenter la mobilité dans le composant et le potentiel d'oxydation ne doit pas être trop bas de manière à assurer une bonne stabilité du matériau. Dans le cas des cellules photovoltaïques, on retrouve des paramètres analogues comme les problèmes de stabilité et la nécessité de ne pas trop réduire le potentiel d'oxydation, mais le matériau doit aussi absorber sur une large gamme du spectre visible.

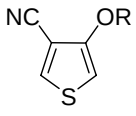
Dans ce contexte, les travaux réalisés au cours de ma thèse ont consisté en la préparation de polymères à faible gap utilisant des dérivés d'alcoxythiophènes. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, ont mis en évidence le caractère structurant de divers composés dérivés d'alcoxythiophènes comme celui de du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) ou du 3,6-diméthoxy thiéno[3,2-b]thiophène. Nous avons cherché à utiliser cet effet structurant des groupements alcoxy, associé à des nouvelles structures conjuguées ou à des groupements accepteurs d'électrons, afin de moduler les propriétés électroniques des SCLs.

Après un rappel sur les propriétés générales des polymères conjugués, le premier chapitre présentera les propriétés marquantes de divers alcoxythiophènes décrits dans la littérature.

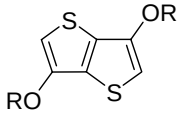
Le second chapitre concernera la synthèse et la caractérisation de polymères donneur/accepteur. A cet effet, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un nouveau motif associant les groupements donneur et accepteur d'électrons sur le même thiophène : le 4-cyano-3-alcoxythiophène. Ce motif a aussi été associé à l'EDOT pour favoriser l'électropolymérisation.

Le troisième chapitre sera consacré aux thiénothiophènes. Poursuivant les travaux réalisés au laboratoire d'Angers sur le 3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène, nous avons voulu généraliser la méthode de synthèse à l'élaboration de nombreux dérivés et préparer des thiénothiophènes possédant des groupements solubilisants. Nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de dérivés du thiéno[2,3-b]thiophène et du thiéno[3,2-b]furane, comme nouveaux motifs élémentaires pour les SCLs.

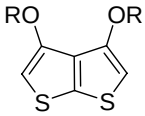
Tout au long de ce travail, nous nous sommes attachés à privilégier de nouvelles voies de synthèse exploitant des matières premières accessibles en grande quantité.



4-cyano-3-alcoxythiophène



3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophène



3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophène

Chapitre 1

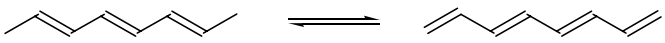
Systèmes conjugués linéaires dérivés d'alcoxythiophènes

A. Introduction

1. Les systèmes conjugués linéaires

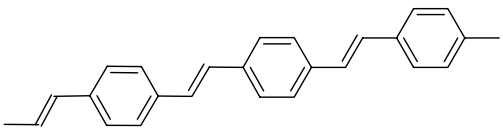
La présence d'un système d'électrons π délocalisés sur un grand nombre d'unités monomères forme un système conjugué linéaire (SCL) plus ou moins étendu, qui constitue le point commun des polymères conducteurs et des semi-conducteurs organiques.
Les polymères conjugués ont connu un essor considérable depuis les travaux de Heeger, Shirakawa et MacDiarmid,[1] qui ont mis en évidence en 1977, l'existence d'une conductivité de type métallique sur le polyacétylène dopé. En 2000, ces auteurs ont obtenu le prix Nobel de Chimie pour cette découverte.[2, 3, 4]

Le polyacétylène représente le modèle le plus simple de système conjugué linéaire, il possède une alternance parfaite de simples et de doubles liaisons. Toutefois, en raison de son instabilité, de nombreux autres systèmes conjugués associant des motifs aromatiques plus stables ont été développés.

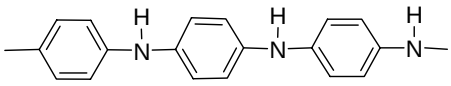


Polyacétylène

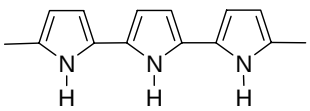
Parmi les familles les plus connues, on peut citer le polyparaphénylènevinylène (PPV),[5] la polyaniline (PANI),[6] le polypyrrole (PPy)[7] et le polythiophène (PT).[8, 9]



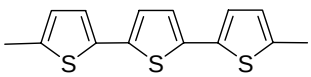
PPV



PANI



PPy



PT

Au cours de ces trois dernières décennies les efforts de recherche ont porté d'une part sur la compréhension des mécanismes de conduction, d'autre part sur la synthèse chimique en vue d'accroître la conductivité, de faciliter la mise en forme des matériaux (solubilité en

particulier) et d'améliorer la tenue au vieillissement de ces composés. Les applications potentielles de ces matériaux ont également fait l'objet de nombreux travaux. Leurs propriétés électriques sont envisagées dans diverses applications comme les batteries au lithium,[10] les dispositifs électrochromes[11] ou les revêtements antistatiques.[12] Parallèlement à l'exploitation des propriétés conductrices des polymères dopés, les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués ou des oligomères dans leur état neutre suscitent un intérêt croissant et constituent la base de l'électronique plastique. Ainsi, les SCLs constituent des matériaux de base dans des transistors à effet de champ,[13-15] les diodes électroluminescentes[16] ou les cellules photovoltaïques.[17-20] De telles applications requièrent la conception de SCLs présentant des propriétés électroniques spécifiques. Celles-ci doivent être ajustées en contrôlant la délocalisation des électrons π, le potentiel d'oxydation, l'affinité électronique et les spectres d'absorption ou d'émission.

2. Propriétés électroniques des SCLs

Dans le cas idéal d'une délocalisation des électrons π le long d'un système conjugué linéaire très étendu, toutes les distances carbone-carbone devraient avoir la même longueur. L'allongement de la chaîne s'accompagnerait d'un rapprochement des niveaux HOMO et LUMO, avec une diminution de la largeur de la bande interdite qui devrait entraîner l'apparition d'un caractère métallique. Les travaux de Peierls[21] sur les PCs monodimensionnels ont démontré qu'il y a ouverture d'une bande interdite ou gap, entre la bande de valence et la bande de conduction due au couplage électron phonon. A l'état neutre, les SCLs vont présenter des gaps souvent supérieurs à 1,5 eV caractéristiques des semi-conducteurs.[22,23] Comme représenté sur la figure 1.1, l'accroissement de la taille d'oligothiophènes conduit à un gap limite pour le polymère de longueur infinie.[24]

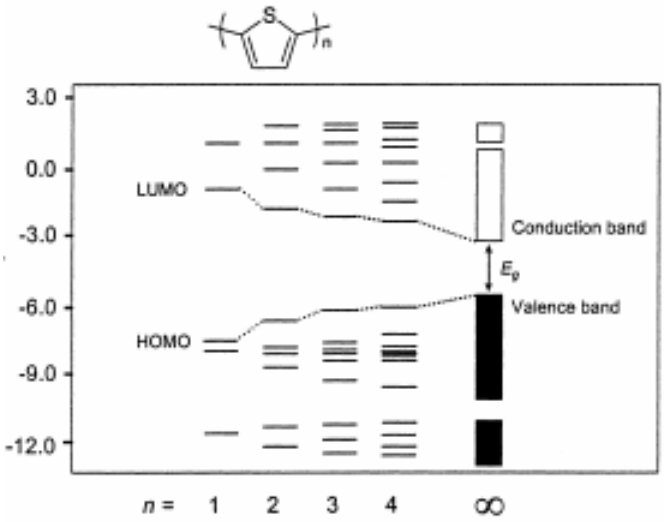
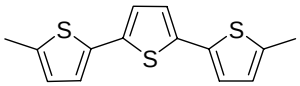
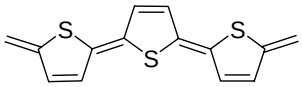


Figure 1.1 : Diagramme de l'évolution du gap avec l'accroissement de la longueur du polythiophène[24]

La notion de Bond Length Alternation (notée BLA), qui correspond à la différence de longueur entre les simples et les doubles liaisons du système conjugué, permet d'apprécier la délocalisation effective des électrons π le long du système conjugué.[25] Elle sera d'autant plus importante que le BLA sera faible. Ainsi, le BLA des systèmes polyaromatiques est supérieur à celui des systèmes polyéniques comme le polyacétylène, indiquant une moins bonne conjugaison effective.[23] L'état fondamental des systèmes polyaromatiques peut être décrit par deux structures mésomères limites **A** et **A'**. La forme quinoïde **A'** présente un gap plus faible que **A** mais s'avère moins favorable que la forme **A** qui est stabilisée par le caractère aromatique des hétérocycles.[26]



A



A'

Dans le cas des systèmes polyaromatiques comme le polythiophène, l'oxydation conduit à la formation d'un radical cation (polaron) délocalisé sur plusieurs motifs thiophènes qui adoptent alors une structure quinoïde. La déformation géométrique induite entraîne la création de deux niveaux d'énergie dans la bande interdite, l'un liant, l'autre antiliant.[27] A taux d'oxydation plus élevé, les polarons se combinent pour former des dications (bipolarons) (Figure 1.2).

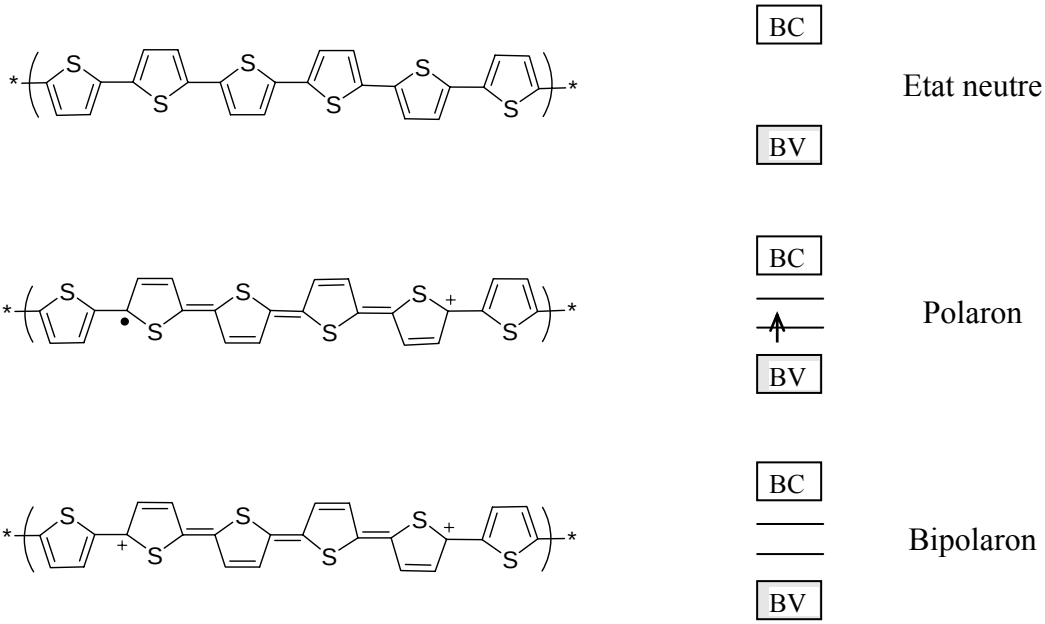


Figure 1.2 : Structures de bande associées au dopage p du polythiophène

Ces trois espèces se différencient par leur spectre d'absorption électronique. A l'état neutre, on observe une transition électronique entre la HOMO et la LUMO (BV et BC à l'état solide), cette bande se situe souvent dans le visible (Figure 1.3). Le radical cation (polaron) présente deux bandes caractéristiques. La première correspond à la transition HOMO-1/HOMO, elle se situe dans le proche infrarouge. La seconde, plus intense se trouve dans le visible, elle est liée à la transition HOMO/LUMO. A l'état dication (bipolaron), on retrouve une seule bande d'absorption de longueur d'onde généralement comprise entre celle de la bande du neutre et la plus intense du polaron.

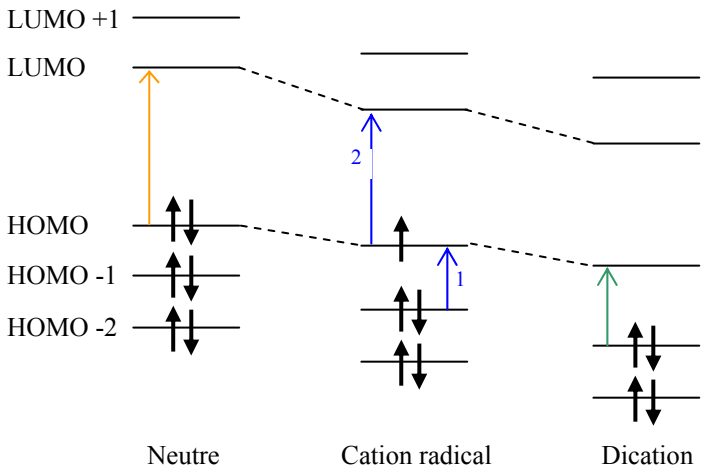


Figure 1.3 : Transitions électroniques en fonction des états d'oxydation pour un SCL en solution[28]

3. Contrôle du gap

Les recherches réalisées depuis une vingtaine d'années, ont permis le développement de systèmes de plus en plus élaborés. Le rôle du précurseur a évolué puisqu'on comprend maintenant mieux les enjeux de sa conception. Il intervient à divers niveaux permettant par exemple d'améliorer les polymérisations chimiques ou électrochimiques. Il est conçu précisément pour conduire à des polymères conjugués possédant des propriétés électroniques en corrélation avec les applications spécifiques envisagées. Dans ce contexte, le contrôle de divers paramètres tels que les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission, les potentiels d'oxydation et de réduction et la luminescence sont devenus des enjeux majeurs.

Afin de mieux appréhender les paramètres structuraux et électroniques qui permettent de contrôler la largeur du gap, Roncali a mis en évidence cinq facteurs déterminants[25,29](Figure 1.4) :

- le degré d'alternance des simples et doubles liaisons ($E^{\delta r}$)
- la planéité du système conjugué (E^{θ})
- l'énergie de résonance du cycle aromatique (E^{Res})
- les effets électroniques d'éventuels substituants (E^{Sub})
- les interactions interchaînes dans la phase solide (E^{Int})

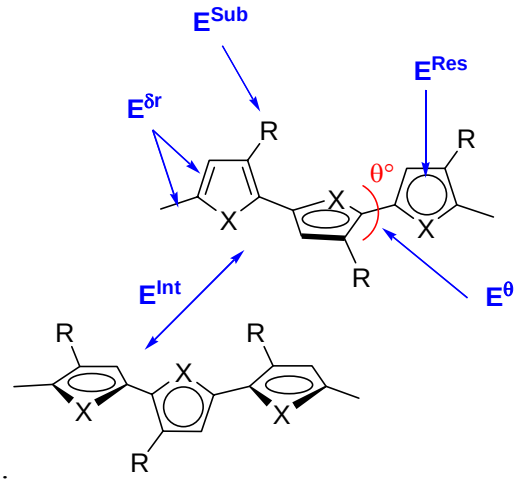


Figure 1.4 : Différentes contributions intervenant sur la largeur du gap dans les systèmes polyaromatiques[25]

Le gap s'exprime comme la combinaison linéaire des cinq termes : $Eg = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$. Si cette relation permet de mettre en évidence les différentes contributions

modifiant le gap d'un SCL, il est en revanche difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs. Cependant une vision globale des différents paramètres permet un contrôle assez précis des niveaux HOMO/LUMO.

4. Le polythiophène et ses dérivés

Le polythiophène et ses dérivés se sont progressivement imposés au sein des polymères conjugués grâce à une combinaison unique de propriétés : une bonne conductivité à l'état dopé, une bonne stabilité et les nombreuses possibilités de fonctionnalisation.[30]

Les polythiophènes sont obtenus par oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère ou par polycondensation chimique, le plus souvent à partir de dérivés bromés du thiophène

La méthode la plus facile à mettre en œuvre est l'oxydation chimique qui permet d'obtenir des polymères en grande quantité. L'oxydant le plus couramment utilisé est le chlorure ferrique.[31,32] Le polymère obtenu à l'état dopé est polydisperse et les systèmes conjugués de longueurs différentes devront être séparés, après réduction, par extraction solide-liquide à l'aide de différents solvants.

L'électropolymérisation des dérivés du thiophène présente certains avantages : rapidité, simplicité, absence de catalyseur, greffage direct du polymère sur l'électrode, contrôle de l'épaisseur du film par la charge déposée et possibilité de caractériser *in-situ* la croissance du film par des techniques électrochimiques ou spectroscopiques. Le polymère croît directement sur l'anode selon le mécanisme $(ECCE)_n$ décrit sur le schéma 1.1 pour le thiophène.

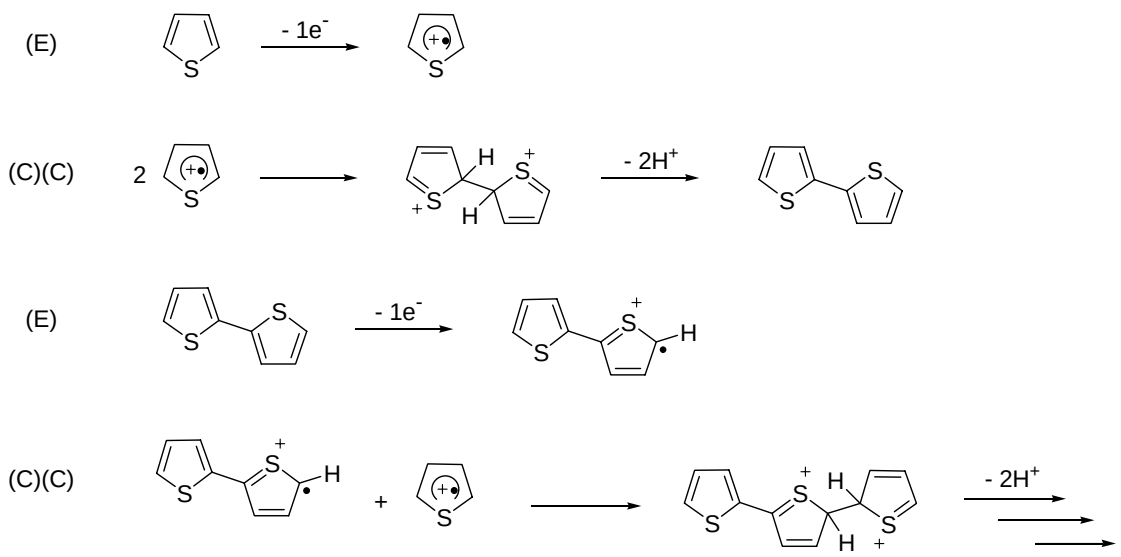


Schéma 1.1

Lors de la première étape électrochimique (E), le monomère est oxydé en radical cation par application à l'anode d'un potentiel au moins égal à celui de l'oxydation du monomère. La seconde étape (C) consiste en un couplage de deux radicaux pour former un dimère chargé +II qui évolue rapidement en dimère neutre (C) par perte de deux protons. Cette seconde étape chimique est favorisée par l'aromatisation du système. Le dimère ainsi formé est plus facilement oxydable et il génère immédiatement le radical cation qui va permettre la poursuite de la polymérisation par une succession d'étapes chimiques et électrochimiques.

Diverses réactions de polycondensation peuvent être mises en œuvre pour synthétiser des polythiophènes. Les plus utilisées mettent en œuvre des réactions de couplage catalytique entre un dérivé bromé et un organométallique tel qu'un organomagnésien (Kumada),[33,34] un organostannique (Stille) ou un organoboronique (Suzuki).[35] Pour les couplages de Suzuki ou de Stille une activation par les micro-ondes est de plus en plus utilisée et permet de diminuer considérablement les temps de réaction.[36-38] Contrairement aux méthodes par oxydation chimique, le polymère est obtenu à l'état neutre. Des extractions seront également nécessaires pour séparer les différentes fractions de polymère.

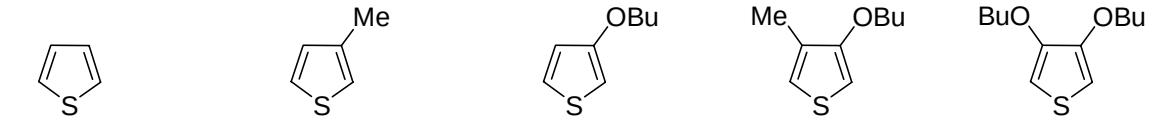
Le polythiophène possède un gap de 2,2 eV à l'état neutre, il est peu soluble et infusible. Afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques de nombreux types de substituants ont été greffés sur les positions β des cycles thiophènes. Comme indiqué

précédemment, la nature des substituants aura une grande importance sur le gap du polymère du fait des effets électroniques et/ou stériques qu'ils peuvent induire. Dans ce domaine les polyalcoxythiophènes apparaissent comme des systèmes particulièrement intéressants en raison des propriétés spécifiques des atomes d'oxygène qui présentent un caractère mésomère donneur et un caractère auto-structurant de la chaîne conjuguée.

B. Les Polyalcoxythiophènes

1. Effets électronique et structurant des atomes d'oxygène.

L'effet mésomère donneur des groupements alcoxy greffés en position β du thiophène est démontré par la comparaison des potentiels d'oxydation de dérivés du thiophène diversement substitués (schéma 1.2). L'introduction progressive de groupements alcoxy conduit à une diminution du potentiel d'oxydation qui correspond à une augmentation du niveau énergétique de la HOMO.



E_{ox} = 2,3 V E_{ox} = 2,1 V E_{ox} = 1,6 V E_{ox} = 1,5 V E_{ox} = 1,4 V

Schéma 1.2 : Potentiels d'oxydation de dérivés du thiophène exprimés par rapport à ECS [39]

L'évolution des propriétés électroniques des polymères correspondants ne suit pas systématiquement celle observée pour les monomères. Des gènes stériques entre les substituants peuvent engendrer une torsion entre les cycles thiophènes qui va contrebalancer les effets électroniques. Ainsi à l'inverse des monomères, le poly(3,4-dibutoxythiophène) présente un potentiel d'oxydation à 0,7 V plus élevé que celui du poly(3-butoxythiophène) à 0,34 V.[39] Szkurlat et al. ont comparé les potentiels d'oxydation de divers poly(3,4-alcoxythiophène) et ils ont montré que celui-ci était directement corrélé à la longueur de la chaîne alkyle des groupements alcoxy (Figure 1.5).[40] Le passage d'une chaîne octyle à une chaîne propyle puis méthyle est suivi d'une diminution du potentiel d'oxydation. Cette tendance est confirmée avec le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) qui présente le plus faible potentiel d'oxydation. Le pont éthylènedioxy en diminuant l'encombrement stérique, limite le désordre rotationnel et améliore considérablement les propriétés

électroniques du polymère. Contrairement aux autres dérivés 3,4-alcoxythiophènes, le PEDOT présente un important degré de conjugaison associé à des propriétés électroniques remarquables (vide infra).

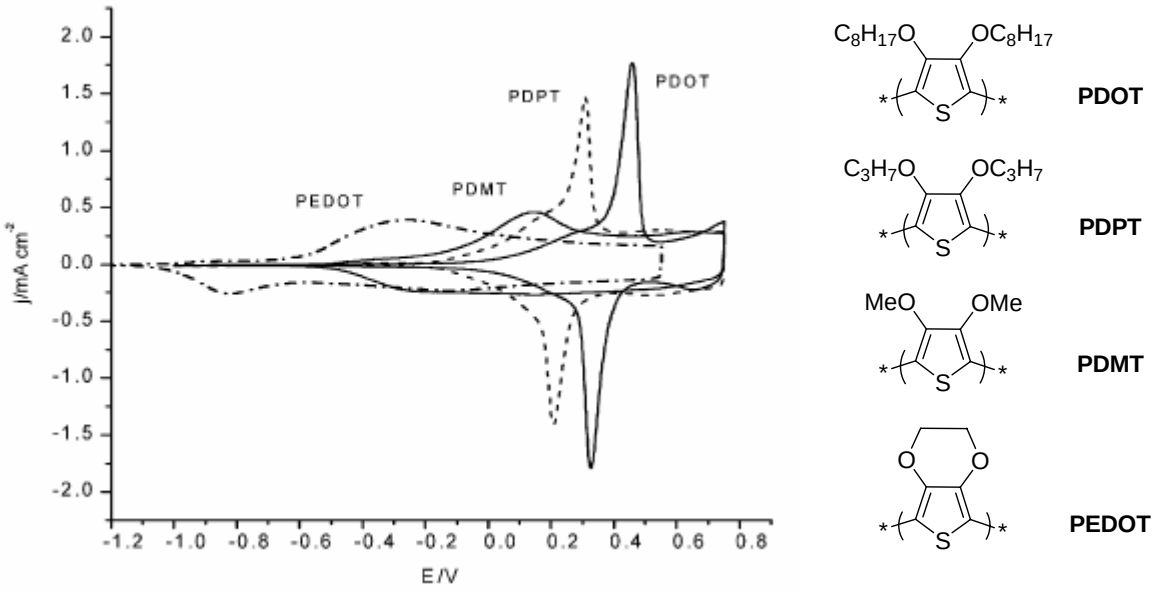


Figure 1.5 : Voltampérogrammes cycliques de films de 3,4-dialcoxythiophène – Milieu d'analyse $LiClO_4$ 0,1 M /ACN [40]

Par l'étude structurale d'oligomères en solution ou à l'état solide, le groupe d'Angers a démontré le rôle essentiel des atomes d'oxygène pour structurer la chaîne conjuguée.[41,42] La structure RX du bis-EDOT, représentée sur la Figure 1.6, montre que les deux cycles thiophènes sont parfaitement coplanaires et présentent une conformation anti. Les distances $d_{S\text{--}O}$ = 2,91 Å sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de soufre et d'oxygène (3,35 Å), indiquant l'existence d'interactions non liantes intramoléculaires S---O qui contribuent à stabiliser la conformation plane du dimère.[43] Le spectre d'absorption électronique du bis-EDOT en solution présente une structure fine vibronique caractéristique d'une rigidification du système, qui suggère que l'auto-rigidification observée à l'état solide persiste en solution.[44]

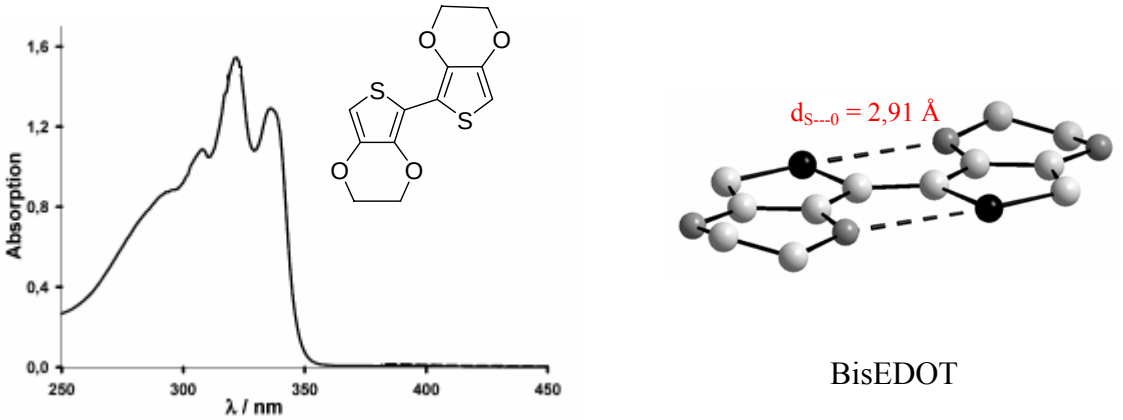


Figure 1.6 : Mise en évidence des interactions non liantes intramoléculaires S—O dans le cas du bisEDOT

La comparaison des spectres UV-vis du 3,3'-di(p-tolyloxy)bithiophène **A1** et du 4,4'-di(p-tolyloxy)bithiophène **A2** montre bien l'apparition d'une structure vibronique lorsque les interactions S---O sont possibles pour l'isomère **A1**.[45] Ces interactions sont confirmées par les distances courtes S---O de 2,89 Å observées sur la structure RX (Figure 1.7). Leclerc et al. avaient déjà signalé la structuration des spectres d'absorption électronique pour des 3,3'-dialcoxythiophènes mais sans parler d'interaction intramoléculaire.[46]

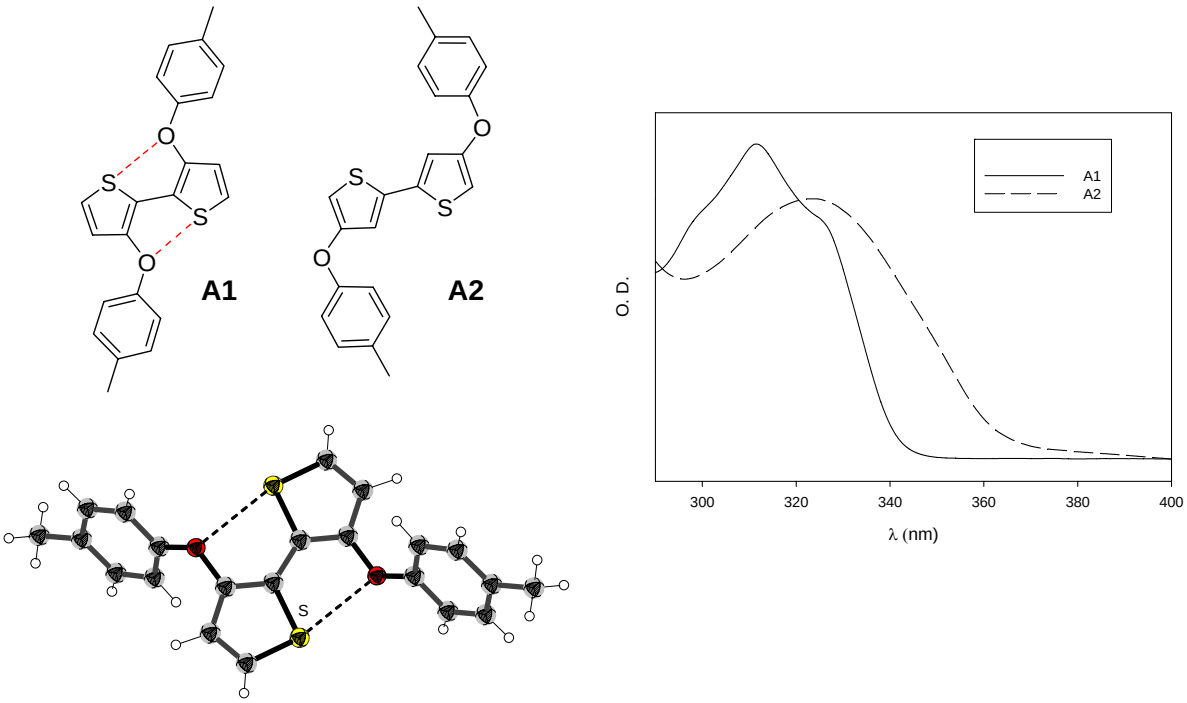


Figure 1.7 : A gauche structure RX du composé A1 – A droite Spectres UV-vis de A1 et de A2 en solution dans CH_2Cl_2[45]

Du point de vue théorique Raos et al. ont comparé la conformation optimisée de bithiophènes diversement substitués par des groupements méthyles, chlores, fluors et méthoxy.[47] Ils ont observé une stabilisation de la conformation plane avec le fluor et le méthoxy qu'ils attribuent à des interactions non liantes spécifiques (S---O ou S---F) entre un substituant riche en électrons et l'atome de soufre du cycle voisin, mais sans indiquer le type d'interaction, ni donner un ordre de grandeur sur la force des interactions.

La structuration d'oligothiophènes est particulièrement efficace lorsque des motifs EDOT sont insérés au centre de la chaîne conjuguée. La comparaison des propriétés électroniques des quaterthiophènes **4T**, **TEET** et **4E** montre que la multiplication des atomes d'oxygène provoque une diminution du potentiel d'oxydation du fait du renforcement du caractère donneur d'électrons et induit une exaltation de plus en plus importante de la structure fine vibronique liée à l'augmentation du nombre d'interactions S---O (Figure 1.8).[48,49] Des oligomères construits avec une alternance régulière thiophène-EDOT présentent également une structure fine qui n'est pas altérée par l'allongement de la chaîne conjuguée (Figure 1.9).[49]

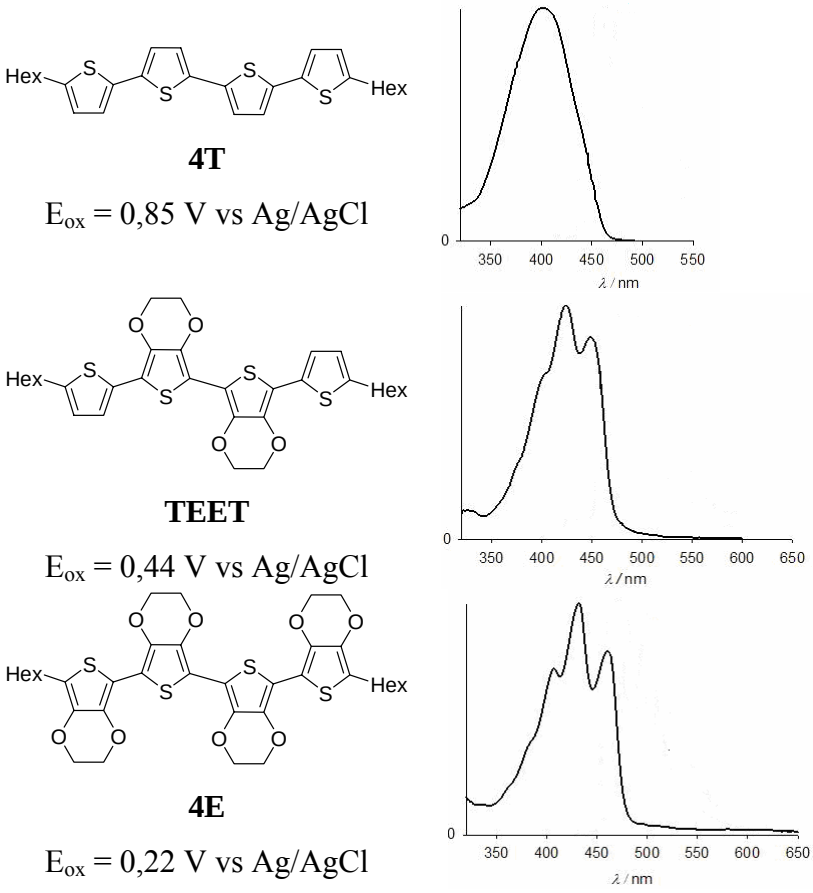


Figure 1.8 : Evolution des potentiels d'oxydation et des spectres optiques avec la multiplication des unités EDOT dans des tétrathiophènes

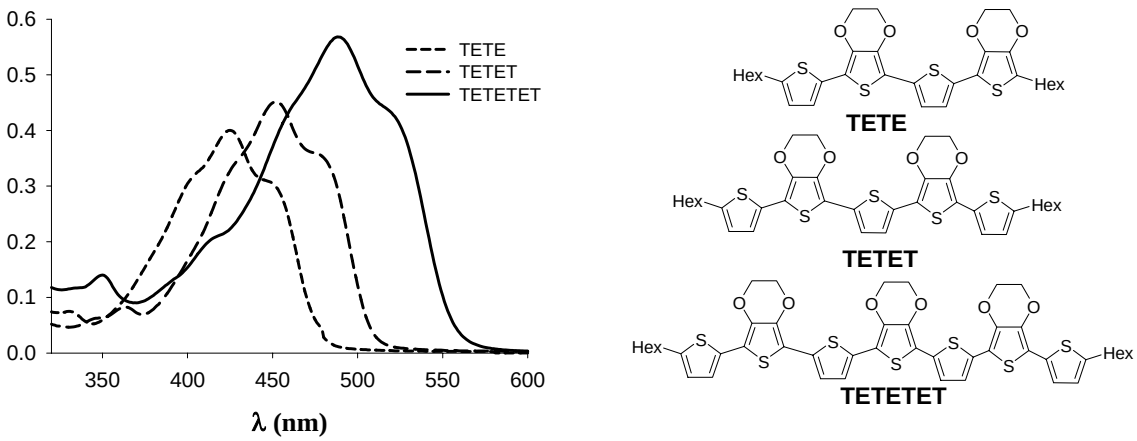


Figure 1.9 : Spectres d'absorption électronique d'oligomères mixtes alternés EDOT-Thiophène

Pour les polymères, les faibles potentiels d'oxydation du PEDOT (Eox = -0.1 V /ECS) et du poly(3,4-propylènedioxythiophène) (ProDOT, E_{ox} = 0,03 V ECS)[50] et la structure fine observée pour les spectres optiques des films de ProDOT démontrent l'efficacité des atomes d'oxygène pour agir sur les propriétés électroniques et la structuration des polymères[51] (Figure 1.10).

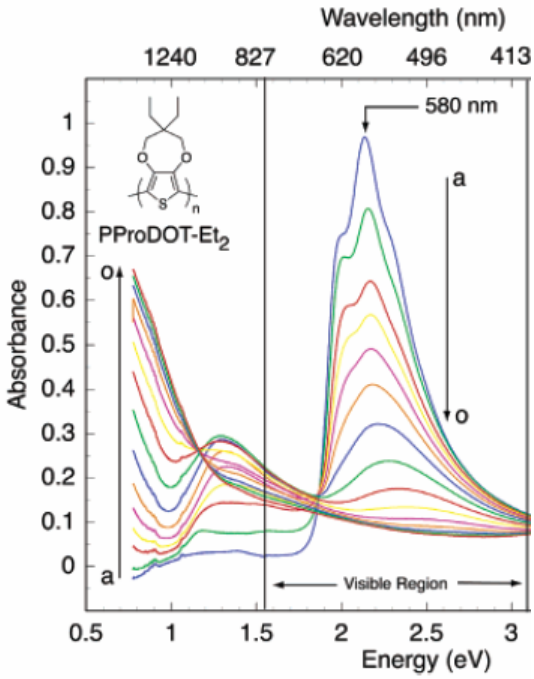


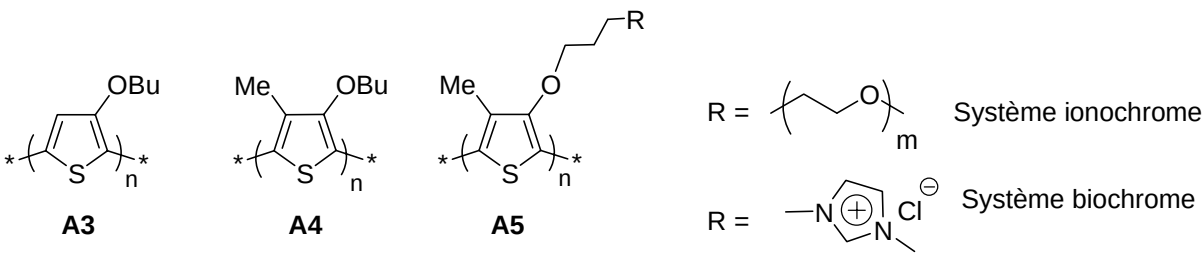
Figure 1.10 : Spectroélectrochimie de film de ProDOT

2. Polymères à base d'alcoxythiophènes

Les polymères conjugués dérivés des alcoxythiophènes représentent une bonne alternative pour le développement de polymères possédant un gap modéré, un bas potentiel d'oxydation et une bonne stabilité à l'état oxydé. Cependant la nature et le nombre des groupes alcoxy greffés sur des unités mono, bis ou ter-thiophènes vont fortement influencer les propriétés électroniques des polymères correspondants.

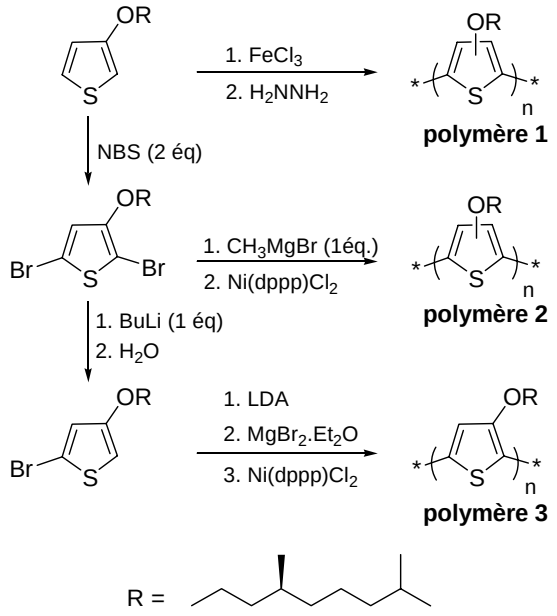
2.1. Poly-3-alcoxythiophènes

La polymérisation chimique de 3-alcoxythiophènes avec le chlorure ferrique conduit à des polymères à faible poids moléculaire qui possèdent une structure chimique relativement irrégulière. Leclerc et al. ont ainsi préparé le poly(3-butoxythiophène) **A3** et le poly(3-butoxy-4-méthylthiophène) **A4** qui présentent respectivement des maxima d'absorption (λ_{max}) de 530 nm et 545 nm à l'état solide.[39] En revanche, en solution un important décalage vers le bleu est observé pour **A4** (λ_{max} = 400 nm) tandis que pour **A3** (λ_{max} = 520 nm) le décalage est plus faible. Cet effet traduit un désordre rotationnel plus accentué en solution pour **A4** dû à la présence des groupements méthyles. En solution, un effet thermochrome important est observé pour **A4** avec un décalage vers le rouge et une structuration du spectre lorsque la solution est refroidie. Utilisant les variations importantes des propriétés optiques en absorption ou en émission, résultant des changements conformationnels dans des poly(3-alcoxy-4-méthylthiophène) fonctionnalisés **A5** et provoquées par des stimuli chimiques extérieurs, Leclerc et al. ont développé toute une série de capteurs chimiques et biochimiques.[52, 53, 54]

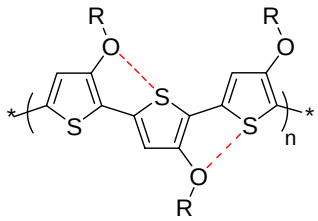


A3 **A4** **A5**

Récemment, des poly(3-alcoxythiophènes) régioréguliers ont été préparés par couplage de Kumada selon la méthode de GRIM (Métathèse de Grignard), à partir de 2,5-dibromo-3-alcoxythiophènes ou selon la méthode de McCullough à partir de 5-bromo-3-alcoxythiophènes[55,56,57]. Koeckelberghs et al. comparent les propriétés électroniques des polymères obtenus par ces deux méthodes de couplage et par une polymérisation au chlorure ferrique (Figure 1.11).[55] Ils montrent que l'absorption des trois polymères en solution et les potentiels d'oxydation peuvent être corrélés au degré de régularité des polymères évalués à partir des spectres RMN ^{1}H. Le polymère 1, obtenu par oxydation avec $FeCl_3$, est le plus irrégulier et il présente le plus bas maximum d'absorption λ_{max} et le plus fort potentiel d'oxydation. Le polymère 3, pour lequel un taux de régiorégularité maximum est indiqué, possède le plus haut λ_{max} et le plus bas potentiel d'oxydation. D'autre part, le spectre UV du polymère 3 présente une structure fine qui n'est pas observée pour les deux autres polymères, indiquant une structuration plus efficace de la chaîne conjuguée pour les polymères réguliers.



polymère	λ_{max}, neutre Solution (nm)	E_{ox} V vs Ag/Ag^+
1	542	0,82
2	590	0,62
3	602	0,49



Structuration d'un polymère régiorégulier

Figure 1.11 : Potentiels d'oxydation et maxima d'absorption des polymères selon la méthode de polymérisation[55]

L'électropolymérisation des 3-alcoxythiophènes est difficile et nécessite des concentrations importantes en monomère pour conduire à des polymères faiblement conjugués ou à des oligomères solubles.[58] Les poly(3-alcoxythiophènes) peuvent également être obtenus par électropolymérisation de dialcoxybithiophènes. Le rôle essentiel de la position des substituants sur le processus de polymérisation a été démontré : la polymérisation

des 3,3'-dialcoxybithiophène **A6** ne permet pas une croissance régulière du polymère du fait d'une localisation de la densité électronique sur les positions internes du bithiophène, qui ne favorise pas les réactions de couplage.[45,59] A l'inverse les 4,4'-dialcoxy-thiophènes **A7** présentent une croissance régulière des polymères qui atteignent un haut degré de polymérisation (Schéma 1.3). Les polymères obtenus possèdent des bas potentiels d'oxydation. On peut citer l'exemple du poly(4,4'-diméthoxy-2,2'-bithiophène) décrit par Heinze et al. qui s'oxyde à 0,20 V vs Ag/AgCl. Il possède un gap modéré de 1,60 eV et une bonne stabilité à l'état oxydé.[60] Ce polymère, transparent à l'état oxydé, a été utilisé comme modificateur de surfaces dans des OLEDs.[61]

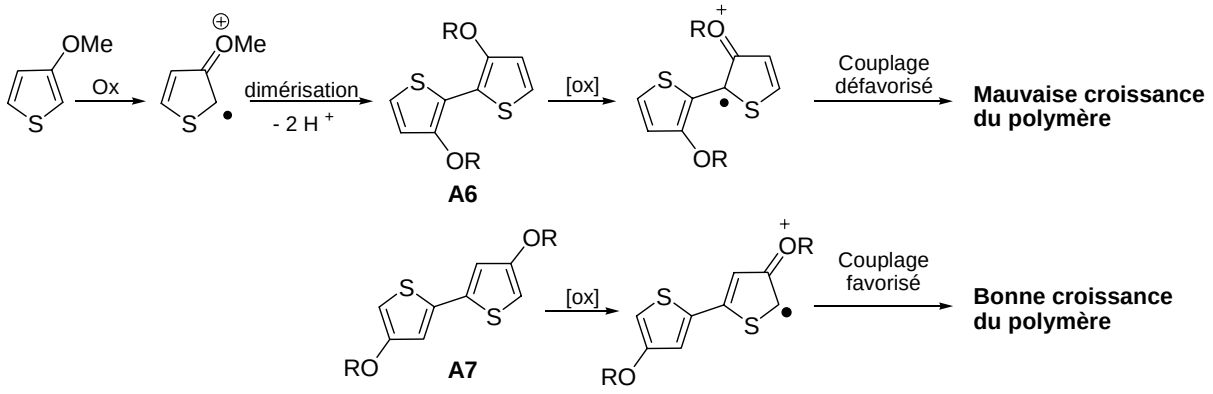


Schéma 1.3

La synthèse sélective de 4,4'-dialcoxybithiophènes étant difficile, une méthode efficace pour s'affranchir des problèmes d'isomérie consiste à remplacer le bithiophène par un motif thiéno[3,2-b]thiophène. Turbiez et al. ont montré que le poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène) possédait un potentiel d'oxydation de 0,20 V vs Ag/AgCl et un gap de 1.75 eV.[62] Il est bleu à l'état neutre et semi-transparent à l'état oxydé. La structure RX du dimère (Figure 1.12) montre l'existence de liaisons S---O intramoléculaires, ce qui illustre à nouveau l'effet structurant de l'oxygène.

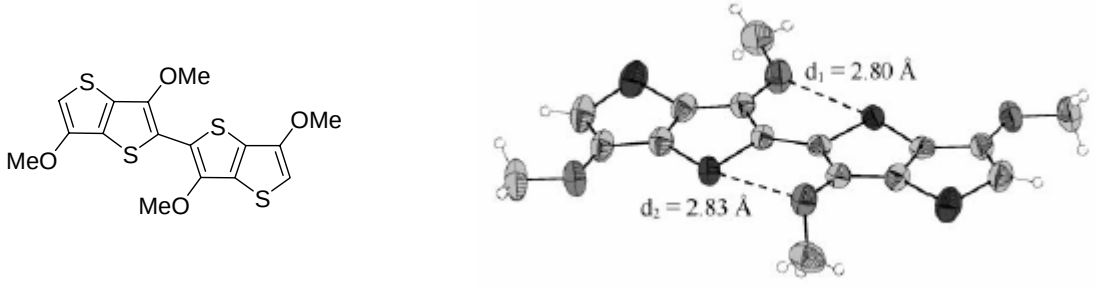


Figure 1.12 : Structure RX du dimère du 3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène[62]

La grande réactivité d'oligomères courts substitués sur les positions β externes par des groupements alcoxy a été exploitée pour électropolymériser les terthiophènes **A8** et **A9** (Schéma 1.4). Pour les polymères issus de **A8**, l'allongement de la chaîne alkyle centrale conduit, à l'état solide, à une augmentation du maximum d'absorption et à une diminution du potentiel d'oxydation, due à une meilleure organisation du polymère à l'état solide induite par des interactions intermoléculaires entre les chaînes alkyles.[63] Pour le composé **A9**, la conductivité du polymère est augmentée lors de la réticulation des chaînes conjuguées via le couplage des thiophènes greffés sur le noyau central.[64]

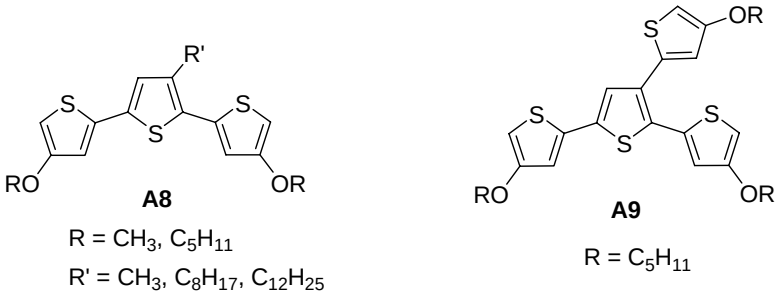


Schéma 1.4

2.2. Polydialcoxythiophènes : le PEDOT et ses dérivés.

a. Présentation du PEDOT

L'utilisation de 3,4-alcoxythiophènes symétriques constitue une solution simple pour supprimer les problèmes de régiorégularité dans les polymères correspondants. Cependant, comme nous l'avons précédemment indiqué, les gênes stériques entre les substituants doivent être limitées afin de bénéficier du caractère structurant des atomes d'oxygènes. En répondant à ce critère, le PEDOT, du fait de ses propriétés électroniques remarquables, a acquis une position prédominante parmi les polymères conducteurs. Le PEDOT présente une combinaison unique de propriétés : un gap modéré (1.65 eV), un bas potentiel d'oxydation (-0.1 V vs ECS) associés à une grande stabilité et une bonne transparence à l'état oxydé.[65] Grâce à ces propriétés, le PEDOT est utilisé dans des OLEDs,[66,67] dans des cellules solaires[17] ou pour diverses applications telles que les films anti-statiques[68] et les électrodes des supercondensateurs.[69] Le PEDOT est obtenu essentiellement par oxydation chimique ou électrochimique de l'EDOT. Afin d'augmenter la solubilité du PEDOT sous sa forme conductrice, il a été associé au poly(styrène acide sulfonique) PSS, un polymère soluble dans l'eau, utilisé comme contre anion lors du processus de polymérisation.

L'EDOT est polymérisé avec le PSS en solution aqueuse en présence d'un agent oxydant ($Na_2S_2O_8$) pour conduire au polymère PEDOT/PSS (Schéma 1.5). Cette association permet de préparer un polymère soluble dans l'eau, filmogène, ayant une bonne conductivité (10 $S.cm^{-1}$), une grande transmissivité de la lumière à l'état oxydé et une excellente stabilité, puisque après plus de 1000 heures de cuisson à l'air et à 100°C, la perte de conductivité des films de PEDOT/PSS est très faible.[65,70] Ce nouveau système, développé par BAYER et commercialisé sous le nom de BAYTRON P, est le premier polymère conducteur organique fabriqué à la tonne à posséder de réelles applications industrielles. Il a été initialement utilisé pour préparer des films protecteurs antistatiques pour des pellicules photographiques AGFA.[12, 71]

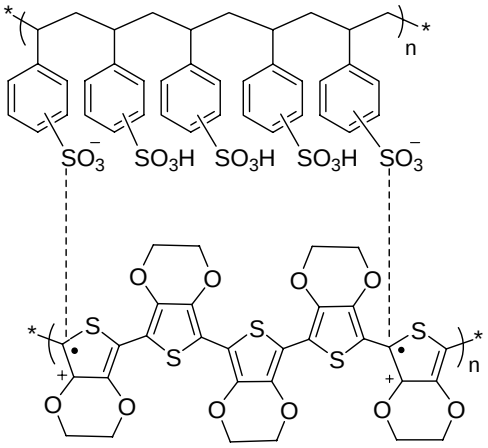


Schéma 1.5 : PEDOT/PSS (BAYTRON P)

L'EDOT est commercialisé sous le nom de BAYTRON M par la société BAYER. Il est synthétisé selon la méthode proposée par Jonas et al. en 1994 (Schéma 1.6).[72] Une réaction de condensation entre le malonate d'éthyle et l'ester de l'acide thiodiglycolique en présence de méthanolate de sodium conduit, après traitement acide, au 3,4-dihydroxythiophène-2,5-dicarboxylate d'éthyle **A10**. Une double réaction de Williamson entre le dialcoolate de **A10** et le 1,2-dichloroéthane permet d'isoler le 3,4-étylènedioxythiophène-2,5-dicarboxylate d'éthyle **A11**.[73] L'EDOT est obtenu après saponification de **A11** puis décarboxylation du diacide en présence d'un sel de cuivre.

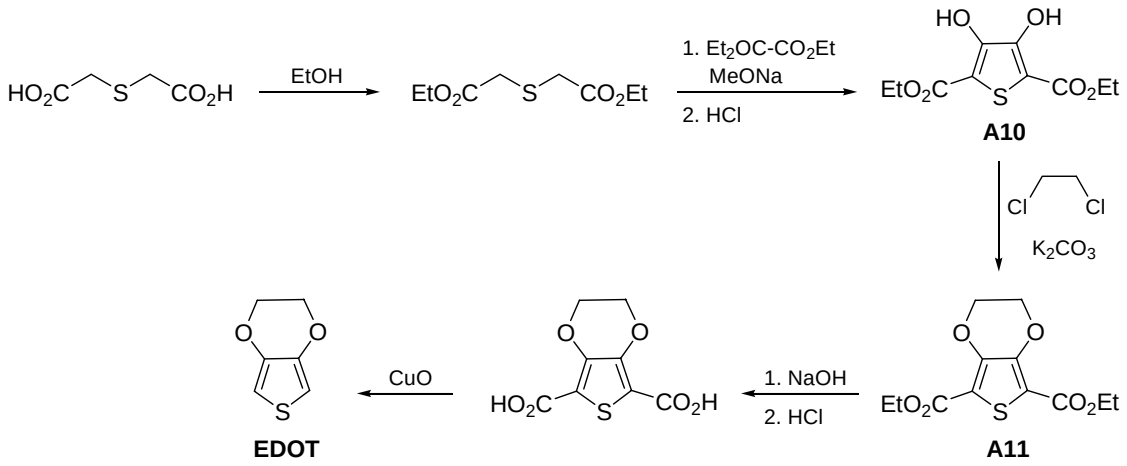


Schéma 1.6 : synthèse de l'EDOT

b. Polythiophènes fonctionnalisés à base d'EDOT

En raison de leurs applications potentielles pour les capteurs et biocapteurs ou en électrocatalyse, les recherches autour des électrodes modifiées représentent un secteur d'activité majeur. Ces dernières années, les travaux dans ce domaine se sont fortement orientés vers la synthèse de monomères intégrant le motif EDOT, qui facilite les processus d'électropolymérisation.[41] Sans nous attarder sur les nombreux exemples qui ont été publiés, nous pouvons indiquer les stratégies de synthèse les plus usuellement utilisées.

Une première méthode consiste à greffer un thiophène fonctionnalisé à un motif EDOT pour former un dimère **A12**. Ce dernier s'oxyde à un potentiel inférieur à celui de l'EDOT et permet ainsi des conditions d'électropolymérisation douces souvent compatibles avec les groupes fonctionnels.[74,75] De plus, des concentrations en monomère de l'ordre de 10^{-3} M au lieu de 10^{-2} M pour des bithiophènes sont souvent suffisantes pour avoir une bonne croissance du polymère. Parmi les nombreux polymères qui ont été développés, on peut citer la méthode utilisant le dimère **A13** portant un groupement 2-cyano-éthylsulfanyle qui est utilisé comme groupement protecteur des thiolates.[76] Le thiolate obtenu dans des conditions douces par action d'un équivalent d'hydroxyde de césium, réagit aisément avec les dérivés halogénés avec de bons rendements. Les composés **A14**[77] et **A15**[78] porteurs de groupements fullerènes ou bipiridines ont été obtenus par cette méthode.

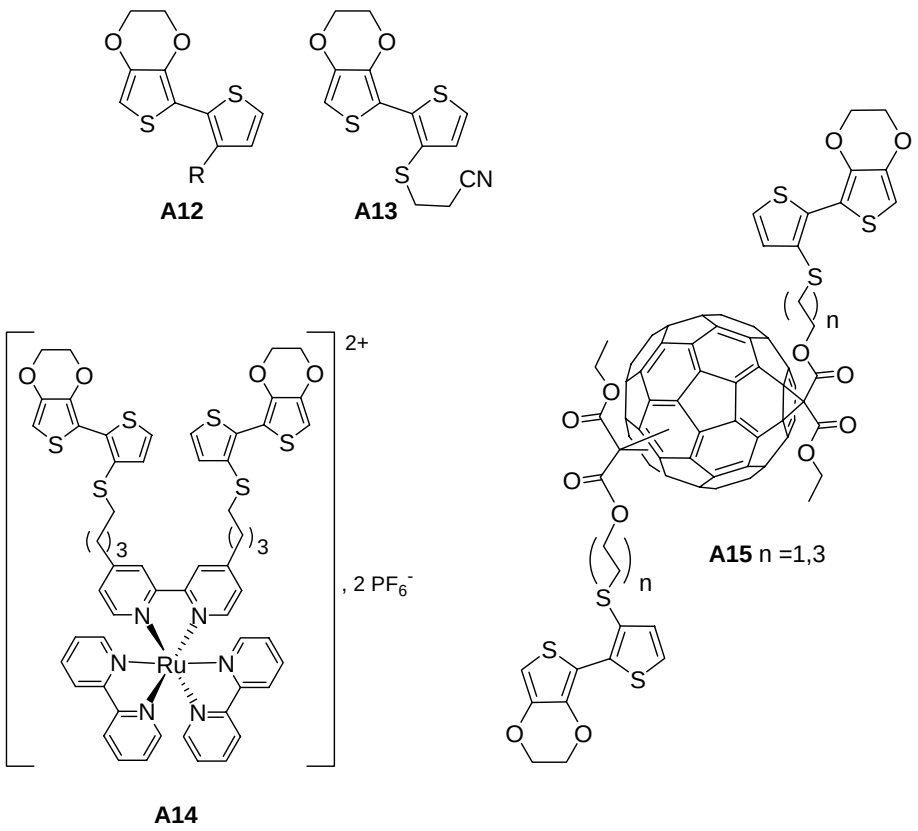


Schéma 1.7

Dans une autre approche très largement développée, le groupement fonctionnel est greffé sur le pont éthylènedioxy **A16** ou sur le carbone central d'un pont propylènedioxy **A17**. Une voie classique de synthèse de ces monomères utilise les synthons hydroxyméthyl-EDOT **A18**[79] ou hydroxyméthyl ProDOT **A19**[80] sur lesquels divers groupes peuvent être greffés par réaction de Williamson à partir d'un dérivé halogéné comme pour les exemples **A20**[81], **A21**[82] et **A22**.[83] Une variante consiste à utiliser les dérivés halogénés de l'EDOT **A23** ou du ProDOT **A24**. Les monomères **A25**[84, 85] et **A26**[86] ont été obtenus suivant cette méthode.

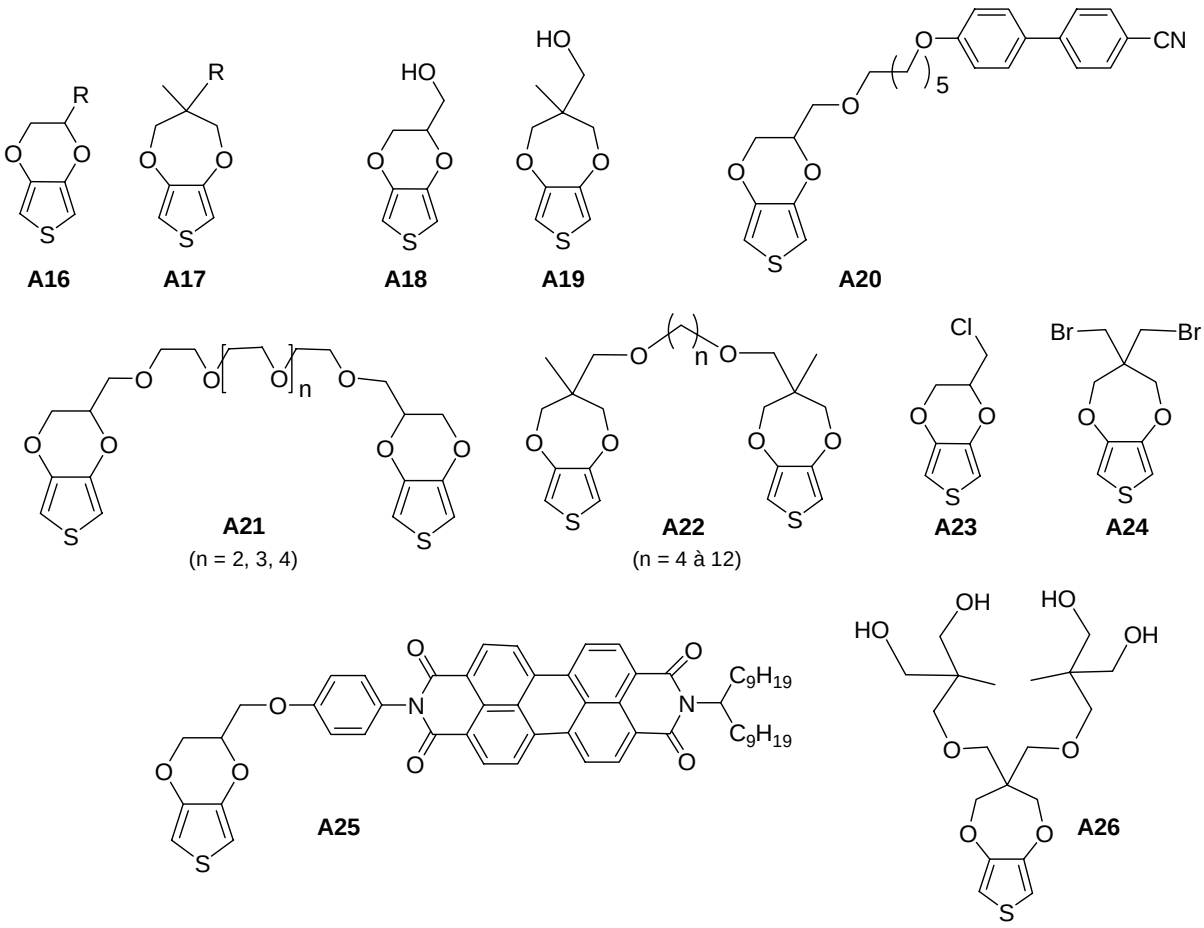


Schéma 1.8

Toujours à partir du composé **A10**, des réactions de Mitsunobu avec des diols en présence de trialkylphosphine permettent l'obtention de dérivés de l'EDOT **A27** ou du ProDOT **A28** en assez grande quantité (Schéma 1.9).[87, 88]

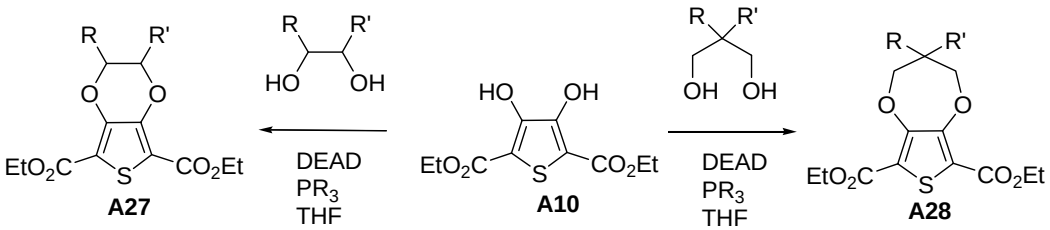


Schéma 1.9

Une autre voie de synthèse de plus en plus utilisée est basée sur une réaction de transétherification à partir du 3,4-diméthoxythiophène et d'alcools ou diols sous catalyse acide.[89] Des composés chiraux de l'EDOT **A29**[90] et du ProDOT **A30**[91] ont ainsi été développés

et il est montré que la stéréochimie du monomère influence les propriétés électroniques du polymère correspondant (Schéma 1.10).

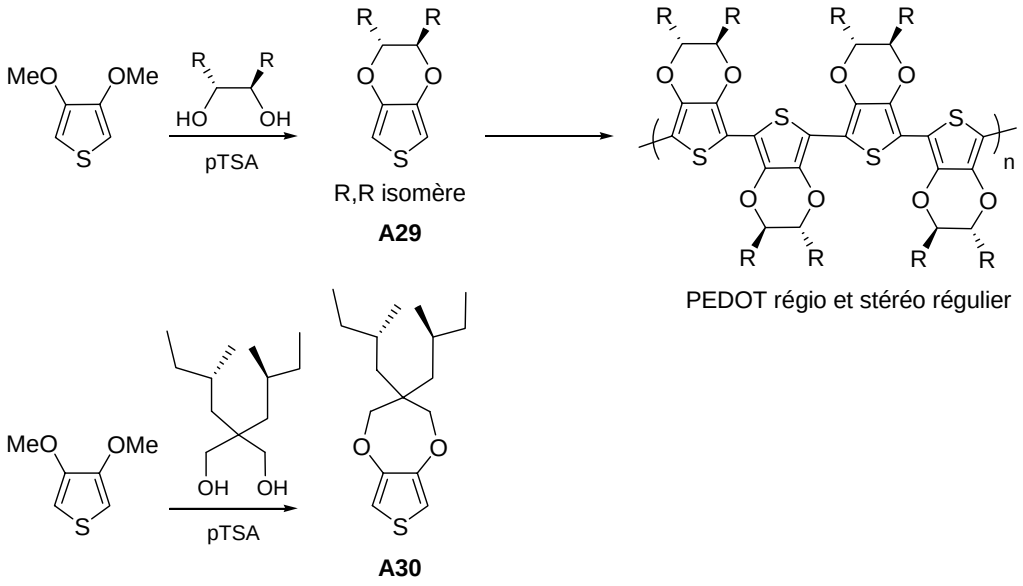


Schéma 1.10

Enfin, récemment des analogues de l'EDOT portant un groupe 1,2-phényl (**PhEDOT**)[92,93,94] ou éthène (**VDOT**)[95] à la place du pont éthylènedioxy ont été décrits (schéma 1.11).

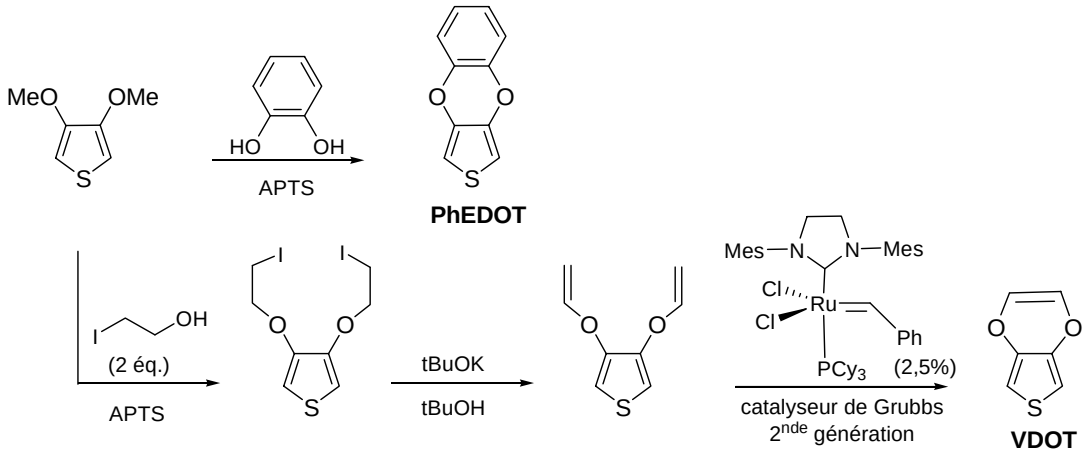


Schéma 1.11

3. Composés donneur/accepteur d'électrons à base d'alcoxythiophènes

3.1. Le système donneur/accepteur

Le concept de donneur/accepteur pour le contrôle du gap des polymères conducteurs a été proposé en 1993 par Havinga et al..[96] L'idée principale était qu'une alternance régulière donneur/accepteur le long d'une chaîne conjuguée entraîne un rapprochement de la HOMO (bande de conduction) et de la LUMO (bande de valence) qui conduit à un polymère à faible gap.[24] La diminution du gap doit être d'autant plus efficace que la différence entre les caractères donneur et accepteur des groupements est marquée.

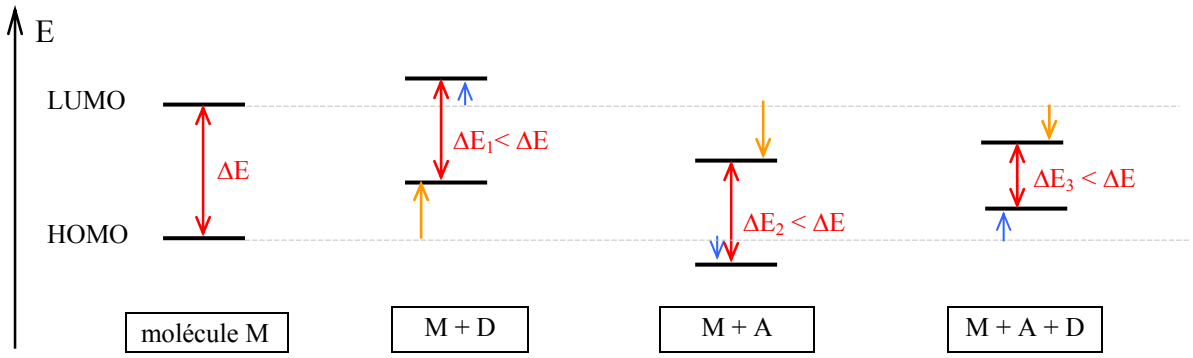
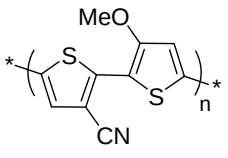


Figure 1.13 : Effets sur les niveaux énergétiques de l'introduction d'un donneur et/ou d'un accepteur d'électrons

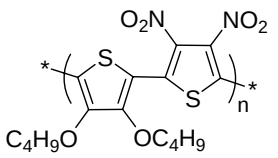
Les groupements donneurs les plus couramment utilisés sont les groupements alkyles et alcoxy comme dans l'EDOT par exemple. Les groupements accepteurs les plus fréquemment rencontrés sont les groupements nitriles, nitro et pyrazines.

3.2. Exemples de composés donneur/accepteur à base d'alcoxythiophènes

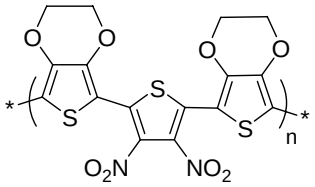
Le bithiophène **A31** synthétisé par Demanze et al. en 1995 est un des premiers à avoir été décrit. Le polymère obtenu par électropolymérisation[97] présente un potentiel d'oxydation inférieur au poly(bithiophène) non substitué, le λ_{max} du polymère est mesuré à l'état neutre à 435 nm. Les auteurs ne mentionnent pas la valeur du gap, on peut néanmoins l'estimer à partir de la vue du spectre d'absorption du film à 2,07 eV.



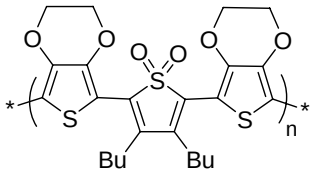
poly(A31)



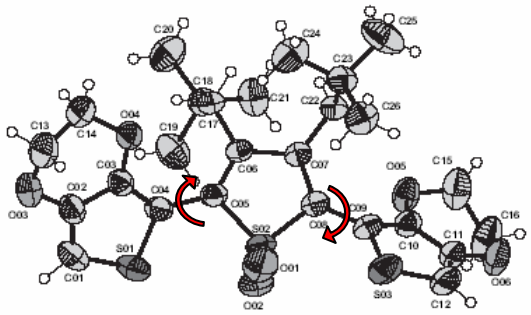
poly(A32)



poly(A33)



poly(A34)



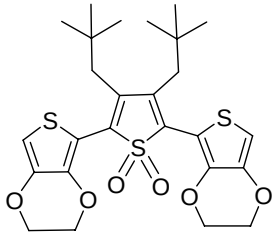
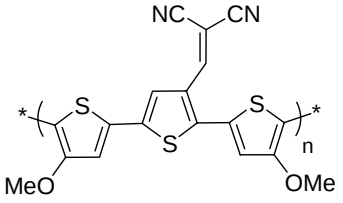


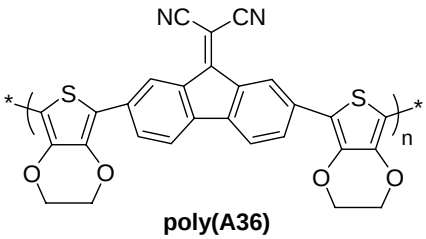
Figure 1.14 : Vue ORTEP du monomère A34

Zhang et al. reportent la synthèse et l'étude optique du **poly(A32)** préparé par voie chimique[98]. Le polymère possède un λ_{max} en solution de 466 nm et de 506 nm pour le film. Les groupements nitro relativement encombrants et peu éloignés du système conjugué sont à l'origine d'une torsion entre les thiophènes consécutifs. Cette mauvaise planéité a pour effet de diminuer la conjugaison et par conséquent d'atténuer les effets électroniques des substituants. La conclusion de l'auteur suggère d'ailleurs que le choix judicieux des groupements peut permettre d'obtenir des polymères à faible gap en compensant l'effet de la torsion. La gène stérique résultant du choix de l'accepteur limite souvent la diminution du gap. Ainsi des gaps modérés sont obtenus pour **poly(A33)**[99] et **poly(A34)**,[100] qui associent aux unités EDOT externes des groupements accepteurs assez encombrants comme une unité 3,4-dinitrothiophène ou des unités S-S-dioxydethiophène substituées. La torsion importante du **poly(A34)** a été clairement démontrée par la structure RX du trimère pour lequel des angles de torsion de 66° et 49° sont mesurés (figure 1.14).[101] Une plus grande efficacité est observée avec l'introduction de groupements dicyanométhylène moins encombrants. Ainsi les trimères

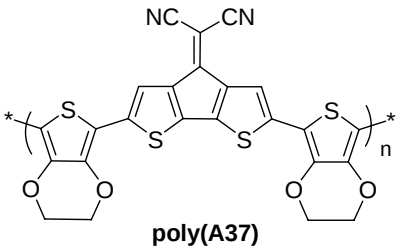
A35,[102] **A36**[103] et **A37**[22] conduisent à des polymères dont le gap est respectivement de 1,3 eV, 0,38 eV (gap électrochimique) et 0,95 eV. Pour **poly(A37)** une grande planéité de la chaîne conjuguée est attendue en raison de la rigidité intrinsèque du motif cyclopentadithiophène associée à l'auto-rigidification par des interactions non liantes S---O.



poly(A35)

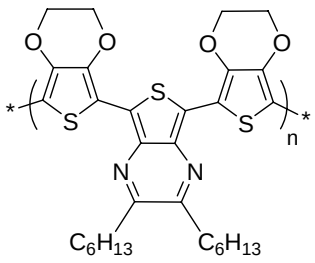


poly(A36)

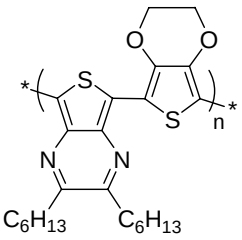


poly(A37)

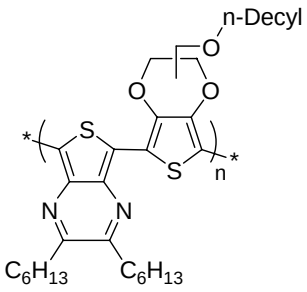
Le trimère **A38** qui associe des motifs thiénopyrazine à l'EDOT va également conduire à des systèmes conjugués rigidifiés du fait de l'action combinée d'interactions intramoléculaires S---O et S---N comme démontré par la structure RX du trimère **A38** (Figure 1.15).[104] En plus de son caractère accepteur, le groupement thiénopyrazine agit également en donnant un caractère proquinoïde à la structure conjuguée qui contribue à diminuer le gap. Les polymères correspondants possèdent un gap modéré de 1,1 eV. A partir des mêmes motifs EDOT et thiénopyrazine mais partant du dimère **A39**, le groupe d'Angers a obtenu des polymères présentants de très petits gaps de 0,36 eV.[105] Une substitution effectuée sur le pont éthylènedioxy perturbe l'organisation des polymères à l'état solide et le gap des polymères issus de **A40** remonte à 0,8 eV.[106]



poly(A38)



poly(A39)



poly(A40)

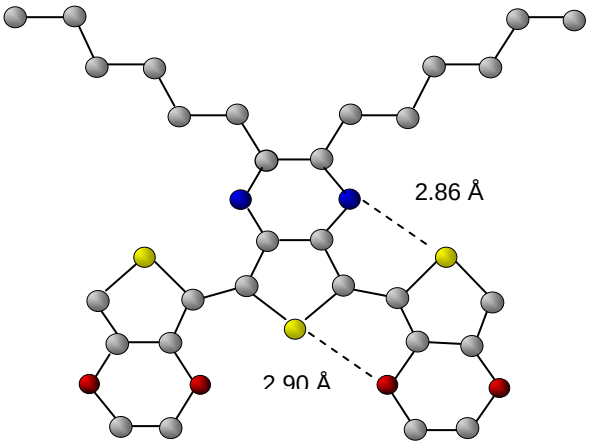
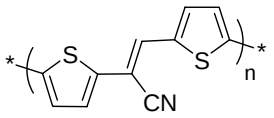


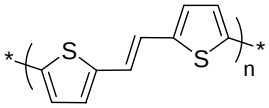
Figure 1.15 : Structure RX du trimère A38[41]

L'association de deux unités EDOT en positions terminales avec l'accepteur au centre est souvent utilisée car elle permet une bonne croissance des polymères par oxydation chimique ou électrochimique. Cependant les polymères correspondants vont présenter une alternance $(\text{-D-D-A})_n$- puisque le couplage s'effectue entre deux unités EDOT. Par contre l'oxydation des dimères conduit à des structures alternées –(D-A)_n- . La comparaison des gaps pour les polymères **poly(A38)** (1,1 eV) et **poly(A39)** (0,36 eV) montre clairement, l'importance d'une alternance stricte D-A pour réduire le gap du système conjugué.[29]

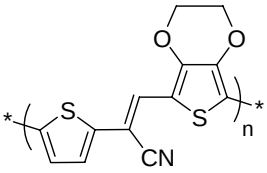
Enfin on peut également citer les systèmes basés sur des motifs thiénylènevinylènes substitués avec un groupement nitrile sur la liaison éthylénique. L'insertion d'une double liaison entre les cycles thiophènes diminue le caractère aromatique global du système conjugué et augmente sa rigidité, permettant ainsi de réduire le gap.[107] Le caractère accepteur du groupement nitrile amplifie la réduction du gap.[108] Ainsi, le polymère **poly(A41)** présente un gap de 0,6 eV tandis que celui du poly(dithiénylènevinilène) **poly(A42)** est de 1,8 eV.[109] Récemment Reynolds et al. ont repris ce type de structure en remplaçant un ou deux thiophènes par de l'EDOT.[110,111] Les gaps obtenus pour les deux polymères sont très proches (1,1 eV pour **poly(A43)** et 1,2 eV pour **poly(A44)**) et sont inférieurs à celui de **poly(A45)** (1,4 eV) sans groupement nitrile.[112]



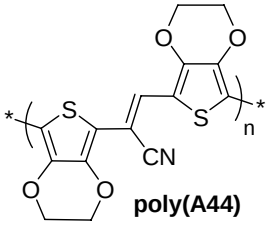
poly(A41)



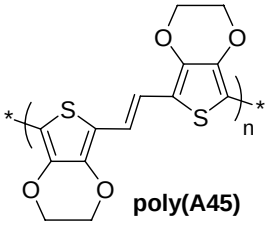
poly(A42)



poly(A43)



poly(A44)



poly(A45)

Références

[1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098.

[2] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2591.

[3] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2580.

[4] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2574.

[5] G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. LillJa, *Polymer*, 1979, **20**, 1441.

[6] A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **111**, 111.

[7] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 635.

[8] A. Diaz, *Chem. Script.*, 1981, **17**, 145.

[9] G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 173.

[10] B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2461.

[11] A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4401.

[12] F. Jonas and J. T. Morrison, *Synth. Met.*, 1997, **85**, 1397.

[13] H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 359.

[14] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 99.

[15] A. R. Murphy and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1066.

[16] U. Mitschke and P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1471.

[17] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 15.

[18] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4533.

[19] S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1324.

[20] A. Cravino, *Polymer Intern.*, 2007, **56**, 943.

[21] R. E. Peierls, 'Quantum Theory of Solids', 1955.

[22] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, and A. Zanelli, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3667.

[23] M. Kertesz, C. H. Choi, and S. J. Yang, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3448.

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

[25] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173.

[26] J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 3808.

[27] J. L. Bredas, B. Thémans, J. M. André, R. R. Chance, and R. Silbey, *Synth. Met.*, 1984, **9**, 265.

[28] J. A. E. H. Van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. Van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, and J.-L. Bredas, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 1509.

[29] J. Roncali, *Macromol. Rapid Comm*, 2007, **28**, 1761.

[30] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711.

[31] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1986, **1**, 635.

[32] T. Yamamoto and M. Abla, *Synth. Met.*, 1999, **100**, 237.

[33] T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, 1983, **56**, 1497.

[34] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, and K. Kubota, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1214.

[35] F. Babudri, G. M. Farinola, and F. Naso, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 11.

[36] M. Melucci, G. Barbarella, M. Zambianchi, P. Di Pietro, and A. Bongini, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 4821.

[37] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Fuldner, E. Preis, T. Farrell, and U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 352.

[38] S. Tierney, M. Heeney, and L. McCulloch, *Synth. Met.*, 2005, **148**, 195.

[39] G. Daoust and M. Leclerc, *Macromolecules*, 1991, **24**, 455.

[40] A. Szkurlat, B. Palys, J. Mieczkowski, and M. Skompska, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 3665.

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

[42] P. Blanchard, P. Leriche, P. Frère, and J. Roncali, *Handbook of Conducting Polymers (3rd Edition)*, 2007, **1**, 13/1.

[43] J. M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, and J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 1507.

[44] M. Turbiez, P. Frère, M. Allain, N. Gallego Planas, and J. Roncali, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6806.

[45] P. Leriche, P. Frère, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3473.

[46] N. Di Cesare, M. Belletete, F. Raymond, M. Leclerc, and G. Durocher, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 776.

[47] G. Raos, A. Famulari, S. V. Meille, M. C. Gallazzi, and G. Allegra, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 691.

[48] M. Turbiez, P. Frère, and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5357.

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

[50] L. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 855.

[51] C. L. Gaupp, D. M. Welsh, and J. R. Reynolds, *Macromol. Rapid Comm.*, 2002, **23**, 885.

[52] M. Leclerc, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1491.

[53] H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Boudreau, and M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1548.

[54] H. A. Ho, M. Bera Aberem, and M. Leclerc, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1718.

[55] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Persoons, and T. Verbiest, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5554.

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

[57] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, K. V. Van Dooersselaere, E. Robijns, A. Persoons, and T. Verbiest, *Macromol. Rapid Comm.*, 2006, **27**, 1920.

[58] A. C. Chang, R. L. Blankespoor, and L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **236**, 239.

[59] P. Tschuncky and J. Heinze, *Synth. Met.*, 1993, **55**, 1603.

[60] M. Dietrich and J. Heinze, *Synth. Met.*, 1991, **41**, 503.

[61] M. Gross, D. C. Muller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Brauchle, and K. Merrholz, *Nature*, 2000, **405**, 661.

[62] M. Turbiez, P. Frère, P. Leriche, N. Mercier, and J. Roncali, *Chem. Comm.*, 2005, 1161.

[63] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M. C. Gallazzi, L. Albertin, A. M. Fichera, A. Geri, and E. M. Girotto, *Synth. Met.*, 2001, **125**, 307.

[64] G. Zotti, R. Samalso, M. C. Gallazzi, and R. A. Marin, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 791.

[65] L. B. Groenendaal, J. Friedrich, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 481.

[66] L. S. Roman, M. R. Andersson, T. Yohannes, and O. Inganaes, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 1164.

[67] H. W. Heuer, R. Wehrmann, and S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 89.

[68] G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 116.

[69] S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2077.

[70] F. Jonas and W. Krafft, *BAYER Patent*, 1991, **EP0440957**.

[71] W. Krafft, F. Jonas, B. Muys, and D. Quintens, *AGFA GEVAERT Patent*, 1993, **EP0564911**.

[72] F. Jonas and G. Heywang, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1345.

[73] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, and M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 2437.

[74] L. Huchet, S. Akoudad, and J. Roncali, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 541.

[75] T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, and O. Inganas, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1316.

[76] P. Blanchard, B. Jousselme, P. Frère, and J. Roncali, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3961.

[77] B. Jousselme, P. Blanchard, M. Ocafrain, M. Allain, E. Levillain, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 421.

[78] B. Jousselme, P. Blanchard, E. Levillain, R. de Bettignies, and J. Roncali, *Macromolecules*, 2003, **36**, 3020.

[79] S. Akoudad and J. Roncali, *Electrochem. Comm.*, 2000, **2**, 72.

[80] A. Kros, R. J. M. Nolte, and N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Polym. Sci. A*, 2002, **40**, 738.

[81] H. M. S. Kumar, B. V. S. Reddy, P. K. Mohanty, and J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 3619.

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

[83] R. M. Walczak, J. S. Cowart, and J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 254.

[84] J. L. Segura, R. Gomez, E. Reinold, and P. Baeuerle, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2345.

[85] J. L. Segura, R. Gomez, R. Blanco, E. Reinold, and P. Baeuerle, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2834.

[86] B. D. Reeves, E. Unur, N. Ananthakrishnan, and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, 2007, **40**, 5344.

[87] K. W. Zong, L. Madrigal, L. Groenendaal, and J. R. Reynolds, *Chem. Comm.*, 2002, 2498.

[88] D. Caras Quintero and P. Bauerle, *Chem. Comm.*, 2002, 2690.

[89] F. von Kieseritzky, F. Allared, E. Dahstedt, and J. Hellberg, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 6049.

[90] D. Caras Quintero and P. Bauerle, *Chem. Comm.*, 2004, 926.

[91] C. R. G. Grenier, S. J. George, T. J. Joncheray, E. W. Meijer, and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10694.

[92] S. Roquet, P. Leriche, I. Perepichka, B. Jousselme, E. Levillain, P. Frère, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1396.

[93] I. F. Perepichka, S. Roquet, P. Leriche, J. M. Raimimdo, P. Frère, and J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2960.

[94] C. R. G. Grenier, W. Pisula, T. J. Joncheray, K. Mullen, and J. R. Reynolds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 714.

[95] P. Leriche, P. Blanchard, P. Frère, E. Levillain, G. Mabon, and J. Roncali, *Chem. Comm.*, 2006, 275.

[96] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, and H. Wynberg, *Synth. Met.*, 1993, **55**, 299.

[97] F. Demanze, A. Yassar, and F. Garnier, *Macromolecules*, 1996, **29**, 4267.

[98] Q. T. Zhang and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5355.

[99] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, and A. Berlin, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1469.
[100] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, M. Cocchi, D. Virgili, and C. Sabatini, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 27.
[101] M. Melucci, P. Frère, M. Allain, E. Levillain, G. Barbarella, and J. Roncali, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9774.
[102] M. C. Gallazzi, F. Toscano, D. Paganuzzi, C. Bertarelli, A. Farina, and G. Zotti, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 2074.
[103] J. Rault-Berthelot, E. Raoult, and F. Le Floch, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **546**, 29.
[104] J. Casado, R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, J. M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, and J. Roncali, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 16616.
[105] S. Akoudad and J. Roncali, *Chem. Comm.*, 1998, 2081.
[106] I. F. Perepichka, E. Levillain, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1679.
[107] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 147.
[108] H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandaloussi, P. Frère, and J. Roncali, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 990.
[109] H. A. Ho, H. Brisset, P. Frère, and J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 2309.
[110] G. A. Sotzing, C. A. Thomas, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3750.
[111] C. A. Thomas, K. W. Zong, K. A. Abboud, P. J. Steel, and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16440.
[112] Y. Fu, H. Cheng, and R. L. Elsenbaumer, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1720.

Chapitre 2

Nouveaux polymères intégrant les motifs 4-cyano-3-alcoxythiophènes

A. Introduction

Les nombreux exemples de systèmes conjugués donneur/accepteur rendent bien compte de l'impact des effets électroniques et structuraux des substituants sur le gap des SCLs.[1] Nous avons également signalé l'importance d'une alternance stricte D/A pour une plus grande efficacité sur la réduction du gap.

Cependant, quels que soient les groupements donneurs et accepteurs utilisés, ceux-ci sont greffés sur des motifs différents. Ce type de structure génère une ségrégation donneur/accepteur associée à une inhomogénéité de la distribution électronique le long de la chaîne conjuguée, qui peut limiter les propriétés de transport du matériau correspondant.[2]

Une nouvelle approche pour homogénéiser au maximum la densité électronique sur les unités thiophènes consiste à greffer le donneur et l'accepteur d'électrons sur le même motif thiophène (Schéma 2.1).

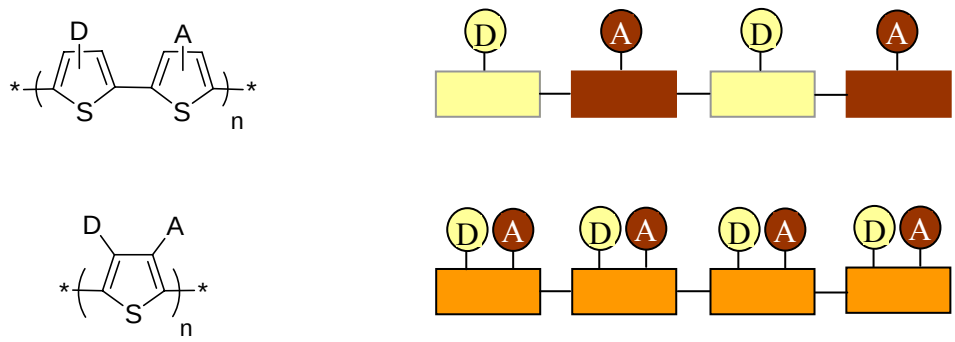


Schéma 2.1

Très récemment, Chochos et al. ont publié la synthèse du poly(3-cyano-4-hexyl-thiophène)[3] qui correspond à cette approche (Schéma 2.2). Ce polymère a été préparé à partir du poly(3-hexylthiophène) (P3HT), initialement traité avec de la NBS puis avec du CuCN. Les substitutions sont suivies par RMN du proton et analyse élémentaire.

Le polymère présente un maximum d'absorption à 392 nm en solution et à 408 nm sur film. Comparé au P3HT initial, les spectres d'absorption électronique sont décalés vers le bleu, y compris en solution, ce qui suggère une moins bonne organisation des chaînes du polymère, probablement due à un désordre rotationnel. Concernant les propriétés électrochimiques (Figure 2.1), le polymère s'oxyde à 1,9 V/ECS, beaucoup plus haut que le

P3HT (Eox = 0,8 V/ECS). Ce résultat est attribué à la présence des groupements nitriles d'une part et à la torsion du système d'autre part.

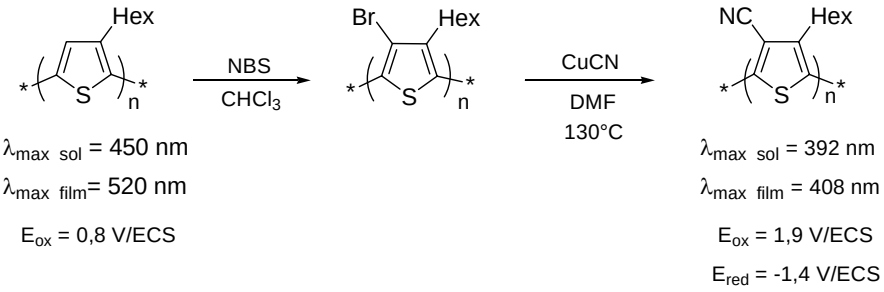


Schéma 2.2

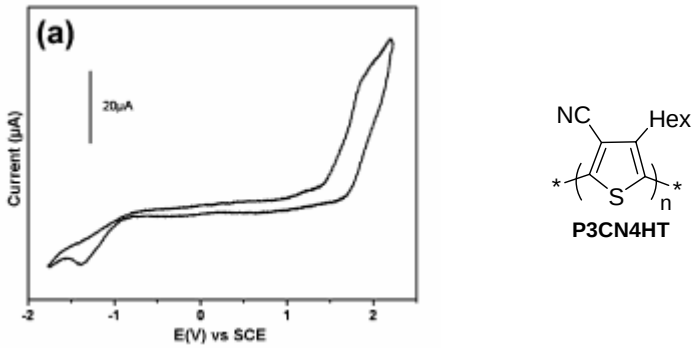


Figure 2.1 : Voltampérogramme cyclique du P3CN4HT en solution dans CH_2Cl_2[3]

Nous nous sommes orientés vers la préparation de poly(4-cyano-3-alcoxythiophène) régioréguliers au sein desquels une structuration de la chaîne conjuguée par des interactions non-liantes S---O est attendue (Schéma 2.3).

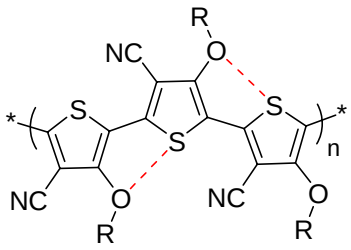


Schéma 2.3

Une étude théorique sur cette série a été entreprise par Johannes Gierschner et Jérôme Cornil de l'université de Mons en Belgique. Ils ont réalisé des calculs, basés sur des méthodes semi-empiriques, pour lesquels les molécules ont été dans un premier temps considérées planes. La géométrie a été optimisée par la méthode AM1, les structures électroniques et les

transitions optiques ont été calculées avec une méthode semi-empirique nommée ZINDO/S qui prend en compte les interactions issues des orbitales π/π^*.[4] Des oligomères de structures différentes ont été étudiés. Les premiers résultats, montrant l'évolution de l'écart HOMO/LUMO de ces composés en fonction de leur longueur, indiquent que le rapprochement du donneur et de l'accepteur contribue bien à diminuer le gap des oligomères (Figure 2.2).

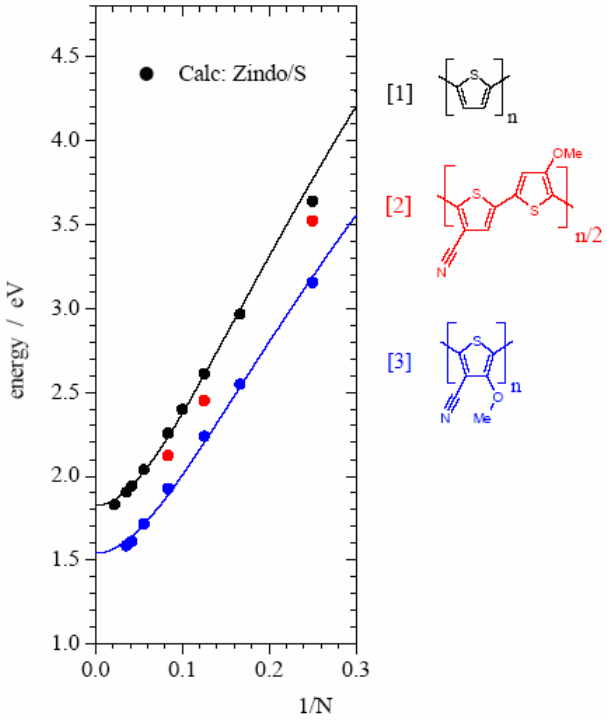


Figure 2.2 : Evolution de l'énergie de transition verticale de la plus petite transition optique permise pour une série de trois oligothiophènes en fonction du rapport 1/N, où N est le nombre de doubles liaisons dans la molécule

Conforté par cette étude théorique qui vient étayer notre concept, nous avons entrepris de préparer les polymères en procédant par polymérisation des monomères préalablement synthétisés.

B. Synthèse de dérivés 4-cyano-3-alcoxythiophènes

1. Stratégie de synthèse

Deux voies de synthèse totalement différentes ont été développées pour accéder aux dérivés 4-cyano-3-alcoxythiophènes (Schéma 2.4). La première consiste à greffer le groupement nitrile sur les dérivés 3-bromo-4-alcoxythiophènes préalablement formés. Pour la seconde voie, le cycle thiophène est obtenu en dernière étape à partir d'un motif dihydrothiophène portant déjà les groupements alcoxy et nitrile.

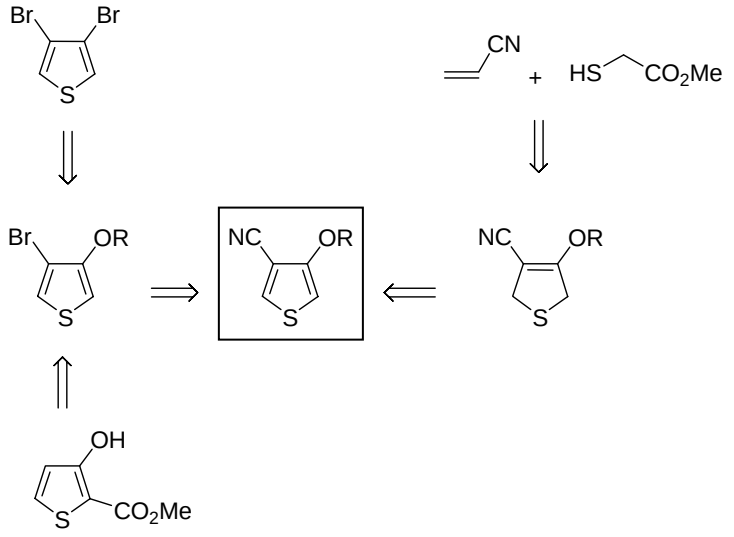


Schéma 2.4

2. Synthèse via les dérivés 3-bromo-4-alcoxythiophènes

La préparation des dérivés 3-bromo-4-alcoxythiophènes peut être envisagée selon deux voies de synthèse, la première à partir du 3,4-dibromothiophène et la seconde en partant du 3-hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène.

2.1. Synthèse rapide du 3-bromo-4-méthoxythiophène à partir du 3,4-dibromothiophène

Le 3,4-dibromothiophène **B1** est obtenu par réduction du tétrabromothiophène. Cette réaction est réalisée en présence de zinc dans l'acide acétique, elle permet d'isoler **B1** avec un rendement de 92% (Schéma 2.5).

La synthèse du 3-bromo-4-méthoxythiophène **B2**, à partir du 3,4-dibromothiophène, a récemment été décrite en une étape par action du méthanolate de sodium dans le méthanol en présence de CuI ou de CuO/KI.[5] Le 3-bromo-4-méthoxythiophène est alors obtenu avec un rendement d'environ 70% lorsque la réaction est réalisée dans le méthanol à reflux pendant 72h avec 1 équivalent de CuO, 1% de KI et de 1,05 équivalents de méthanolate.

Pour diminuer le temps de la réaction, nous avons utilisé un réacteur à micro-onde en travaillant sous pression, ce qui permet aussi d'augmenter la température de réaction. De nombreux essais ont été réalisés en faisant varier le temps de réaction et la concentration en méthanolate. Quelles que soient les conditions, le composé **B2** n'est jamais isolé seul. Avec un temps de réaction trop court, la réaction n'est pas totale et il reste du dérivé dibromé **B1** de départ. En augmentant la concentration et le temps de réaction, on observe l'apparition de 3,4-diméthoxythiophène **B3**. Les essais ont été suivis par CCM et la manipulation a été stoppée soit lorsque **B3** apparaît, soit lorsque le dérivé dibromé disparaît complètement. Dans ce dernier cas, le rendement en **B2** ne dépassait pas 30% tandis que **B3** était formé avec un rendement de 35%. Le rendement maximum a été obtenu avec les paramètres suivants : température 110 °C, puissance 250 W, pression 4 bars et temps de réaction 25 minutes, en utilisant 1,7 équivalents de CuO, 0,4 équivalent de KI et 3,5 équivalents de MeONa (C = 2,3M). Le composé **B2** est alors isolé avec un rendement de 63%, environ 5% de **B3** est formé et il reste 25% de **B1**.

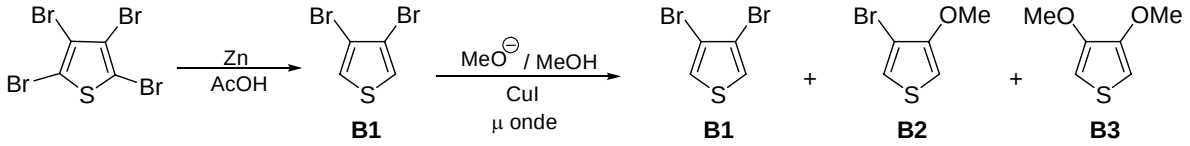


Schéma 2.5

Au bilan, même si l'utilisation des micro-ondes donne un rendement inférieur comparé à la méthode classique, cette méthode permet un accès rapide au 3-bromo-4-méthoxythiophène (Schéma 2.5).

2.2. Synthèse de 3-bromo-4-alcoxythiophènes

Le 3-bromo-4-méthoxythiophène peut être préparé en 4 étapes à partir du 3-hydroxy-2-carboxylate de méthyle **B4** (Schéma 2.6). Reprenant les travaux de Huddleston et Barker,[6] la synthèse du composé **B4** a été effectuée à partir du chloroacrylate de méthyle, par réaction avec le thioglycolate de méthyle en présence de méthanolate de sodium dans le méthanol, avec un rendement de 65%.

Le composé **B4** peut également être obtenu par action du 2,3-dichloropropionate de méthyle sur le thioglycolate de méthyle en milieu hydrogénocarbonate de sodium dans le méthanol avec un rendement de 37%. Si la seconde méthode présente un rendement plus faible, elle reste néanmoins plus intéressante, car plus facile à mettre en œuvre et surtout moins onéreuse (le 2,3-dichloropropionate de méthyle sert de matière première pour la préparation du chloroacrylate de méthyle).

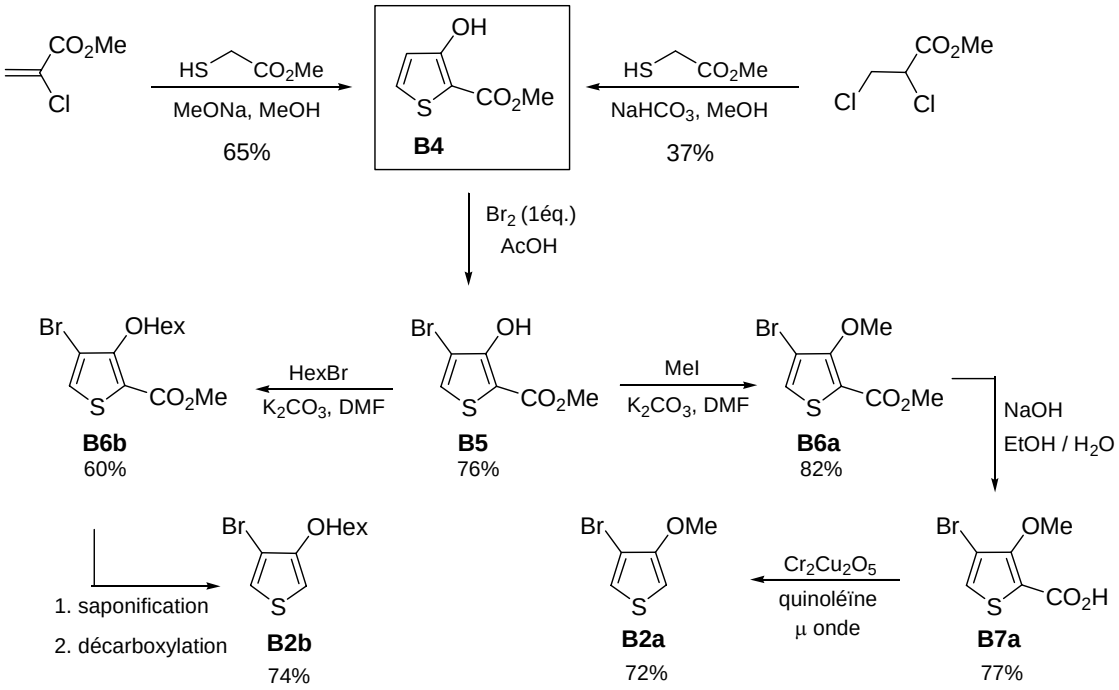


Schéma 2.6

La monobromation régiospécifique du 3-hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène en position 4 est réalisée par addition d'un équivalent de dibrome dans l'acide acétique (76%).[7] Le dérivé bromé **B5** est ensuite méthylé, en milieu basique, par ajout d'iodométhane dans le DMF pour isoler le composé **B6a** avec un rendement de 82%. L'ester **B6a** est saponifié dans des conditions classiques pour donner l'acide **B7a**, qui est décarboxylé par

chauffage dans la quinoléïne distillée en présence de poudre de cuivre ou de chromite de cuivre. Afin de diminuer le temps de chauffage, nous avons effectué cette réaction au micro-onde. Après optimisation, il s'avère que les meilleures conditions correspondent à un chauffage de 3 minutes sous pression à 100°C et permettent d'obtenir **B2a** avec un rendement de 72%. Il peut être noté que le composé **B2a** possède une pression de vapeur saturante très élevée et lors d'un chauffage à reflux ou lors de l'évaporation des solvants à l'évaporateur rotatif, une perte importante du produit peut avoir lieu.

Cette voie de synthèse présente l'intérêt de pouvoir être généralisée pour accéder à différents bromoalcoxythiophènes en changeant le dérivé halogéné utilisé. Le 3-bromo-4-hexyloxythiophène a ainsi été préparé par action du bromohexane dans le DMF en milieu carbonate sur le composé **B5**. On isole le dérivé **B6b** avec 60% de rendement, qui après saponification puis décarboxylation dans les conditions décrites précédemment, donne le composé **B2b** avec un rendement de 74% pour les deux dernières étapes (Schéma 2.6).

2.3. Synthèse de 4-cyano-3-alcoxythiophènes : Substitution du brome par un groupe nitrile

La dernière étape consiste à substituer le brome par un groupement nitrile. Diverses méthodes sont décrites dans la littérature :

- l'utilisation du cyanure de sodium seul ou avec des ligands et du CuI,[8]
- l'utilisation du cyanure cuivreux,[9]
- les réactions pallado-catalysées avec l'acétone cyanohydrine (source de HCN),[10] le cyanure de zinc[11] ou plus récemment l'hexacyanoferrate (II) de potassium,[12]
- les réactions nickel-catalysées.[13]

Nous avons d'abord effectué plusieurs essais selon les conditions décrites par Zanon et al.[8] en utilisant du cyanure de sodium, du CuI, du KI et la N,N'-diméthyléthylènediamine comme ligand. Les réactions se sont avérées très longues (entre 1 et 3 jours) et incomplètes. L'action du cyanure cuivreux (Schéma 2.7) est connue dans la littérature sous le nom de réaction de Rosenmund-von Braun[9] et constitue une méthode très utilisée dans la préparation de nitriles aromatiques. Nous avons repris ces conditions opératoires en utilisant un réacteur à micro-onde (température 140°C, pression 8 bars, puissance 200W, temps 30 minutes) afin de diminuer le temps de réaction d'une part et

d'éviter de perdre le réactif **B2** lors du chauffage au reflux du DMF d'autre part. Le 4-cyano-3-méthoxythiophène **B8a** est ainsi obtenu avec un rendement de 69% et le composé **B8b** avec un rendement de 64%.

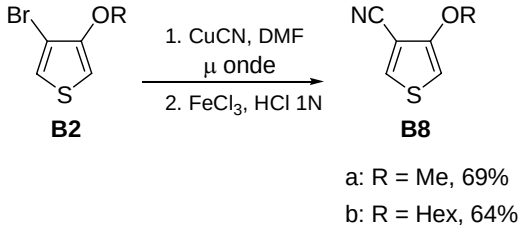


Schéma 2.7

2.4. Bilan

Deux synthèses ont été développées pour préparer le 4-cyano-3-méthoxythiophène à partir du 3-bromo-4-méthoxythiophène. En partant du tétrabromothiophène, le composé **B8** est obtenu en seulement 3 étapes avec un rendement global de 17%. Il s'agit donc d'une voie d'accès rapide mais moyennement efficace. Le passage par le 3-hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène demande un plus grand nombre d'étapes (5 à partir de **B4**) et conduit à un rendement global de 22%. La différence en terme de rendement est peu significative mais elle permet d'utiliser des matières premières autres que les dérivés bromés du thiophène et peut conduire à des dérivés alcoxy variés.

3. Synthèse à partir de l'acrylonitrile

L'étape de décarboxylation conduisant au dérivé **B2** ne pouvant se faire que sur des petites quantités et le passage du 3,4-dibromothiophène au 3-bromo-4-méthoxythiophène conduisant à des mélanges, la voie de synthèse décrite précédemment s'est avérée assez limitée. Pour s'affranchir de cet intermédiaire, une seconde voie de synthèse a été envisagée (Schéma 2.8).

Pour la première étape, nous avons repris les travaux d'un brevet allemand de 1977,[14,15] qui décrit la synthèse d'un cycle 2,5-dihydrothiophène porteur du groupement nitrile en position 3. Une réaction de Michaël entre l'acrylonitrile et le thiolate du thioglycolate de méthyle conduit après cyclisation au dérivé **B9** avec un rendement de 30%. Pour le passage de **B9** à **B10**, nous nous sommes inspirés des résultats décrits précédemment sur les réactions de

O-alkylation. L'ajout d'un agent alkylant en présence d'une base dans le DMF nous a alors permis d'accéder aux composés **B10** avec des rendements variables selon la base et l'agent alkylant utilisés (Tableau 2.1). Cette voie de synthèse permet de préparer de nombreux composés, elle est beaucoup plus souple que la première stratégie. L'aromatisation est finalement obtenue par oxydation avec la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) dans le dichlorométhane avec de bons rendements.

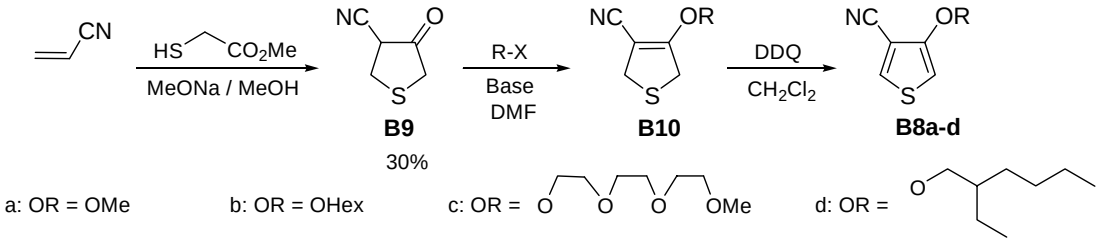
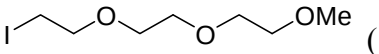
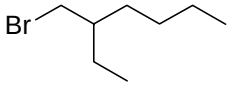


Schéma 2.8

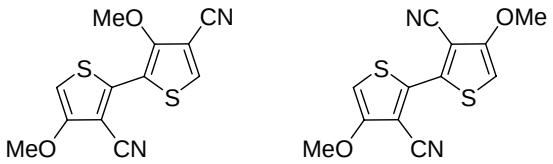
Les rendements obtenus en produits **B10** isolés pour différentes conditions expérimentales sont rassemblés dans le tableau 2.1. Les entrées 1 à 4/4' décrivent les résultats obtenus pour la synthèse de **B10a** (R = Me), selon la base et l'agent alkylant utilisés. L'action du iodométhane en milieu carbonate de sodium conduit à de faibles rendements (entrée 1), cela peut être attribué à la mauvaise réactivité de l'acoolate en présence d'un cation dur (affinité dur/dur trop forte). On a donc essayé d'augmenter la réactivité en utilisant un éther couronne (entrée 2) ou en choisissant un cation mou comme le césium (entrée 3). Les rendements sont proches et nettement améliorés. D'autres tests ont été effectués (entrées 4 et 4') pour étudier l'effet d'un alkylant plus fort comme le trifluorométhanesulfonate. Finalement nous avons obtenu les meilleurs rendements en travaillant avec l'iodométhane en présence de d'hydroxyde de césium. D'autres dérivés **B10** ont été préparés en changeant l'agent alkylant et en procédant avec de l'hydroxyde de césium comme base. Selon le dérivé halogéné, on obtient des rendements moyens à faibles. Dans la colonne de droite sont reportés les rendements de la réaction d'aromatisation conduisant aux composés **B8** exprimés en produit isolé. Les rendements varient de 56 à 93%.

Tableau 2.1 : Rendements en produits isolés obtenus lors de la réaction de Williamson (dérivés B10) puis de l'étape d'aromatisation (B8) avec la DDQ

Entrée	Produit	R-Br (n éq)	Base (n éq)	B10	B8
1	**B10a**	MeI (1éq)	Na_2CO_3 (1éq)	< 10%	
2		MeI (1éq) + 18C6 (5%)	Na_2CO_3 (1éq)	32%	
3		MeI (1éq)	CsOH (1éq)	38%	93%
4		CF_3SO_3Me (1éq)	Na_2CO_3 (1éq)	36%	
4'		CF_3SO_3Me (2éq)	Na_2CO_3 (2éq)	34%	
5	**B10b**	Hex-I (1éq)	CsOH (1éq)	49%	89%
6	**B11c**	 (1éq)	CsOH (1éq)	22%	65%
7	**B11d**	 (1.2éq)	CsOH (1éq)	19%	56%

4. Dimères et premiers oligomères

Les dimères **B11** et **B12** (Schéma 2.9) différent par la position relative des groupements nitriles et méthoxy. Ils ont été préparés afin d'estimer l'influence d'une alternance donneur/accepteur sur les propriétés électroniques des dimères.



B11 **B12**

Schéma 2.9

4.1. Synthèse

Le dimère alterné **B11** a été synthétisé selon le schéma 2.10. La bromation régiospécifique du 4-cyano-3-méthoxythiophène en présence d'un léger excès de N-bromosuccinimide (NBS) dans le chloroforme conduit à **B13a** avec un rendement de 79%. Par ailleurs, le stannique du dérivé **B8a** peut être obtenu sélectivement du côté du groupement nitrile, par ajout de 1,3 équivalents de LDA puis d'un équivalent de chlorure de tributylétain. Les spectres RMN ^1H de **B13a** et **B14a** et la corrélation HMBC de **B13a** confirment la régiospécificité des deux réactions. En effet, le spectre proton du composé **B13a** présente un seul proton aromatique avec un déplacement chimique de 7,78 ppm. L'étude RMN 2D montre que l'hydrogène est couplé avec le carbone du nitrile et avec celui qui porte le brome, mais pas avec le carbone porteur du méthoxy. Le spectre du dérivé **B14a** montre quant à lui un

proton aromatique à 6,50 ppm. Finalement, la réaction entre **B13a** et **B14a** selon un couplage de Stille conduit au dimère alterné **B11** avec un rendement de 57%.

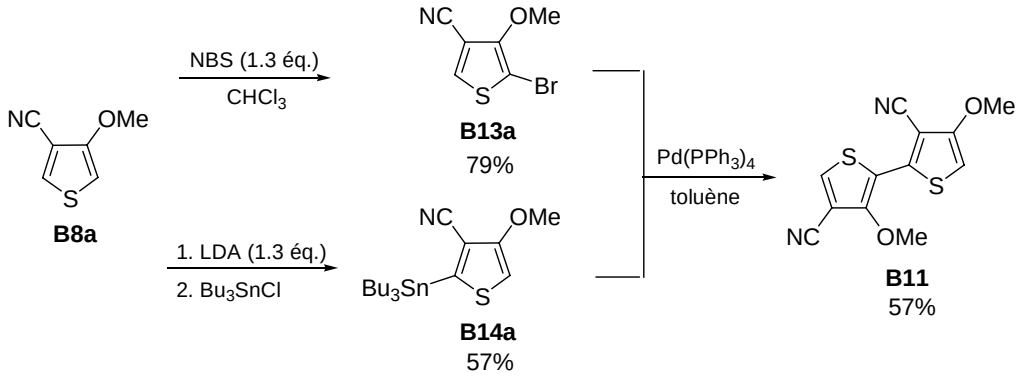


Schéma 2.10

De la même manière, nous avons tenté de synthétiser le trimère **B16** (Schéma 2.11). Le composé **B11** est bromé avec un équivalent de NBS pour conduire au dérivé **B15** avec un rendement de 58%, puis ce composé est engagé dans un couplage de Stille avec **B14a**. Lors du couplage, trois composés sont formés : le trimère **B16** attendu, le dimère **B11** et le dimère symétrique **B12** issu de l'homocouplage du stannique sur lui-même. Ces produits étant très difficiles à séparer, le trimère n'a pas pu être isolé.

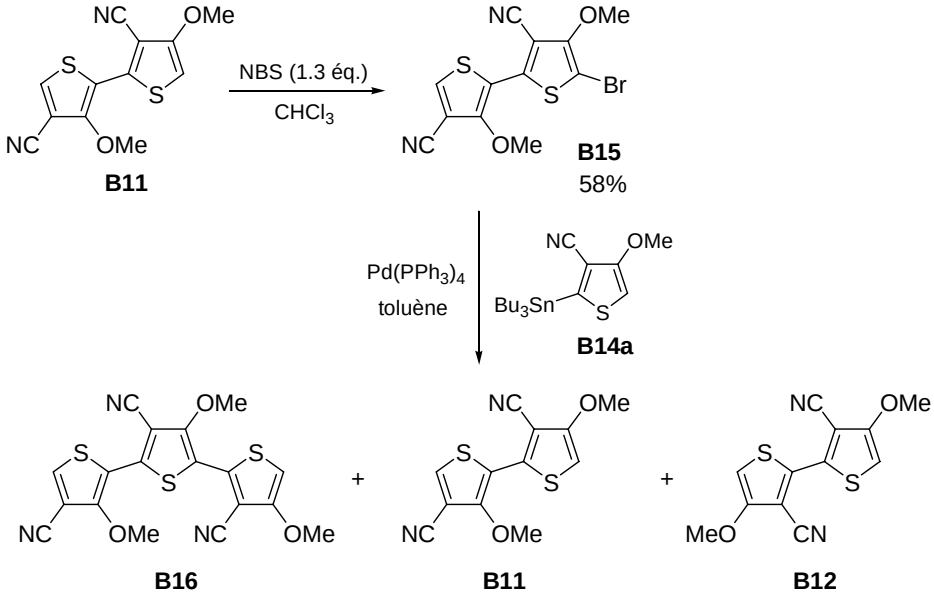
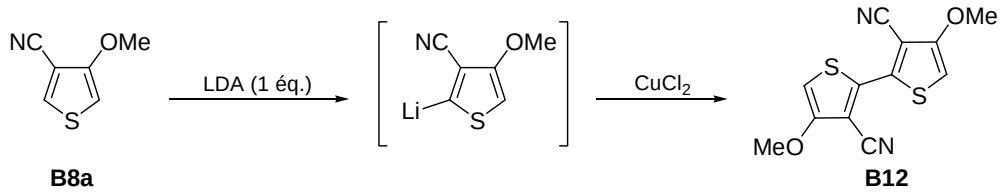


Schéma 2.11

Une première voie d'accès au dimère symétrique **B12** a été proposée (Schéma 2.12) en mettant à profit la régiosélectivité observée lors de la formation de **B14a**. Le 3-

cyano-2-lithio-4-méthoxythiophène obtenu sélectivement par action de la LDA sur **B8a** est couplé sur lui-même par traitement avec du chlorure cuivrique. Malheureusement, cette voie n'a pas permis d'isoler le dimère **B12** de manière satisfaisante. Un produit très peu soluble a été obtenu. Son analyse en spectrométrie de masse (MALDI-TOF) indique qu'il s'agit d'un complexe de cuivre coordiné à deux molécules par les groupements nitriles (Figure 2.3). De tels composés où le cuivre est complexé par 4 groupes nitriles, notamment avec des dérivés du thiophène, ont déjà été décrits.[16,17] Des essais de décomplexation avec un excès d'ammoniac ont été menés mais le dimère a été isolé en très faible quantité.



B8a **B12**

Schéma 2.12

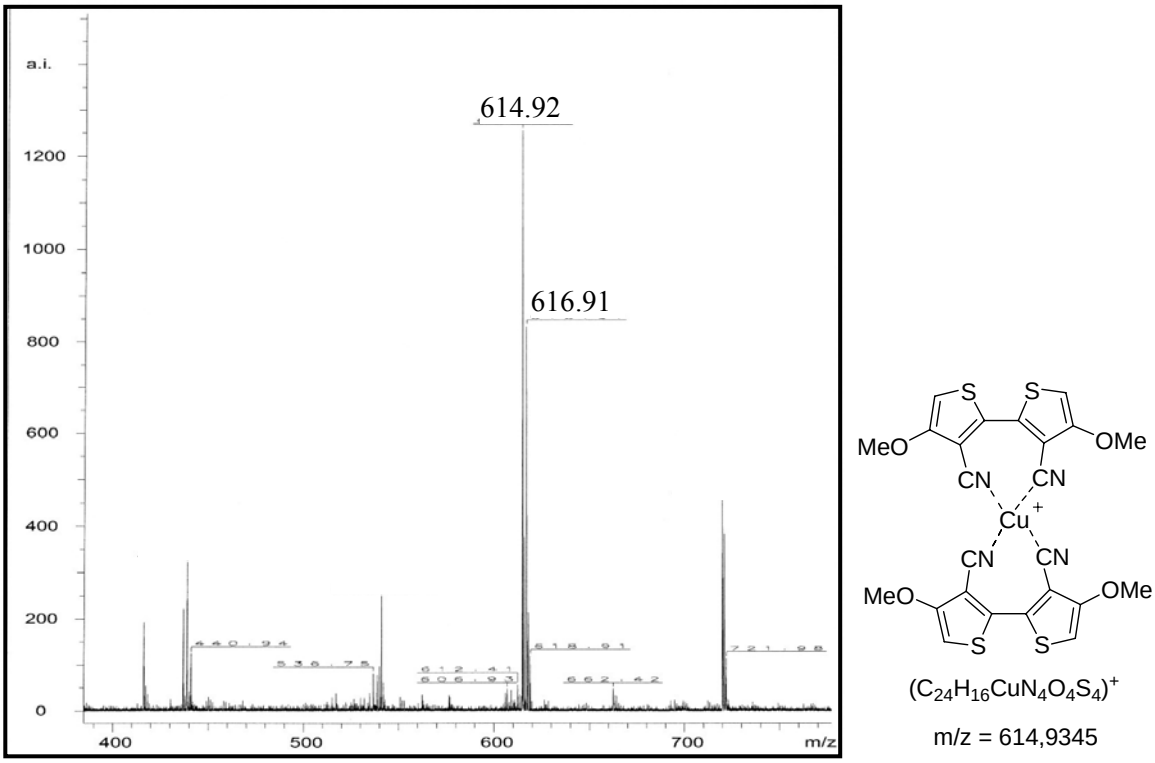


Figure 2.3: Spectre MALDI-TOF du produit de la réaction de couplage de B8a sur lui-même

Afin d'éviter l'utilisation du cuivre, la dimérisation du lithien a été essayée en présence de $Fe(acac)_3$, sans succès. Contrairement au dimère alterné **B11**, le dimère symétrique **B12** présente une très faible solubilité, qui peut expliquer les problèmes rencontrés lors de sa synthèse. Il a été isolé avec un rendement très faible de 4%.

4.2. Structure RX du dimère alterné

Des monocristaux du dimère **B11**, obtenus par évaporation lente d'une solution dichlorométhane/éthanol 1/1, ont été étudiés par diffraction des rayons X. La structure de la molécule présentée sur la figure 2.4 montre que les motifs thiophène adoptent une conformation anti et que le dimère est plan. La distance soufre oxygène de 2,78 Å est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de soufre et d'oxygène (3,25 Å). Cette distance courte met en évidence l'existence d'une interaction intramoléculaire S---O, qui stabilise la conformation plane de la molécule. Comme signalé dans le chapitre précédent, ce type d'interaction typique de l'effet structurant de l'atome d'oxygène, permet une auto-rigidification du système conjugué.

Les molécules de **B11** cristallisent dans un système monoclinique P1 2_1/c 1. Probablement induit par une interaction donneur/accepteur, il existe un centre de symétrie situé au centre de la maille, les molécules se placent de manière à superposer un groupement méthoxy au dessus d'un groupement nitrile. L'empilement se fait suivant l'axe a, on observe une faible tendance à la dimérisation puisque les distances entre les molécules sont alternativement de 3,72 Å et 3,86 Å.

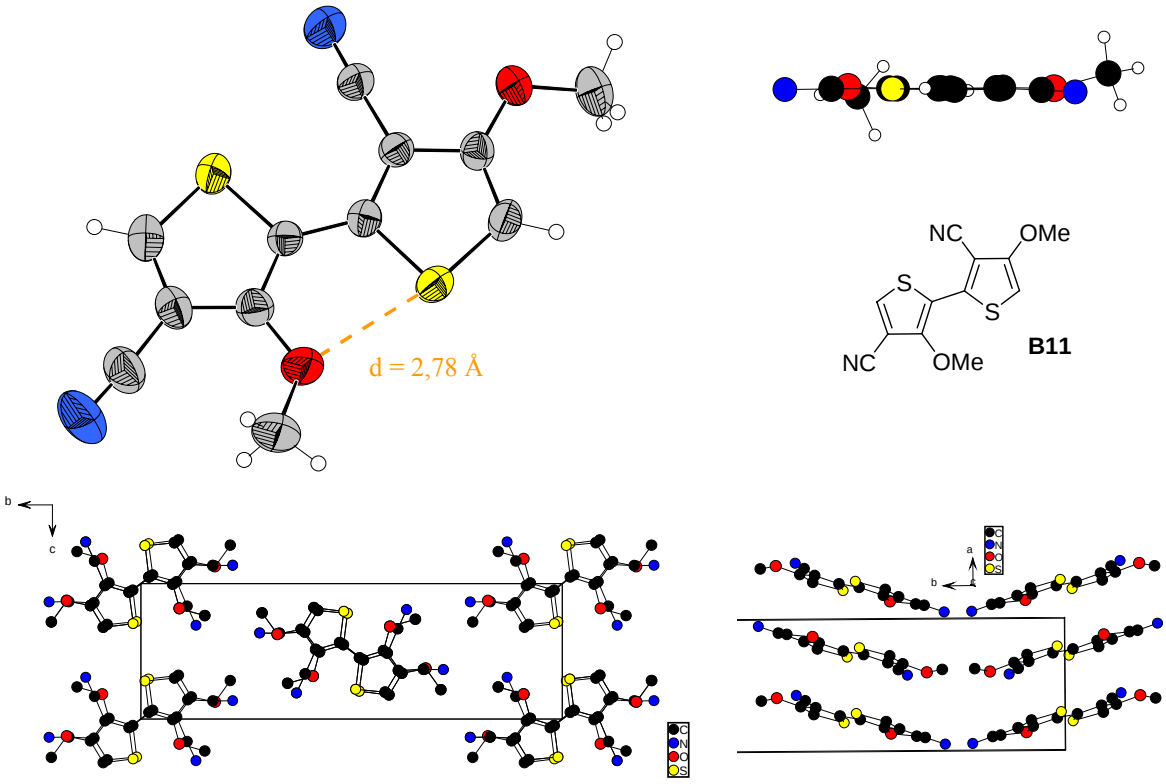


Figure 2.4 : Structure RX et maille cristalline du dimère B11

4.3. Spectres d'absorption électronique du monomère et des deux dimères

Les spectres d'absorption des monomères **B2a** et **B8a** et des dimères **B11** et **B12** ont été obtenus en solution dans le dichlorométhane (figure 2.5). Les maxima d'absorption et les gaps optiques sont rassemblés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Données d'absorption électronique des dimères

Composés	λ_{max} (nm)	λ (nm)	ΔE (eV)
B2a	258	-	4,46
B8a	280	-	4,08
B11	292	346	3,18
B12	289	359	2,97

Les spectres d'absorption électronique des monomères **B2a** et **B8a** montrent une bande d'absorption avec un maximum d'absorbance respectivement à 258 nm et 280 nm. Le déplacement bathochrome important du maximum d'absorption correspond à la substitution du brome par le nitrile, qui possède un effet accepteur plus important.

Les spectres des dimères **B11** et **B12** présentent deux bandes d'absorption bien différenciées. La bande la plus intense (λ_{max}) est située à 292 nm pour **B11** et à 298 nm pour **B12**. Cette bande, peu influencée par la structure des dimères, est clairement due à la présence des motifs cyanométhoxythiophènes[◊]. Actuellement, nous ne pouvons établir avec certitude la nature de cette bande d'absorption, qui pourrait correspondre à une bande de transfert de charge entre un groupement méthoxy et nitrile d'un même cycle. La bande à plus faible énergie correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ classique entre les niveaux HOMO et LUMO d'un système conjugué. Cette bande est sensible à la structure du dimère avec un décalage vers le bleu lorsque l'on passe de la structure symétrique de **B12** (359 nm) à la structure alternée de **B11** (346 nm).

[◊] Dans d'autres bithiophènes porteurs des groupements nitriles et alkoxy sur des thiophènes différents (voir **B21**) cette bande n'est pas observée.

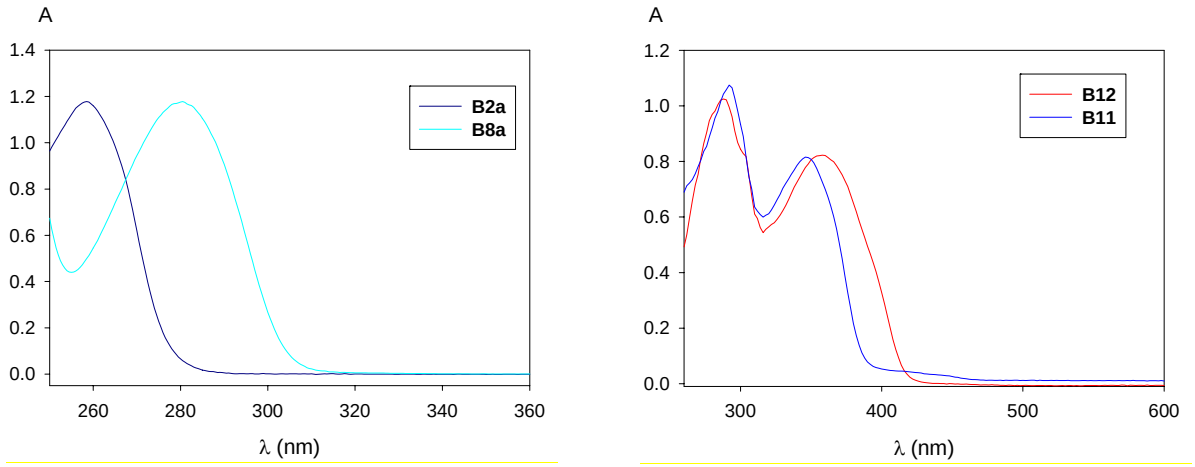


Figure 2.5 : Spectres d'absorption électronique des composés B2a et B8a puis B11 et B12 (10^{-5}M / CH_2Cl_2)

4.4. Calculs théoriques

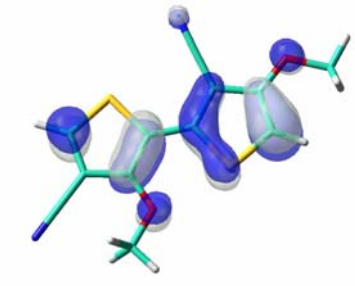
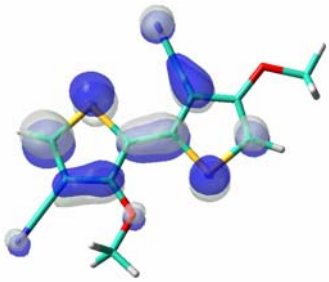
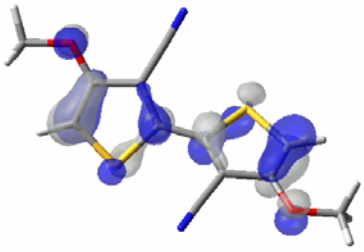
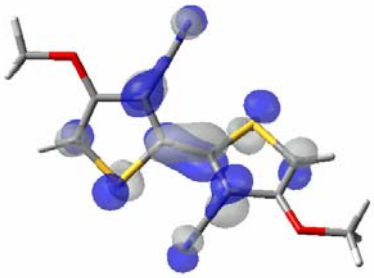
Afin d'expliquer les différences observées et de mieux comprendre l'influence des positions des groupements nitrile et méthoxy sur les propriétés électroniques des dimères, des calculs théoriques d'optimisation géométrique et des calculs des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3Lyp) avec le logiciel Gaussian 03 utilisant les bases 6-31G (d,p) ont été effectués. Le tableau 2.3 rassemble les résultats de l'optimisation ainsi que les niveaux d'énergie pour la HOMO et la LUMO pour les deux dimères.

L'optimisation géométrique du dimère alterné **B11** donne une conformation plane conforme à la structure observée pas diffraction des RX. La représentation de la HOMO montre un caractère π marqué avec une densité électronique délocalisée sur les carbones du système conjugué. Sur la LUMO, caractéristique d'une orbitale moléculaire π*, la densité électronique est délocalisée essentiellement sur la partie centrale du bithiophène. Le carbone portant le motif nitrile interne a une contribution plus importante que celui portant le nitrile externe. Le gap HOMO/LUMO de **B11** est de 3,73 eV.

L'optimisation du dimère **B12** conduit à une conformation légèrement tordue avec une torsion entre les deux thiophènes de 11°. Le gap du dimère **B12** est de 3,59 eV, il est inférieur à celui du dimère alterné. Ce résultat est cohérent avec les valeurs données par les spectres optiques. En effet, le composé **B12** présente une bande d'absorption caractéristique de l'écart HOMO/LUMO à 359 nm contre 346 pour **B11**. Par rapport à **B11**, les niveaux de la

HOMO (-6,04 eV) et de la LUMO (-2,45 eV) sont plus bas, ce qui indique un effet combiné plus puissant des deux groupements nitriles en position interne. Au niveau de la HOMO, la densité électronique est bien délocalisée sur l'ensemble du système conjugué et sur les méthoxy. Il y a une contribution importante et équivalente sur les carbones externes en α du soufre. Pour la LUMO, la densité est délocalisée sur la partie centrale du bithiophène.
Ainsi pour la LUMO, l'influence des groupements nitriles apparaît plus importante quand ceux-ci sont localisés sur les positions internes des dimères.

Tableau 2.3 : Niveaux énergétiques calculés et représentation de la HOMO et de la LUMO de B11 et B12

Composés	HOMO	LUMO	E_{HOMO} / E_{LUMO} (eV)
B11			E_{HOMO} = - 5,87 E_{LUMO} = - 2,14 ΔE = 3,73
B12			E_{HOMO} = - 6,04 E_{LUMO} = - 2,45 ΔE = 3,59

4.5. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques du 4-cyano-3-méthoxythiophène **B8a** et des dimères **B11** et **B12** ont été étudiées par votampérométrie cyclique à 5.10^{-2} M dans l'acétonitrile en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (10^{-1} mol.L^{-1}) comme électrolyte support. Les potentiels d'oxydation sont indiqués dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Potentiels d'oxydation et de réduction des composés B8a, B11 et B12

Composés	E_{ox} (V vs Ag/AgCl)	E_{red} (V vs Ag/AgCl)
B8a	2,10	/
B11	1,16	/
B12	1,76	- 1,47

Le voltampérogramme cyclique (CV) du composé **B8a** présente un pic d'oxydation irréversible à 2,10 V vs Ag/AgCl correspondant à la formation du radical cation (Figure 2.6). L'électro-oxydation potentiodynamique de **B8a** entre 0,5 et 2,3 V vs Ag/AgCl, n'induit pas de croissance d'un nouveau système redox à plus bas potentiel, on peut en conclure que le monomère ne polymérise pas par voie électrochimique.

Si on regarde la densité électronique sur la représentation de la SOMO de **B8a**, on observe une forte dissymétrie entre les deux carbones en α du soufre, en faveur de celui qui se trouve du côté du groupement méthoxy. Ainsi lors de la dimérisation, le composé symétrique avec les deux groupements nitriles à l'extérieur va se former préférentiellement. Le radical cation issu de ce dimère aura une densité électronique plus importante sur les positions internes du bithiophène, ce qui n'est pas favorable au processus de polymérisation.

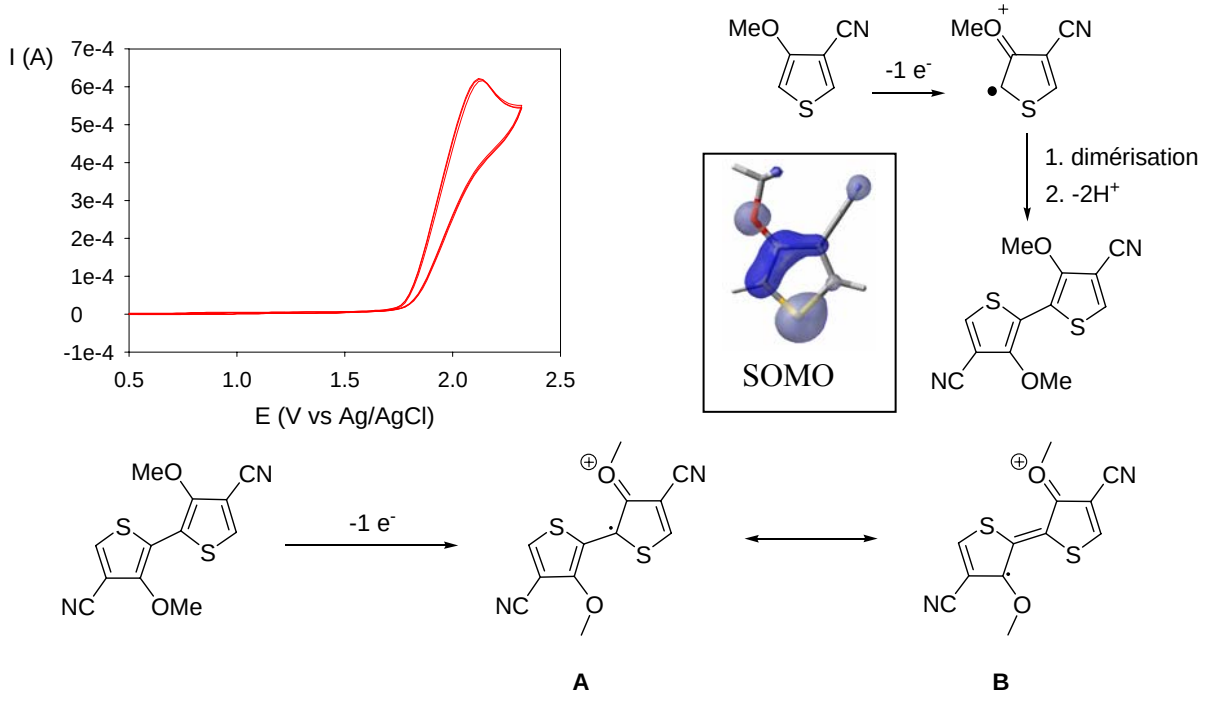


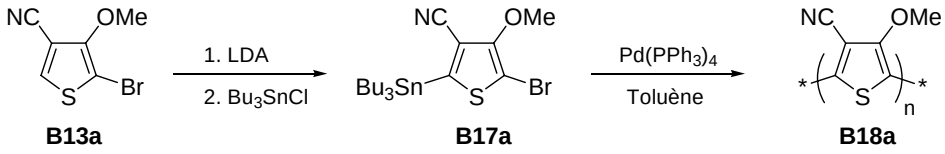
Figure 2.6 : Voltampérogramme de B8a. Milieu de synthèse: B8a 5.10^{-2} M / Bu_4NPF_6 10^{-1} M / ACN, v = 100 mV.s^{-1}. Représentation de la SOMO de B8a - Représentation du polaron du dimère issu du premier couplage

Le CV du dimère alterné **B11** présente également une vague d'oxydation irréversible à 1,16 V vs Ag/AgCl. Des essais d'électropolymérisation n'ont pas permis d'obtenir de polymère. Ici aussi, le premier couplage doit conduire à un tétramère avec des groupements nitriles en positions externes, ce qui ne favorise pas les couplages suivants. Le dimère **B12** a un potentiel d'oxydation beaucoup plus élevé à 1,76 V vs Ag/AgCl et il présente une vague de réduction irréversible à -1,47 V. Ce résultat est compatible avec les calculs théoriques qui prévoient à la fois une diminution du niveau de la HOMO et de la LUMO. Plus étonnant, les différents essais d'électropolymérisation n'ont rien donné, malgré la présence des groupements méthoxy en positions externes qui favorise souvent les réactions de couplage.

4.6. Polymérisation chimique

En l'absence de polymérisation par voie électrochimique, nous avons entrepris de synthétiser les polymères issus des dérivés **B8** par voie chimique. Différentes alternatives sont décrites dans la littérature pour préparer des polymères chimiquement. Dans notre cas, la contrainte principale a été de pouvoir contrôler la réaction de couplage pour obtenir un polymère régiorégulier.

Sur le principe de synthèse des polymères régioréguliers selon la méthode de McCullough, nous avons envisagé des couplages de Stille à l'aide d'un monomère fonctionnalisé à la fois avec un groupement tributylstannyl et un brome (Schéma 2.13).
Le composé **B13a** réagit avec 1 équivalent de LDA pour former le lithien correspondant, qui réagit avec le chlorure de tributylétain pour donner **B17a**. Ce monomère bis-fonctionnalisé est ensuite engagé dans une réaction de couplage de Stille avec $Pd(PPh_3)_4$ comme catalyseur pour former le polymère **B18a**. Après traitement et extractions au Soxhlet effectuées avec une séquence méthanol, hexane, dichlorométhane, chloroforme puis tétrahydrofurane, un composé quasiment insoluble est isolé. Son spectre infra-rouge confirme la présence de groupements nitrile (ν_{CN} = 2207 cm^{-1}) et son spectre optique en solution dans le DMF montre un maximum d'absorption à 622 nm (Fig. 2.7). Ce composé n'est pas assez soluble pour une étude RMN et son analyse au maldi-TOF ne permet pas de le caractériser. Par ailleurs, lors de ce type de couplage, il est difficile de parvenir à éliminer complètement des résidus d'étain et de phosphine. Nous avons cherché à utiliser un autre type de couplage en évitant les stanniques et les catalyseurs contenant de la triphénylphosphine.



B13a **B17a** **B18a**

Schéma 2.13

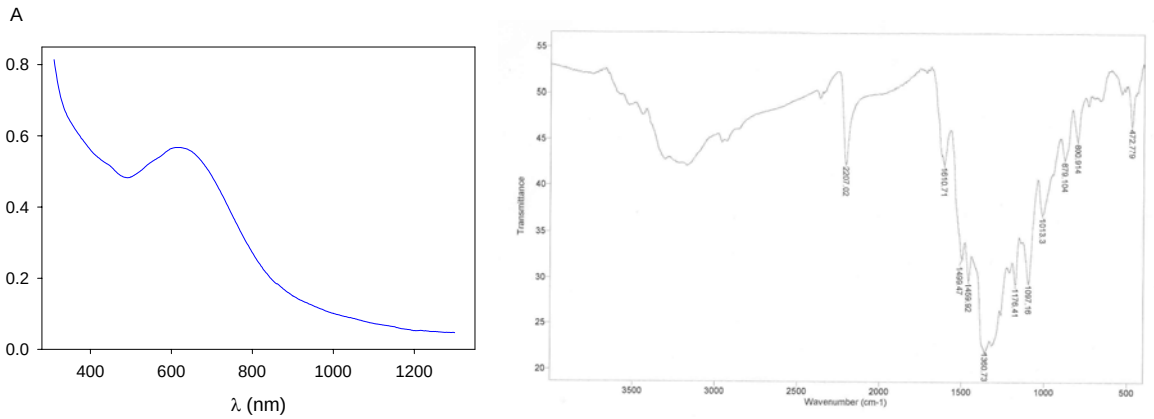


Fig. 2.7 : Spectre UV en solution dans le DMF et spectre IR en pastille de KBr de B18a

M. Lemaire et coll. ont récemment publié des travaux décrivant des couplages de type Heck utilisant l'acétate de palladium comme catalyseur, Bu_4NBr en tant que ligand et K_2CO_3 comme base dans un solvant polaire aprotique. Ce couplage effectué avec du 2-bromo-3-octylthiophène conduit à des polymères avec un taux de régiorégularité de 90%.[18] D'autre part, des couplages entre un arylbromé et un benzothiophène porteur d'un groupement nitrile permettent de greffer préférentiellement le groupement aryl en α du carbone portant le nitrile (Schéma 2.14).[18b]

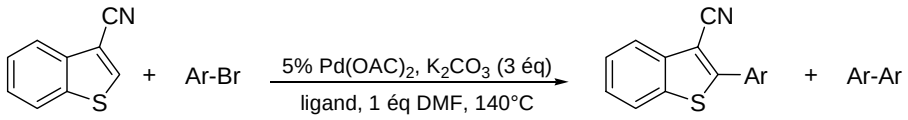
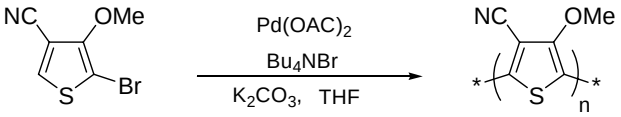


Schéma 2.14

D'après ces résultats, la réaction du 2-bromo-4-cyano-3-méthoxythiophène dans les conditions de couplage dites de Lemaire (schéma 2.15) devrait conduire au polymère alterné (ou régiorégulier). La synthèse comporte une étape en moins, puisqu'on polymérise directement le composé bromé **B13**. Après 48h de réaction au reflux du THF puis précipitation au méthanol, des extractions au soxhlet sont effectuées avec une séquence méthanol, hexane, dichlorométhane, chloroforme puis tétrahydrofurane. Toutes les fractions extraites, ainsi que le résidu qui reste dans la cartouche ont été analysés. La spectroscopie

infra-rouge montre là aussi, la présence de groupements nitriles dans chacune des fractions, exceptée celle au méthanol. Le spectre d'absorption électronique dans le DMF de la fraction récupérée dans la cartouche montre un maximum d'absorption à 614 nm, mais il s'agit d'un composé toujours insoluble.

Les polymères synthétisés selon les deux méthodes de couplage, présentent des caractéristiques optiques très proches. En l'absence de caractérisation des polymères, il est difficile de conclure quant à l'efficacité des deux méthodes. Par la suite, le couplage de Lemaire sera préféré au couplage de Stille, puisqu'il permet de réduire le nombre d'étapes et que les traitements sont plus aisés.

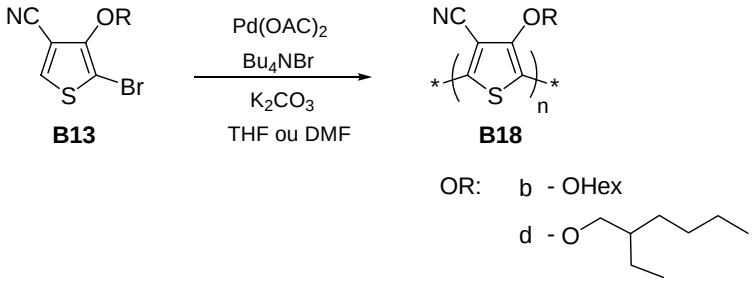


B13a **B18a**

Schéma 2.15

Afin d'obtenir des polymères plus solubles, le méthyle a été remplacé par un groupe hexyle. Le polymère a alors été synthétisé à partir de **B13b** suivant le couplage de Lemaire. Le traitement a été effectué de manière similaire et le composé obtenu est lui aussi très peu soluble. L'étude infra-rouge montre la présence de groupes nitriles (ν_{CN} = 2216 cm^{-1}) et le spectre d'absorption électronique réalisé en solution dans le THF présente un maximum d'absorption à 596 nm.

Le manque de solubilité observé peut être attribué à un fort empilement des chaînes de polymère par π-stacking. Pour diminuer ces interactions, sans perturber la planéité du système conjugué, nous avons choisi d'introduire une chaîne carbonée ramifiée (Schéma 2.16). Le couplage de Lemaire sur le composé **B13d** conduit, après traitement et purification classique, à un composé soluble dans le THF.



B13 **B18**

Schéma 2.16

Les fractions successives obtenues lors des extractions au soxlhet ont été analysées par UV-visible (Figure 2.8). On observe un déplacement bathochrome du maximum d'absorption avec le fractionnement : hexane (480 nm), dichlorométhane (496 nm), chloroforme (508 nm) puis THF (524 nm). Cette évolution est cohérente avec un allongement de la taille des polymères extraits lors du fractionnement. Le composé récupéré dans le THF constitue la fraction la plus importante. Son spectre infra-rouge confirme la présence de groupements nitriles avec un pic à 2219 cm^{-1} et le maximum d'absorption mesuré sur le spectre optique est de 524 nm en solution et de 574 nm sur film. Le déplacement bathochrome pour le film résulte probablement d'une réorganisation plus importante des chaînes du polymère à l'état solide (empilement). Le gap optique du polymère peut être estimé par extrapolation au pied de la bande à 1,59 eV sur film.

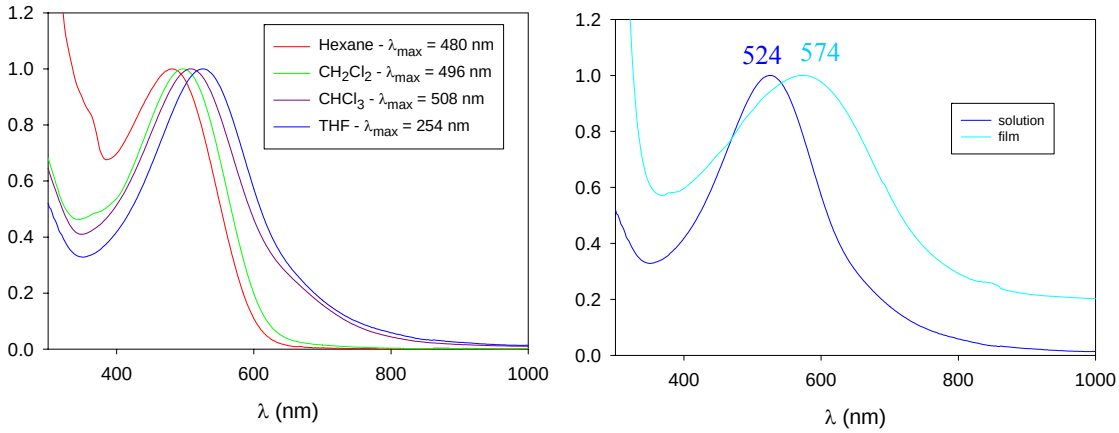


Figure 2.8 : Spectres d'absorption électronique des différentes fractions d'extraction du poly(B18d) – Spectres d'absorption électronique de la fraction extraite au THF en solution dans le THF et sur film

L'étude électrochimique du polymère obtenu a été réalisée en solution dans le dichlorométhane (Figure 2.9). On observe un pic d'oxydation réversible à 1,23 V vs Ag/AgCl et un pic de réduction irréversible à -1,07 V vs Ag/AgCl. Le gap électrochimique peut alors être estimé à 1,87 eV.

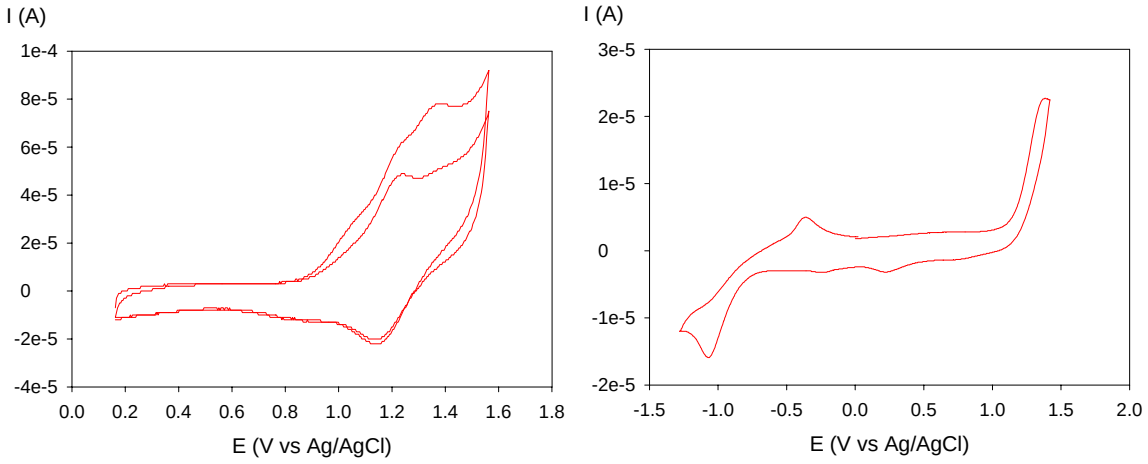
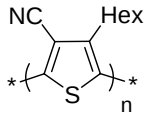
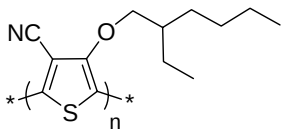


Figure 2.9 : Réponse de la fraction de B18d extraite au THF en solution dans le dichlorométhane, Bu_4NPF_6 10^{-1}M, v = 100 mV.s^{-1}, réf Ag/AgCl

Par comparaison avec les résultats publiés pour le poly(3-cyano-4-hexylthiophène), on observe une diminution du potentiel d'oxydation et une augmentation du potentiel de réduction (Tableau 2.5). Le gap électrochimique est réduit de 0,63 eV. Les spectres optiques des films de polymères montrent aussi une différence importante, puisque le polymère **B18d** absorbe entre 400 nm et 700 nm : il couvre la quasi-totalité du spectre visible (Figure 2.10) et s'avère donc potentiellement intéressant pour une incorporation dans des cellules photovoltaïques comme semi-conducteur.

Tableau 2.5 : Données électrochimiques des polymères B18d et P3CN4HT

Composés	Eox (V vsAg/AgCl)	Ered (V vsAg/AgCl)	gap électrochimique (eV)
 **P3CN4HT**	1,9	-1,4	2,5
 **B18d**	1,23	-1,07	1,87

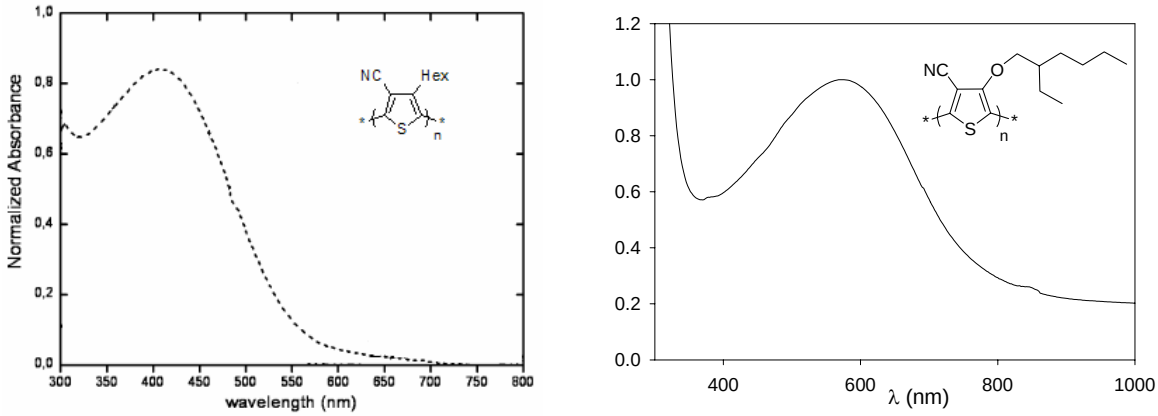


Figure 2.10 : Spectres optiques des polymères B18d et P3CN4HT sur film

5. Conclusion

Comparé au poly(4-cyano-3-hexylthiophène) P3CN4HT, la faible solubilité du poly(4-cyano-3-hexyloxythiophène) **B18b** peut être attribuée à la rigidification introduite par les interactions non liantes intramoléculaires S---O, qui améliore la planéité du système conjugué. Il peut ensuite apparaître à l'état solide un empilement dû à un fort π-stacking qui abaisse considérablement la solubilité.

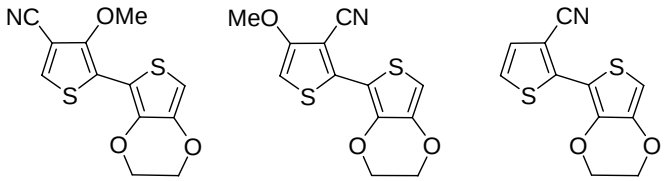
Ainsi, il apparaît que la recherche de nouveaux motifs à base d'alkoythiophènes pour préparer des polymères faible gap soit un compromis délicat entre l'augmentation de la planéité du système conjugué par les effet structurants de l'oxygène et la perte de solubilité, conséquence directe de la bonne planéité de ce système. Le choix du groupement porté par l'oxygène est alors prépondérant. Les différents essais que nous avons réalisés montrent que le simple allongement de la chaîne alkyle n'est pas suffisant pour contrer le π-stacking, l'introduction de ramifications s'avère indispensable. Toutefois, celles-ci doivent se situer suffisamment loin du système conjugué pour ne pas perturber la planéité mais seulement agir sur les empilements entre chaînes de polymères.

Finalement, compte tenu des premiers résultats que nous avons pu obtenir, le groupement alcoxy du composé **B8d** constitue un bon compromis pour l'obtention de tels matériaux. Afin de compléter sa caractérisation, ce polymère doit faire l'objet de nouvelles investigations, comme des mesures de perméation de gel ou des analyses en RMN du carbone afin de déterminer son taux de régiorégularité.

C. Dimères mixtes cyanométhoxythiophène - EDOT

1. Introduction

Face aux difficultés rencontrées lors de la polymérisation électrochimique des dimères **B11** et **B12**, nous nous sommes intéressés à des dimères mixtes à base d'EDOT afin de favoriser les processus d'électropolymérisation. Les deux structures possibles associant le 4-cyano-3-méthoxythiophène et l'EDOT ont été synthétisées. Dans le premier isomère **B19** le groupement nitrile est à l'extérieur et dans le second **B20** il se trouve à l'intérieur (Schéma 2.17). Afin de mieux rendre compte de l'effet des groupements méthoxy sur les propriétés électroniques des dimères et des polymères correspondants, un composé témoin **B21** sans le groupement méthoxy a également été synthétisé.



B19 **B20** **B21**

Schéma 2.17

2. Synthèse des dimères

Le dimère **B19** est obtenu avec un rendement de 59% à partir du 2-bromo-4-cyano-3-méthoxythiophène **B13a** par couplage de Stille avec le 2-tributylstannio-3,4-éthylène dioxythiophène **B22** (Schéma 2.18).

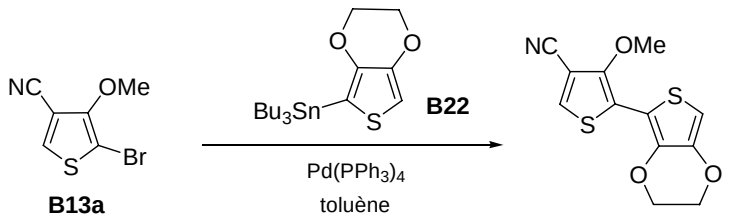


Schéma 2.18

Du fait de la grande difficulté pour obtenir le dérivé monobromé de l'EDOT et de son instabilité, la synthèse directe du dimère **B20** à l'aide du stannique **B14a** s'est révélée

infructueuse[#] (Schéma 2.19). Nous avons développé une autre voie de synthèse du dimère **B20** en exploitant le 3-hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène (Schéma 2.20). Ce dernier réagit avec 2 équivalents de dibrome dans l'acide acétique pour former le composé **B23** avec un rendement de 41%. Une réaction de Williamson avec un excès de MeI dans le DMF, conduit au composé **B24**, qui réagit avec le 2-tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène **B22** dans un couplage de Stille pour conduire au dimère **B25** avec un rendement de 60%. L'ester **B25** est saponifié, puis une décarboxylation au micro-onde en présence de chromite de cuivre dans la quinoléïne permet d'isoler **B27** avec un rendement global de 51% pour les deux étapes. La substitution du brome par un nitrile est faite par action du cyanure cuivreux dans le DMF en utilisant un réacteur à micro-onde, **B22** est obtenu avec un rendement de 55%.

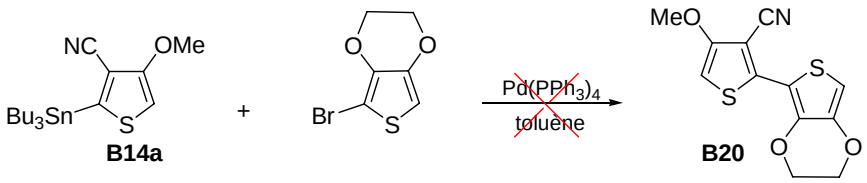


Schéma 2.19

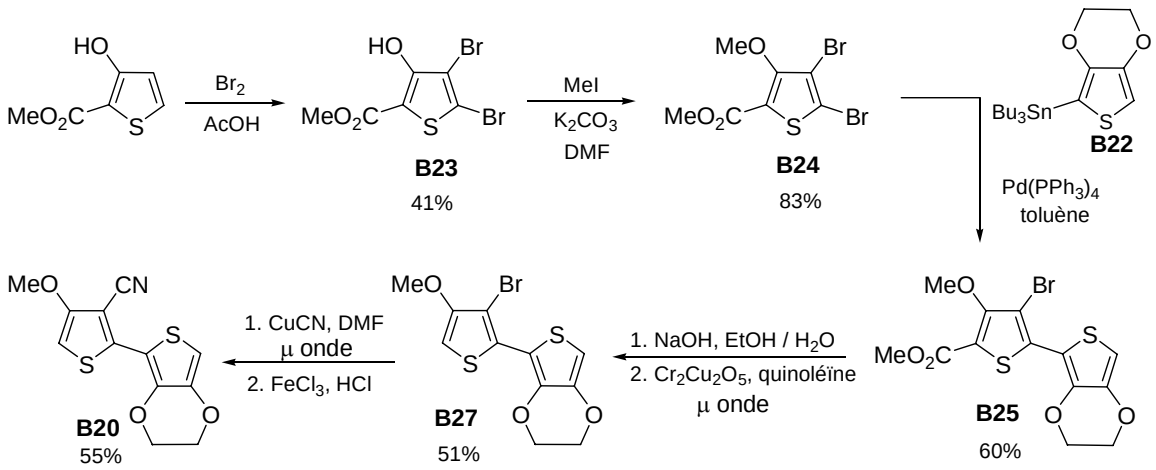


Schéma 2.20

La synthèse de **B21** se fait en 2 étapes à partir du 2,3-dibromothiophène (Schéma 2.21). Le dimère **B28** est obtenu avec un rendement de 56% par un couplage de Stille entre le 2,3-dibromothiophène et le 2-tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène **B22**, puis l'ajout de

[#] L'action de la NBS sur l'EDOT conduit systématiquement à un mélange d'EDOT et des dérivés monobromés et dibromés de l'EDOT qui sont très peu stables.

cyanure cuivreux dans le DMF, toujours en utilisant un réacteur à micro-onde, permet de substituer le brome par un nitrile pour donner **B21** avec un rendement de 55%.

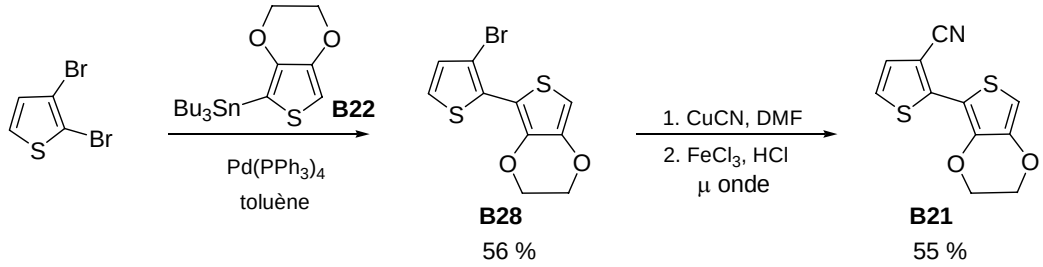


Schéma 2.21

3. Etude par diffraction des rayons X

Des monocristaux des dimères **B28**, **B20** et **B21** obtenus par évaporation lente d'une solution dichlorométhane/éthanol 1/1 ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Le dimère **B28** adopte une conformation *anti* plane (figure 2.11). La torsion entre les deux cycles thiophènes est inférieure à 1°. La distance courte d_{S---O} = 2,83 Å révèle l'existence d'une interaction intramoléculaire S---O. De plus, on observe une distance soufre brome d_{S---Br} = 3,22 Å, très inférieure à la somme des rayons de van der Waals du soufre et du brome (r_{wS} = 1,85 Å, r_{wBr} = 1,95 Å), qui indique l'existence d'une interaction intramoléculaire S---Br. Des conformations planes pour des bithiophènes portant un atome de brome en position 3 ont déjà été observées.[19,20] Par contre, quand les positions 3 et 3' sont substituées, la molécule est fortement tordue, indiquant que dans ce cas les répulsions stériques l'emportent sur les interactions intramoléculaires.[21]

Le dimère **B28** cristallise dans un groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$. La structure présente un arrangement des molécules dit en chevron "herringbone packing". Dans une colonne d'empilement, les motifs EDOT se superposent avec un léger décalage sans présenter de fortes interactions. La distance entre les deux atomes de soufre de deux unités EDOT est de 4,11 Å. On observe la même distance entre deux atomes de brome.

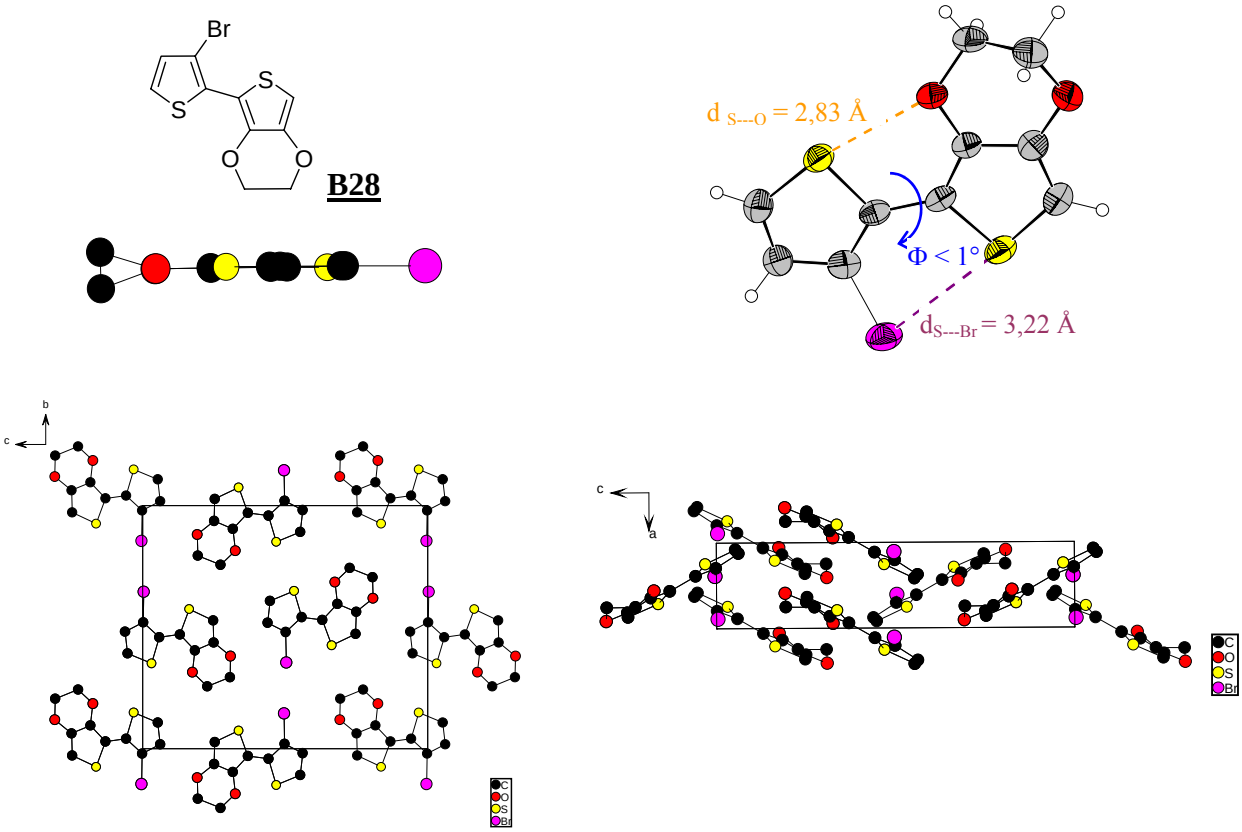


Figure 2.11 : Vue ORTEP du dimère B28, empilement des dimères dans la maille

Le dimère **B21** cristallise dans un système monoclinique $P2_1/n$. Sa structure RX, représentée sur la figure 2.12 montre que la molécule adopte une conformation anti plane stabilisée par une interaction S---O (d_{S---O} = 2,87 Å). La structure est également caractérisée par un arrangement en chevron. Dans chaque colonne d'empilement, les motifs EDOT d'une part et 3-cyanothiophène d'autre part viennent se superposer parfaitement. On n'observe pas de dimérisation et les interactions restent faibles. Les distances intermoléculaires sont de 4,19 Å.

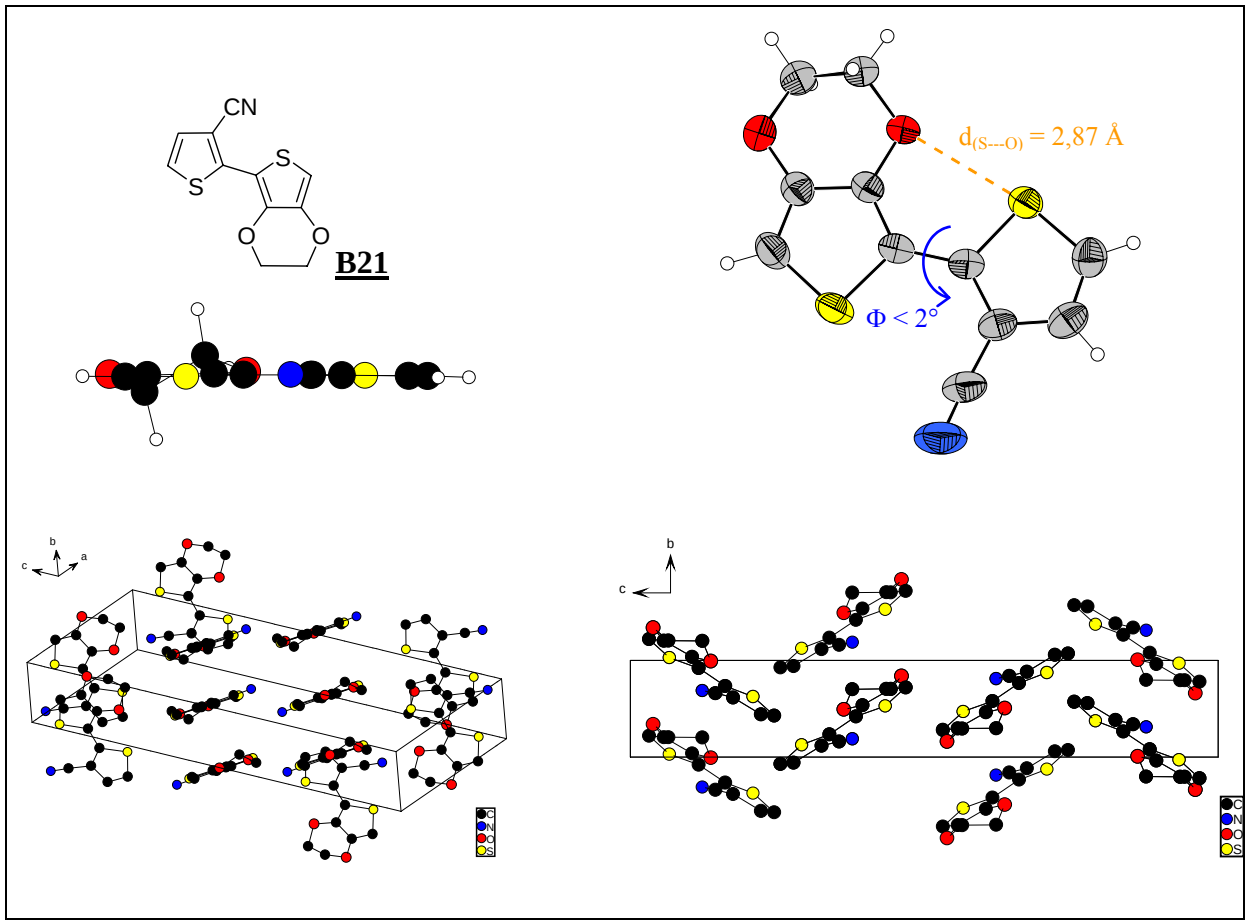


Figure 2.12 : Vue ORTEP du dimère B21, empilement des dimères dans la maille

Le composé **B20** cristallise dans un système triclinique P-1 (Figure 2.13). La molécule est plane avec, comme attendu, un oxygène de l'EDOT qui intervient dans une interaction intramoléculaire S---O (d_{S---O} = 2,91 Å). Le groupement méthoxy est dans le plan défini par les cycles thiophènes. Les molécules s'empilent suivant l'axe a en formant des dimères dans lesquels un motif EDOT se superpose à un cycle cyanométhoxythiophène. Les distances S---S entre deux thiophènes superposés sont de 3,87 Å. Les dimères s'empilent en présentant un léger décalage entre eux, ce qui implique de très faibles interactions entre les molécules des dimères les plus proches.

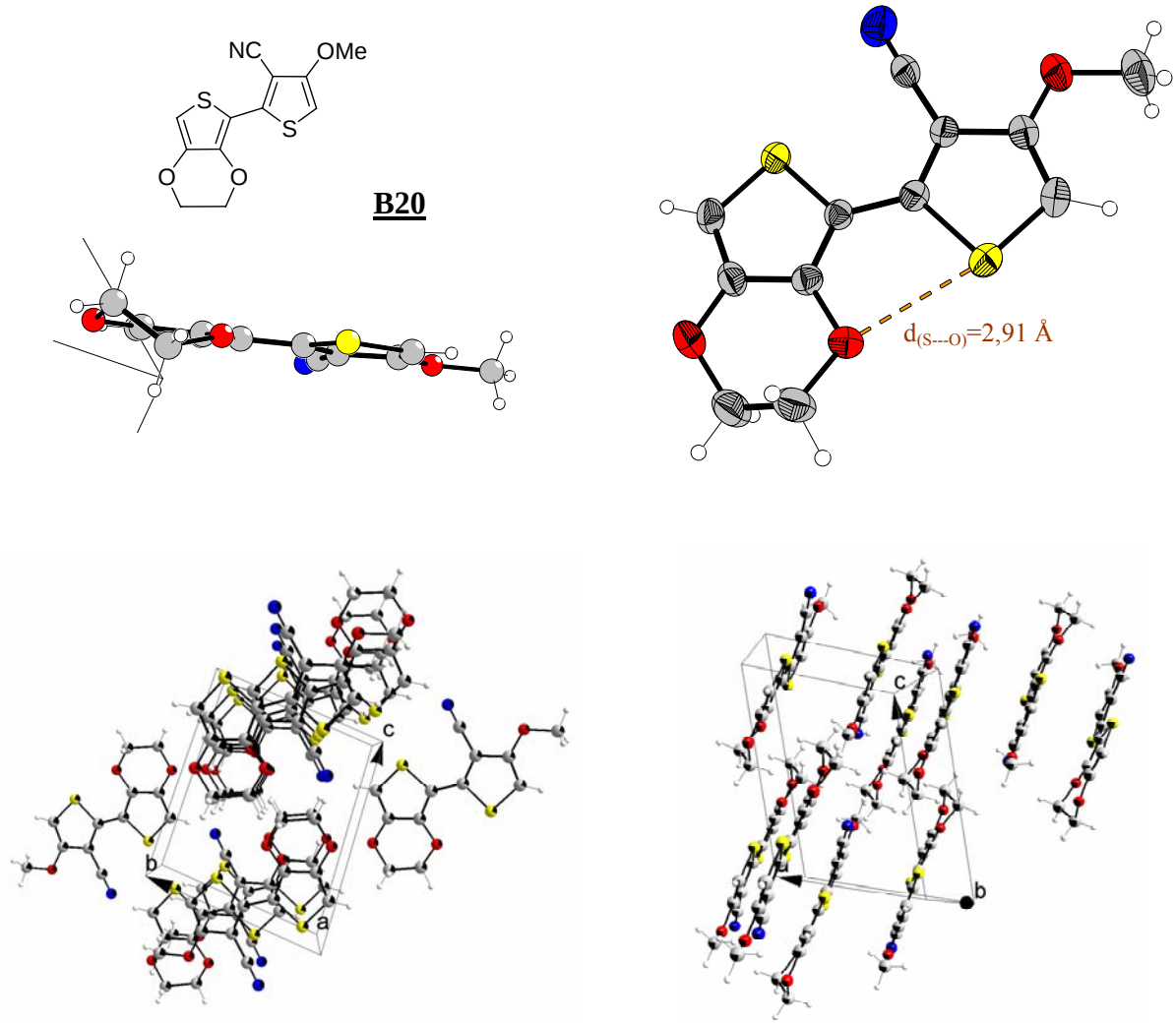
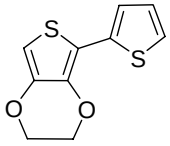
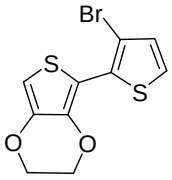
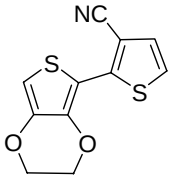
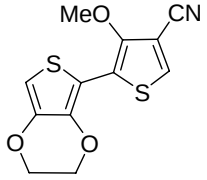
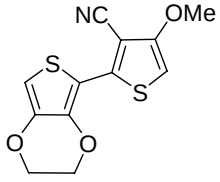


Figure 2.13 : Vue ORTEP du dimère B20, empilement des dimères dans la maille

4. Propriétés optiques des dimères

Les spectres d'absorption électronique des dimères **B28**, **B21**, **B20** et **B19** ont été enregistrés en solution dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption et les gaps optiques sont rassemblés dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Données d'absorption électronique des dimères

Composés	λ_{max} (nm)	λ (nm)	ΔE (eV)
 **T-EDOT**	318	-	3,58
 **B28**	316	-	3,6
 **B21**	338	-	3,31
 **B19**	328	294	3,40
 **B20**	349	293	3,18

Le spectre d'absorption électronique du dimère **B28**, représenté sur la Figure 2.14, montre une large bande d'absorption possédant une structure fine vibronique bien définie, caractéristique d'une rigidification du système conjugué avec un λ_{max} de 316 nm. Sur la base des observations précédentes, les interactions intramoléculaires non liantes S---O et S---Br observées à l'état solide persistent en solution et limitent le désordre rotationnel entre les deux thiophènes. Par comparaison, le spectre du dimère T-EDOT présente une structure fine moins

bien résolue, montrant que pour **B28** l'interaction S---Br participe pleinement à la rigidification de la molécule.

Pour le composé **B21** (Figure 2.14), la substitution du brome par le groupement nitrile provoque l'atténuation de la structure fine vibronique puisque seule une interaction non liante S---O rigidifie la molécule. Par contre le déplacement bathochrome de 22 nm indique que le caractère fortement accepteur du groupement nitrile contribue à diminuer le gap.

Les spectres des deux dimères **B20** et **B19** enregistrés dans les mêmes conditions, présentent deux bandes d'absorptions bien séparées (figure 2.14). Comme précédemment pour les dimères **B11** et **B12**, les bandes à haute énergie, respectivement à 294 nm pour **B19** et 293 nm pour **B20**, sont manifestement liées à la présence du motif 4-cyano-3-méthoxythiophène. Ces bandes ne sont pas modifiées par la structure des deux isomères. Par contre, la position des groupements nitriles et méthoxy a une influence sur les bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus basse énergie, influant à la fois sur les coefficients d'absorption molaire et les maxima d'absorption. Le composé **B20** avec le groupement méthoxy en position externe possède la plus grande valeur de λ_{max} = 349 nm et de $\varepsilon = 1{,}4.10^5$ L.cm^{-1}.mol^{-1}. Comparé à **B21**, l'introduction du groupement méthoxy produit un déplacement bathochrome du λ_{max} de 11 nm. A l'inverse, pour le composé **B19** qui ne possède pas d'alternance D/A, le spectre d'absorption présente à la fois un déplacement vers le bleu du λ_{max} et une diminution du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon = 10^5$ L.cm^{-1}.mol^{-1}.

Ces résultats suggèrent qu'une structure alternée D/A favoriserait une meilleure délocalisation du système π le long de la chaîne conjuguée.

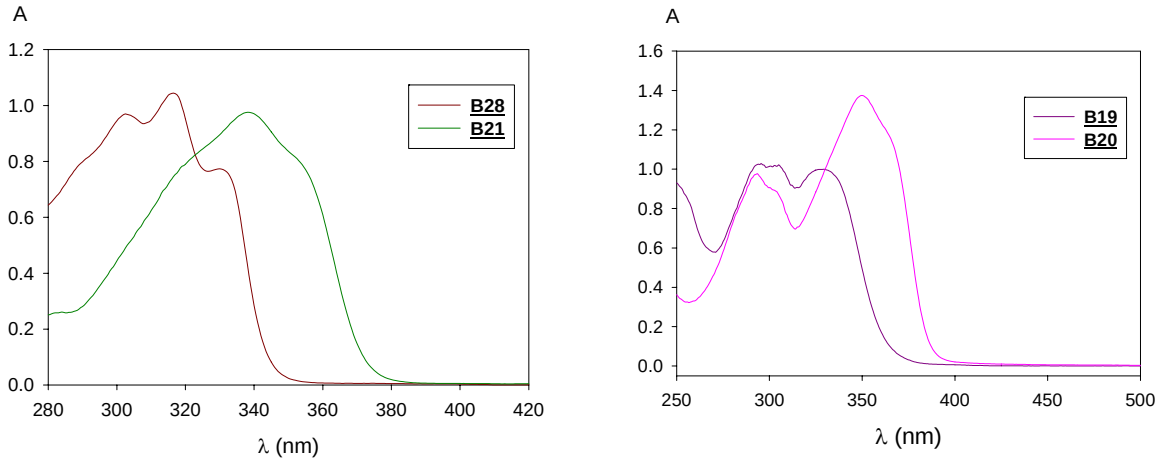


Figure 2.14 : Spectres d'absorption électronique des dimères à 10^{-5}M dans CH_2Cl_2

5. Calculs théoriques

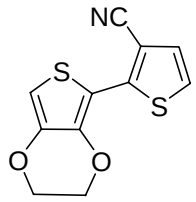
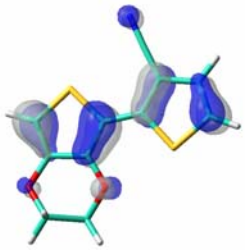
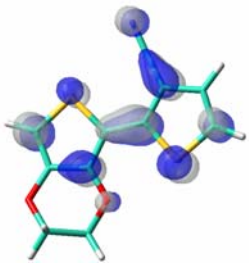
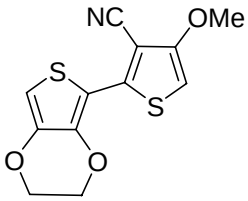
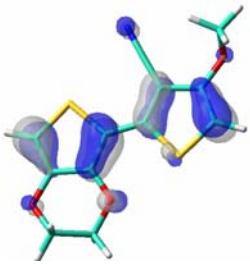
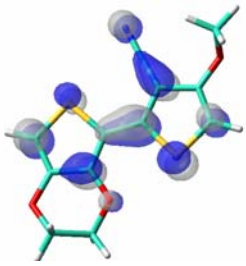
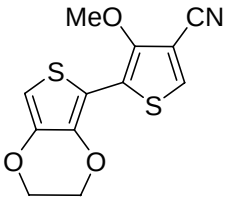
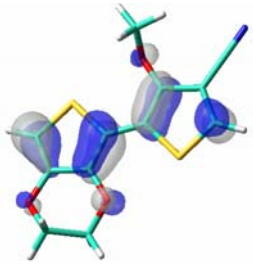
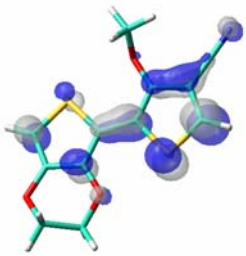
Afin de mieux comprendre l'influence des positions des groupements nitrile et méthoxy sur les propriétés électroniques des dimères, des calculs théoriques d'optimisation géométrique basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3Lyp) avec le logiciel Gaussian 03 utilisant les bases 6-31G (d,p) ont été effectués. Le tableau 2.7 rassemble les résultats de l'optimisation ainsi que les niveaux d'énergie pour la HOMO et la LUMO pour les trois dimères.

L'optimisation géométrique conduit à des conformations planes pour les trois composés **B21**, **B19** et **B20**, dans lesquels les thiophènes adoptent une orientation *anti*, comme observé à l'état solide avec les structures RX de **B20** et **B21**. Les gaps théoriques suivent bien les résultats des gaps optiques à savoir $\Delta E_{B22} > \Delta E_{B29} > \Delta E_{B23}$ mais avec des différences plus atténuées. Le dimère **B21** possède un gap théorique de 3,89 eV, calculé à partir des niveaux énergétiques de sa HOMO (-5,60 eV) et de sa LUMO (-1,71 eV). Le dimère **B20** se différencie de **B21** par la présence d'un groupement donneur supplémentaire. Celui-ci conduit à une légère augmentation du niveau de la HOMO (-5,58 eV) et une légère diminution du niveau de la LUMO (-1,74 eV). Si on compare maintenant **B19** par rapport à son isomère **B20**, on peut noter une augmentation du niveau de la HOMO de + 0,11 eV et une augmentation plus importante du niveau de la LUMO de + 0,30 eV. Ainsi, comparé à **B21** qui présente une structure de type A-D, l'alternance (DA)-D de **B20** se traduit bien par une diminution du gap, tandis que pour **B19**, la structure (AD)-D provoque une augmentation du gap.

L'analyse des orbitales moléculaires des dimères montre une bonne délocalisation de la densité électronique le long du système conjugué pour la HOMO. Pour les trois dimères, on peut noter que la densité électronique portée par l'oxygène interne du pont éthylènedioxy est supérieure à celle de l'oxygène externe, suggérant que l'effet donneur des oxygènes serait plus marqué lorsque ceux-ci se situent en position interne. On constate le même phénomène pour l'oxygène du groupement méthoxy, puisque dans le dimère **B20** la densité électronique sur cet oxygène est plus faible que celle observée dans **B19**. L'effet donneur du méthoxy dans le dimère **B20** est donc assez limité, ce qui explique le faible impact sur les niveaux de la HOMO et de la LUMO comparé au dimère **B29**. On observe aussi le même effet pour les groupements nitriles au niveau de la LUMO, à savoir une densité plus importante lorsque ceux-ci sont en position interne.

Ainsi pour **B19**, l'effet donneur du groupement méthoxy est accentué tandis que l'effet accepteur du nitrile est diminué, conduisant à une augmentation des niveaux de la HOMO et de la LUMO.

Tableau 2.7 : Niveaux énergétiques calculés pour les différents dimères

composés	Calculs théoriques E_{HOMO} / E_{LUMO} (eV)		Gap (eV)
 **B21**	 HOMO - 5,60	 LUMO - 1,71	ΔE = 3,89
 **B20**	 HOMO - 5,58	 LUMO - 1,74	ΔE = 3,84
 **B19**	 HOMO - 5,47	 LUMO - 1,44	ΔE = 4,03

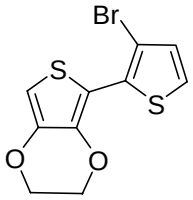
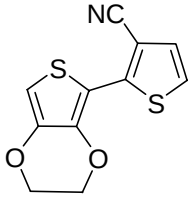
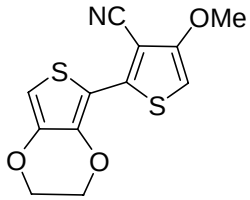
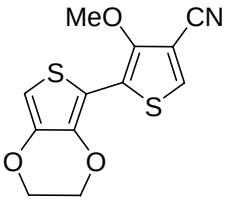
6. Propriétés électrochimiques des dimères

Les propriétés électrochimiques des dimères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile. Tous les composés présentent une vague d'oxydation irréversible et le tableau 2.8 réunit les valeurs des potentiels d'oxydation correspondants à la génération du radical cation.

Les valeurs des potentiels d'oxydation sont cohérantes avec les résultats des calculs théoriques. Le dimère **B19** pour lequel les calculs indiquent le niveau de la HOMO le plus haut possède le potentiel d'oxydation le plus bas à 1,10 V. A l'inverse, le composé **B21** avec

un potentiel d'oxydation de 1,37 V est le plus difficile à oxyder. Comme attendu, le potentiel d'oxydation de **B28** est plus faible que celui de **B21** traduisant bien le fort caractère électroaccepteur du groupement nitrile. On trouve aussi une bonne cohérence sur les écarts mesurés puisque **B20** et **B21** possèdent des Eox proches tout comme les niveaux théoriques de leur HOMO.

Tableau 2.8 : Données électrochimiques des dimères – [a]monomère 10^{-3} M / Bu_4NPF_6 10^{-1} M / ACN

Composés		Eox[a] V vs Ag/AgCl	Niveau de la HOMO
	**B28**	1.22	-
	**B21**	1.37	-5,60 eV
	**B20**	1.31	-5,58 eV
	**B19**	1.10	-5,47 eV

7. Electropolymérisation des dimères

L'électropolymérisation des différents dimères a été effectuée en conditions potentiodynamiques par application de balayages récurrents de potentiel, ce qui permet de visualiser le processus de croissance des polymères. Les données électrochimiques sont regroupées dans le tableau 2.9.

La figure 2.15 présente les CVs d'électropolymérisation des composés **B28** et **B21** ainsi que les réponses électrochimiques des polymères correspondants enregistrées dans un milieu électrolytique exempt de monomère.

L'électropolymérisation potentiodynamique des composés **B28** et **B21** induit la croissance régulière d'un polymère avec l'apparition d'un système rédox à plus faible potentiel. Les réponses électrochimiques des deux polymères présentent en oxydation un large système redox qui suggère la formation de polymères relativement polydisperses.

Pour le poly(**B28**), l'oxydation débute vers 0 V vs Ag/AgCl et présente deux pics à 0,3 V et 1 V vs Ag/AgCl. Pour le poly(**B21**), l'oxydation du polymère débute vers 0,1 V et présente deux pics d'oxydation respectivement à 0,4 V et 1,1 V.

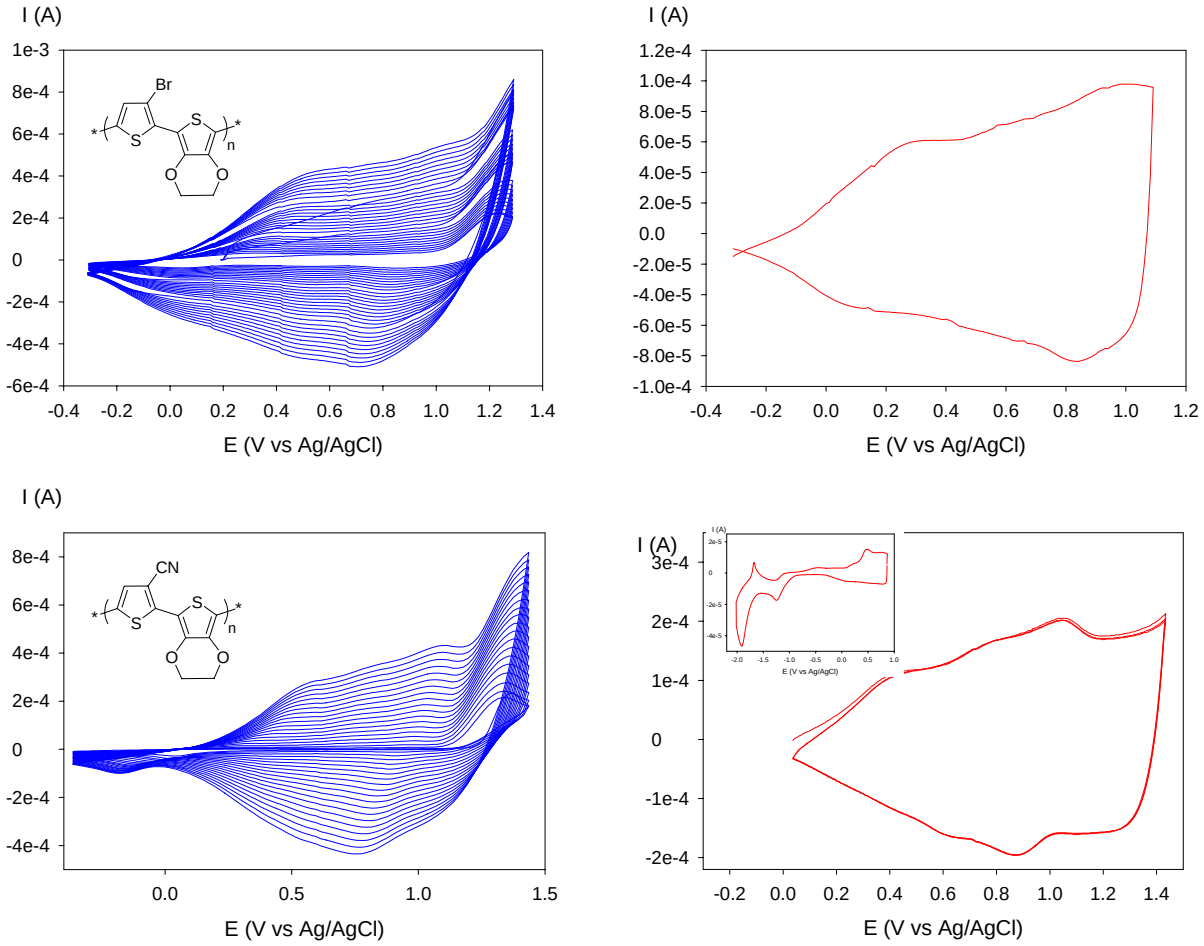


Figure 2.15 : Electrodéposition potentiodynamique et réponse des poly(B28) et poly(B21). Milieu de synthèse B28 ou B21 10^{-3}M / Bu_4NPF_6 10^{-1}M / ACN, milieu d'analyse Bu_4NPF_6 10^{-1}M / ACN, v=100 mV.s^{-1}, réf Ag/AgCl

L'électropolymérisation potentiodynamique du composé **B19**, au-delà du pic d'oxydation du monomère, induit la croissance d'un nouveau système rédox entre -0,4 et 1 V vs Ag/AgCl correspondant à l'oxydation du poly(**B19**) déposé à l'électrode (Figure 2.16). Si on limite le balayage à 1,1 V, la croissance du polymère est plus difficile et conduit à un film

de mauvaise qualité. L'étude de la réponse du polymère déposé sur l'électrode montre que le poly(**B19**) présente un pic d'oxydation réversible à 0,68 V vs Ag/AgCl et un pic de réduction irréversible à -2,2 V vs Ag/AgCl, qui correspond à la réduction des groupements nitriles. Le gap électrochimique est estimé à 2,26 eV, en prenant le début des pics d'oxydation et de réduction. Après un passage en réduction, l'intensité diminue devenant quasiment nulle, le polymère s'est décroché. Dans le cas du composé **B20**, l'électropolymérisation potentiodynamique, jusqu'à 1,2 V induit la croissance régulière d'un polymère à l'anode. Le poly(**B20**) présente une oxydation réversible à 0,28 V et une réduction réversible à -1,82 V, qui correspond aux dopages P et N du système conjugué. Le gap électrochimique évalué à 1,45 eV est plus faible que celui du poly(**B19**), ce qui indique l'existence d'un système conjugué effectif plus long.

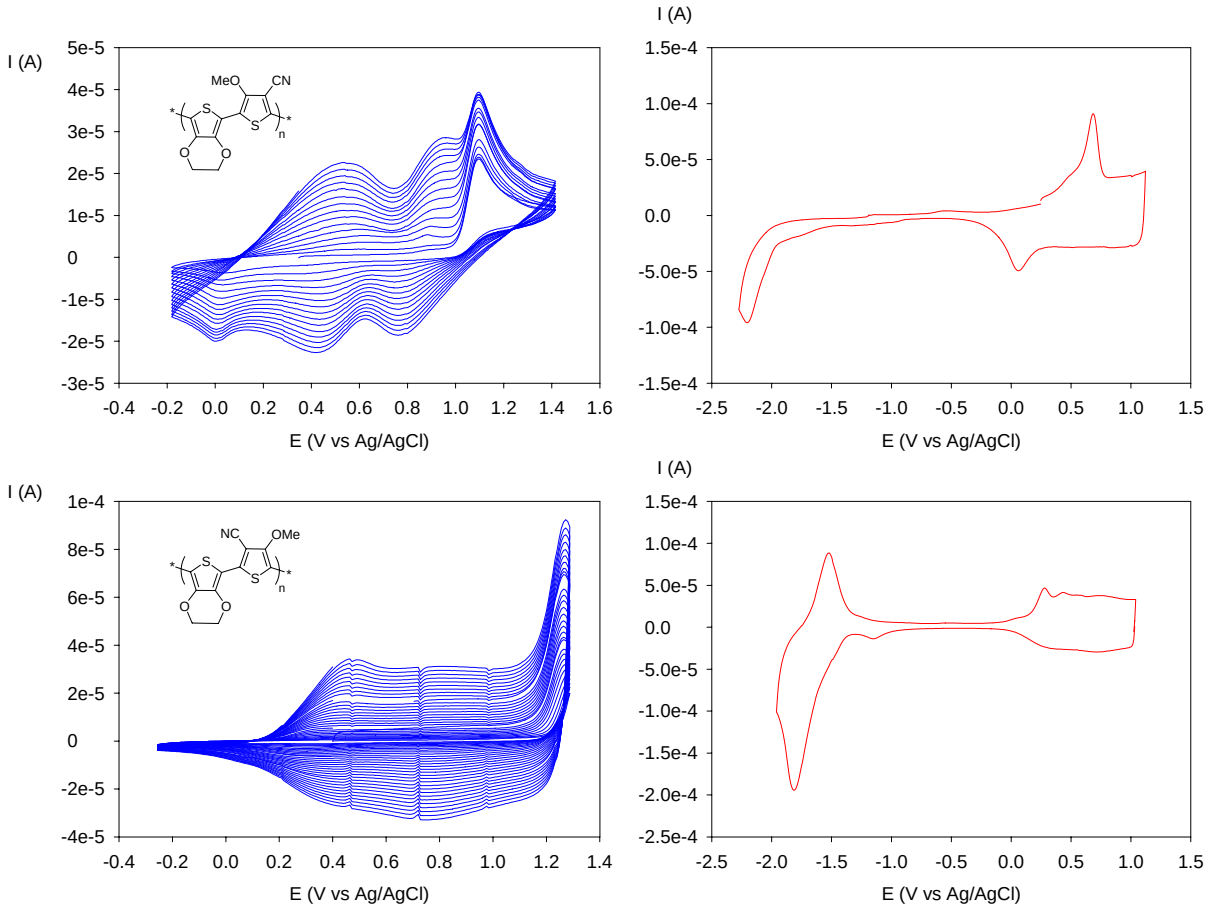


Figure 2.16 : Electrodéposition potentiodynamique et réponse des poly(B19) et poly(B20). Milieu de synthèse B19 ou B20 10^{-3}M / Bu_4NPF_6 10^{-1}M / ACN, milieu d'analyse Bu_4NPF_6 10^{-1}M / ACN, v=100 mV.s^{-1}, réf Ag/AgCl

Pour ces quatre dimères, on peut souligner le rôle essentiel de l'EDOT, qui favorise le processus d'électropolymérisation même en présence des groupements nitriles.

Tableau 2.9 : Données électrochimiques et optiques des différents polymères – [a]potentiels de pic – [b]gap estimé entre les pieds des pics d'oxydation et de réduction – [c]par extrapolation au pied de la bande

Composés	Epa[a] V vs Ag/AgCl	Epc[a] V vs Ag/AgCl	Gap électrochimique[b] (eV)	Gap optique[c] (eV)
Poly(**B28**)	0,30	-	-	1,77
poly(**B21**)	0,47	-1,91	1,88	1,73
poly(**B19**)	0,68	-2,20	2,26	1,78
poly(**B20**)	0,28	-1,82	1,45	1,53

Pour chacun des dimères, nous avons regardé l'évolution de l'intensité des courants d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage afin de vérifier que le polymère étudié était bien fixé sur l'électrode. Sur la figure 2.17 sont représentées les différentes courbes obtenues en faisant varier la vitesse de balayage de 50 à 200 $mV.s^{-1}$ et la courbe reliant la vitesse de balayage à l'intensité dans le cas du poly(**B20**). Cette dernière est linéaire indiquant que l'intensité est proportionnelle à la vitesse de balayage comme attendu pour une espèce électroactive immobilisée sur l'électrode et exempte des phénomènes de diffusion.

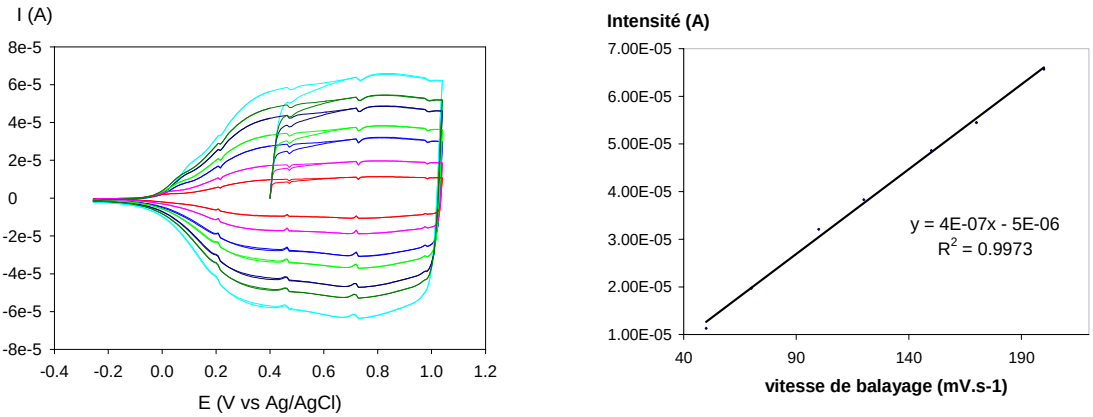


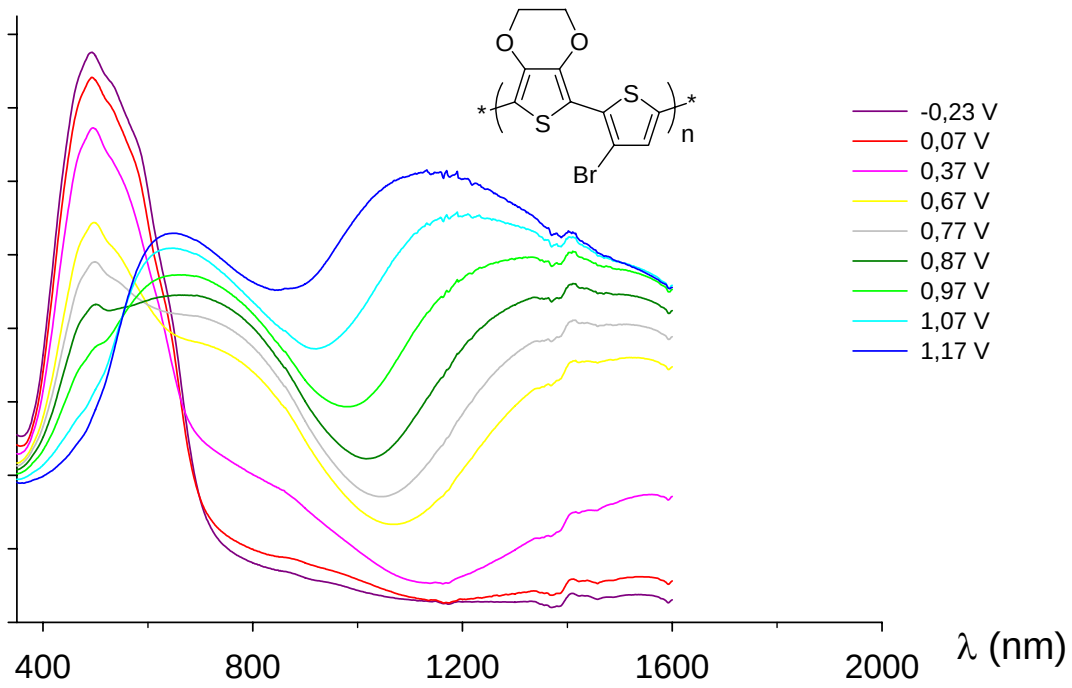
Figure 2.17 : Etude de l'intensité en fonction de la vitesse de balayage pour le poly(B20) déposé sur électrode de platine. Milieu d'analyse Bu_4NPF_6 10^{-1}M / ACN, v = 100 $mV.s^{-1}$, réf Ag/AgCl

Les différents polymères ont été déposés sur ITO en mode potentiostatique afin d'étudier leurs propriétés optiques.

Le spectre d'absorption électronique du poly(**B28**) déposé sur ITO est présenté sur la figure 2.18, la bande d'absorption présente une très légère structure vibronique qui suggère une rigidification des chaînes de polymères via les interactions intramoléculaires S---O et S---Br. Il est à noter que le poly(**B28**) constitue un premier exemple de polymère conjugué rigidifié par des interaction S---Br.

L'oxydation du polymère à potentiel contrôlé s'accompagne de la disparition de la bande à 492 nm et de l'apparition de deux bandes vers 800 nm et 1500 nm, qui correspondent aux bandes caractéristiques des polarons. A potentiel plus élevé, la bande intense vers 1100 nm peut être attribuée à la formation de bipolarons. Le polymère passe du rouge orangé à l'état neutre au bleu intense à l'état oxydé.

Le spectre d'absorption électronique du poly(**B21**) présenté sur la figure 2.19, est nettement différent. Le spectre présente deux bandes distinctes à 450 nm et 577 nm. Le gap optique évalué au pied de la bande à plus basse énergie est de 1,73 eV. L'oxydation conduit à l'apparition de deux bandes polaroniques à 880 nm et 1430 nm. On observe également un déplacement vers le rouge de la bande à 450 nm, tandis que celle à 577 nm diminue. Pour un potentiel d'oxydation plus important, le film présente une bande à 1030 nm qui peut être attribuée aux bipolarons, ainsi qu'une bande intense à 558 nm. Le système est réversible en procédant à une dizaine de cycles d'oxydation et de réduction.



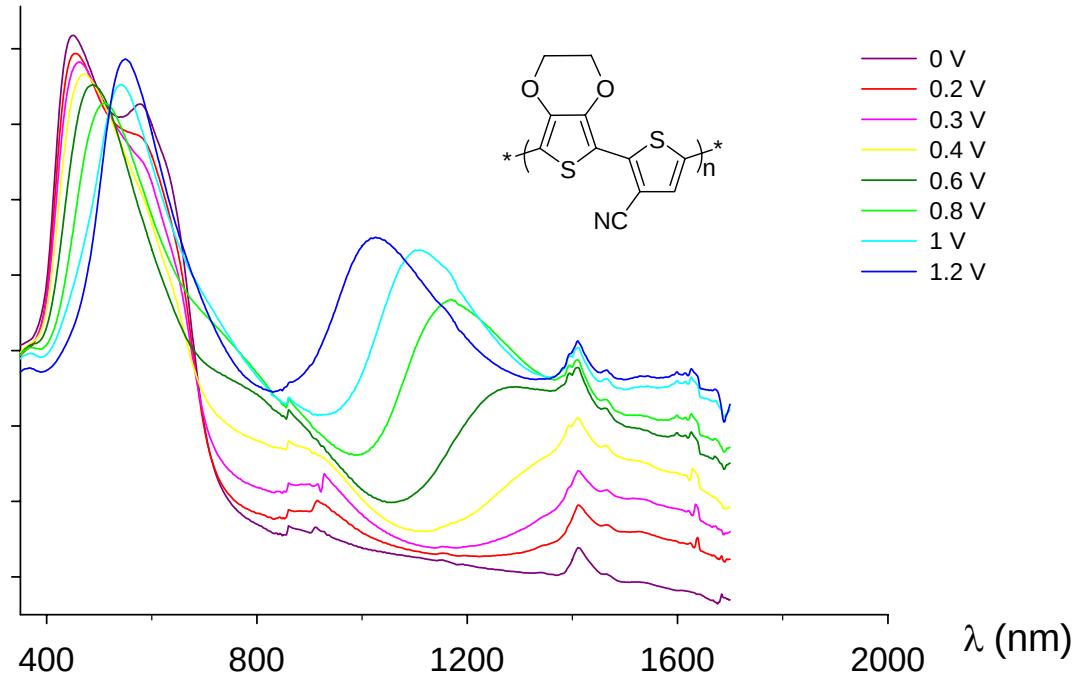


Figure 2.18 : Spectres d'absorption électronique des poly(B28) et poly(B21) déposés sur ITO à différents états d'oxydation – Potentiels exprimés en V vs Ag/AgCl

Les spectres d'absorption électronique des poly(**B19**) et poly(**B20**) déposés sur ITO sont présentés sur les figures 2.19. Le spectre du poly(**B20**) présente une structure fine vibronique avec un maximum d'absorption à 601 nm et un épaulement à 683 nm. Le gap optique peut être estimé à 1,53 eV par extrapolation au pied de la bande. Le poly(**B20**) passe du bleu violet à l'état neutre au bleu pâle après oxydation. L'état oxydé présente deux bandes à 820 nm et 1600 nm, qui doivent correspondre aux transitions électroniques pour les polarons.

Le spectre d'absorption électronique du poly(**B19**) présente un maximum d'absorption de 472 nm et le gap est évalué à 1,78 eV. Pour le poly(**B19**), les deux bandes des polarons se situent à 620 nm et 1200 nm. Le polymère est rouge à l'état neutre et bleu intense à l'état oxydé.

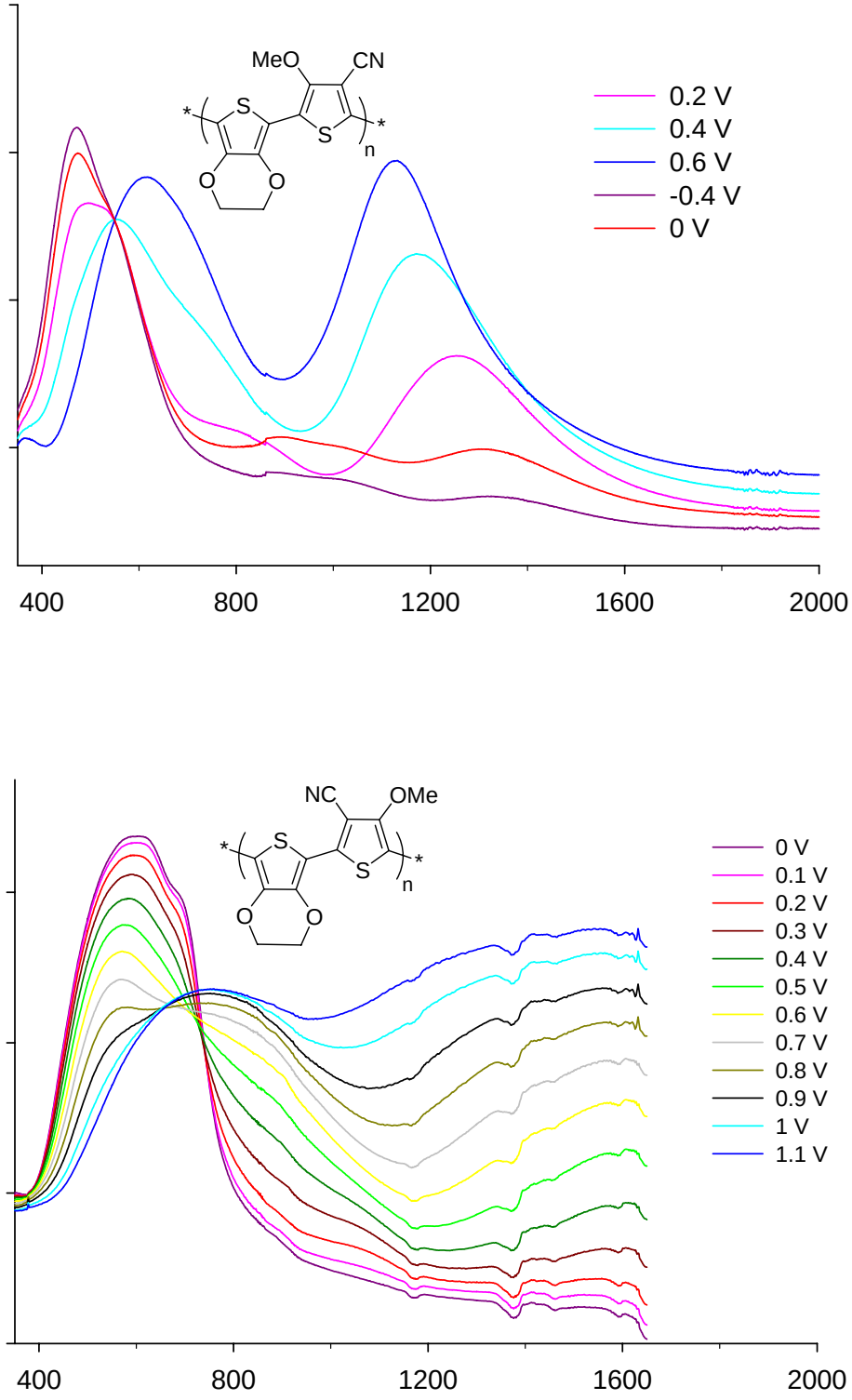
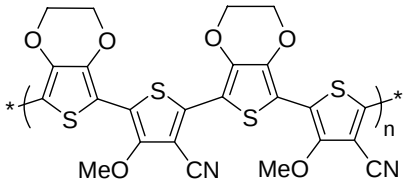


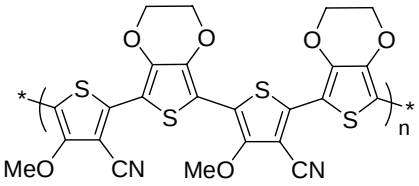
Figure 2.19 : Spectres d'absorption électronique des poly(B19) et poly(B20) déposés sur ITO à différents états d'oxydation – Potentiels exprimés en V vs Ag/AgCl

8. Conclusion

Associé au 4-cyano-3-méthoxythiophène, le motif EDOT a favorisé les processus d'électropolymérisation, puisqu'il a permis d'obtenir des polymères. Les composés **B19** et **B20** conduisent à la croissance de polymères possédant des propriétés électrochimiques et optiques différentes. En supposant que l'électropolymérisation permet l'obtention de polymères présentant une alternance EDOT-cyanométhoxythiophène, les deux dimères doivent conduire à des polymères ayant une même structure (Schéma 2.22). Le poly(**B20**) présente un gap optique et électrochimique plus faible que le poly(**B19**), ce qui traduit une meilleure conjugaison effective. Puisque les polymères ont une même base structurale, ce résultat provient d'un meilleur processus d'électropolymérisation pour **B20**. Le groupement méthoxy en position externe favorise la croissance des polymères. On ne peut toutefois pas négliger la probabilité d'obtenir des séquences non alternées avec des unités bis-EDOT.



poly(B19)



poly(B20)

Schéma 2.22

Références

1 P. Blanchard, P. Leriche, P. Frère, and J. Roncali, *Handbook of Conducting Polymers (3rd Edition)*, 2007, **1**, 13/1.

2 J. Roncali, *Macromol. Rapid Comm.*, 2007, **28**, 1761.

3 C. L. Chochos, S. P. Economopoulos, V. Deimede, V. G. Gregoriou, M. T. Lloyd, G. G. Malliaras, and J. K. Kallitsis, *J.Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 10732.

4 J. Gierschner, J. Cornil, and H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 173.

5 A. Cihaner and A. M. Oenal, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **601**, 68.

6 P. R. Huddleston and J. M. Barker, *Synth. Comm.*, 1979, **9**, 731.

7 C. Corral and J. Lissavetzky, *Synthesis*, 1984, 847.

8 J. Zanon, A. Klapars, and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2890.

9 K. W. Rosenmund and E. Struck, *Ber. Deuts. Chem. Ges. B*, 1919, **52B**, 1749.

10 M. Sundermeier, A. Zapf, and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1661.

11 M. Alterman and A. Hallberg, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7984.

12 T. Schareina, A. Zapf, and M. Beller, *Chem. Comm. (Cambridge, United Kingdom)*, 2004, 1388.

13 J. Van Soolingen, H. D. Verkruijsse, M. A. Keegstra, and L. Brandsma, *Synth. Comm.*, 1990, **20**, 3153.

14 P. Rossy and W. Hoffmann, in 'Thiophene compounds', Application: DE, 1977.

15 [(a)] P. G. Baraldi, G. P. Pollini, V. Zanirato, A. Barco, and S. Benetti, *Synthesis*, 1985, 969 - [(b)] P. G. Baraldi, B. Cacciari, S. Manfredini, G. P. Pollini, D. Simoni, G. Spalluto and V. Zanirato, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 1461.

16 L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, and M. Munakata, *J.Chem. Soc., Dalton Trans. Inorg. Chem.*, 1996, 2031.

17 M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, and K. Furuichi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3305.

18 J. Hassan, E. Schulz, C. Gozzi, and M. Lemaire, *J. Mol. Cat. A*, 2003, **195**, 125.

18b J. Fournier, L. Joucla, E. David and M. Lemaire, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 3221.

19 L. Antolini, F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, and L. Schenetti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1997, 1957.

20 G. J. Pyrka, Q. Fernando, M. B. Inoue, and M. Inoue, *Acta Cryst. C*, 1988, **C44**, 1800.

21 L. Antolini, U. Folli, F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, and L. Schenetti, *Acta Polymerica*, 1998, **49**, 248.

Chapitre 3

Polymères conjugués dérivés de dialcoxythiénothiophènes

A. Introduction

Du fait de leurs structures rigides intrinsèques et de leurs propriétés électroniques spécifiques les hétérocycles fusionnés du thiophène font l'objet d'un regain d'intérêt depuis quelques années.

Des oligomères ou polymères obtenus par couplage d'unités fusionnées courtes **A**,[1,2] **B**[3] et **C**[4] ou présentant une structure totalement fusionnée linéaire **D**,[5-7] en hélice **E**[8,9] voire en fleur **F**[10] ont été élaborés (Schéma 3.1) et souvent utilisés comme semi-conducteurs dans des transistors à effet de champ.

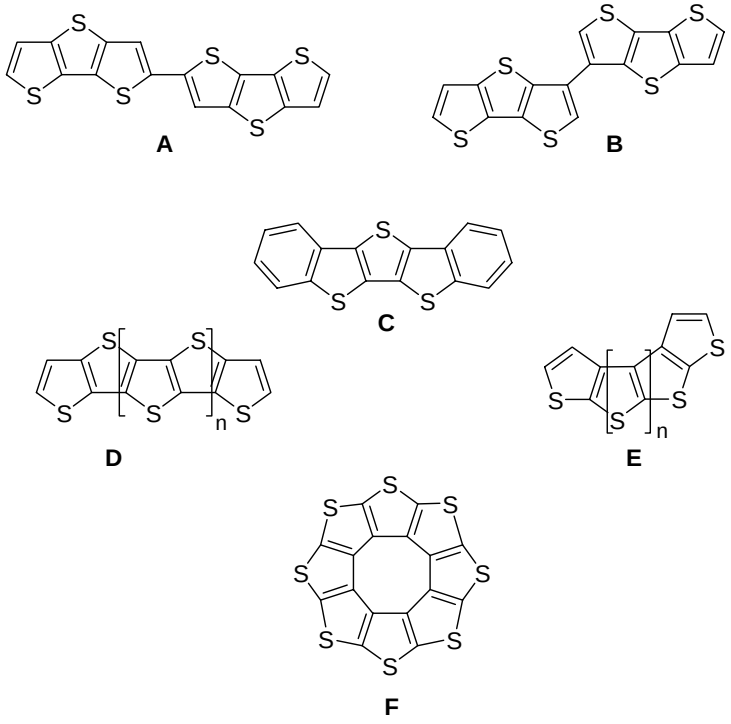


Schéma 3.1

Les thiénothiophènes, qui constituent le système fusionné le plus court, présentent 4 structures distinctes. Les 4 isomères du thiénothiophène sont (Schéma 3.2) : le thiéno[3,2-b]thiophène (**T32bT**), le thiéno[2,3-b]thiophène (**T23bT**), le thiéno[3,4-b]thiophène (**T34bT**) et le thiéno[3,4-c]thiophène (**T34cT**). Les trois premiers isomères sont stables tandis que le dernier est instable. La structure électronique des électrons π diffère pour chaque isomère. Les polymères issus de **T23bT**, **T32bT** et **T34bT**, représentés sur le schéma 3.3, auront des propriétés totalement différentes.[11]

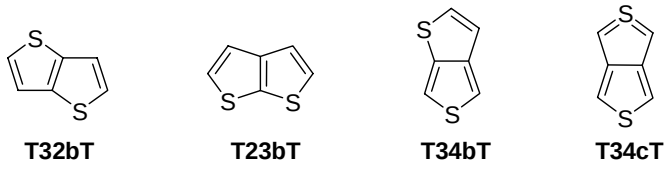


Schéma 3.2: Les 4 isomères du thiénothiophène

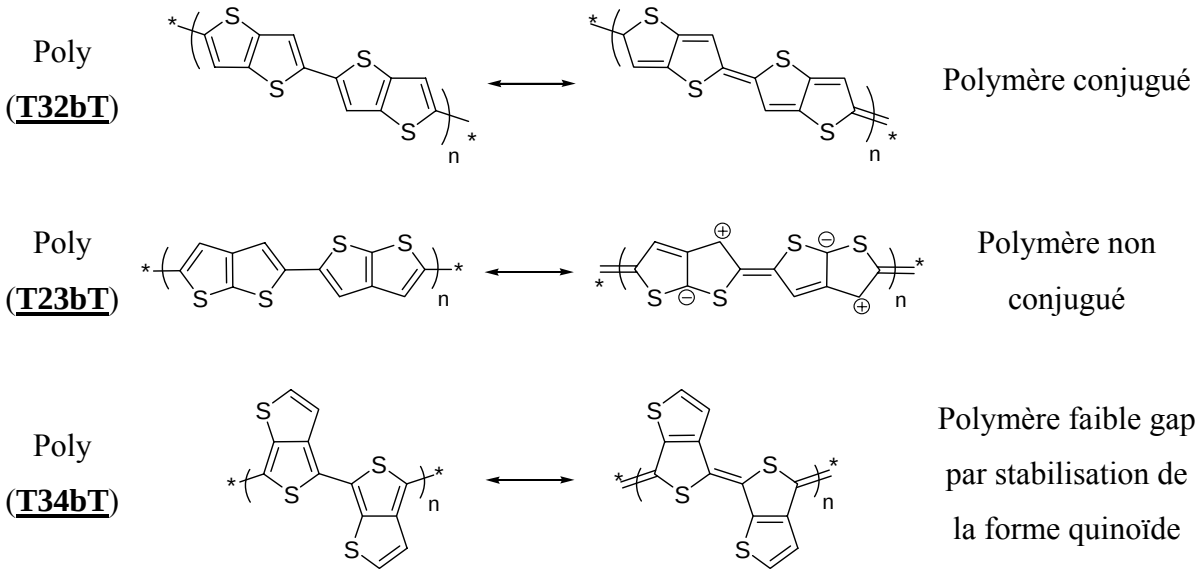


Schéma 3.3

La structure du poly(**T32bT**) présente une alternance de liaisons simples et doubles avec une délocalisation des électrons π par effet mésomère. Il répond parfaitement à la définition d'un système conjugué linéaire comme le polythiophène et il présente des propriétés électroniques très proches de ce dernier.

La double liaison centrale du motif **T23bT** induit une conjugaison en croix (cross conjugation) qui ne permet pas une délocalisation des électrons π. Le polymère correspondant n'est pas conjugué et présente des propriétés électroniques totalement différentes de celles d'un polythiophène. En particulier, il n'est pas électroactif et ne peut pas être dopé.

Le composé **T34bT** conduit à un polymère faible gap (0,85 eV) par stabilisation de sa forme quinoïde.[12-14] Le poly(**T34bT**) est bleu clair à l'état neutre et transparent à l'état oxydé. Récemment, Lee et al. ont décrit une polymérisation par oxydation chimique du **T34bT** dans l'eau en présence de poly(styrènesulfonic acid) PSS, conduisant à des films conducteurs transparents pour des applications en "basse conductivité".

B. Les poly(3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophènes)

1. Les poly(thiéno[3,2-b]thiophènes)

Le thiéno[3,2-b]thiophène **T32bT** est mentionné en 1949 par Cox el al., qui en établissent la structure par diffraction des rayons X. En 1986, Danieli et al. publient l'électrodéposition du **T32bT**.[15] D'après le voltampérogramme présenté, le monomère s'oxyde à 1,87 V vs ECS et des balayages récurrents de potentiel montrent l'apparition d'un pic d'oxydation réversible à 1,08 V correspondant au polymère déposé à l'anode. Des caractérisations plus complètes ont ensuite été réalisées par Rutherford et al. qui publient la polymérisation électrochimique du **T32bT** (polymère rouge à l'état neutre et violet à l'état oxydé).[16] Le poly(**T32bT**) est un polymère peu soluble et infusible.

Comme en série thiophène, la substitution des positions β par des chaînes alkyles a été effectuée dans le but d'obtenir des polymères solubles. La synthèse du 3,6-diméthylthiéno [3,2-b]thiophène **E** a été décrite par Martelli et al. en 1975 à partir du 3-bromo-4-méthylthiophène.[17] Rutherford et al. décrivent en 1992 la synthèse et les polymérisations par voies chimique et électrochimique du 3-méthylthiéno[3,2-b]thiophène **F** et en mesurent la conductivité.[16] Cependant, comme dans le cas des poly(3-alkylthiophènes), les polymères obtenus ne sont pas régio-réguliers. Des travaux récents de Zhang et al. comparent les propriétés optiques des polymères de **T32bT** monosubtitués **G** obtenus par 3 couplages différents et disubstitués **H**.[18] Le poly(**G**) présentant la meilleure régiorégularité, obtenu par couplage de Stille, possède le plus faible gap de la série. D'autre part, le maximum d'absorption du poly(**H**) est fortement inférieur à ceux des poly(**G**), y compris à celui du polymère le moins régiorégulier, en raison de la torsion générée par les groupements alkyles. On peut citer l'exemple du passage du poly(3-nonylthiéno[3,2-b]thiophène) au poly (3,6-dinonylthiéno[3,2-b]thiophène), qui entraîne un effet hypsochrome important (88 nm) mettant en évidence l'augmentation du désordre avec le nombre de groupements alkyles. Il y a ainsi deux effets qui s'opposent : les effets inductifs donneurs des substituants et leurs effets stériques. Les résultats publiés par Zhang montrent bien que les effets inductifs ne suffisent pas à compenser la torsion induite par l'encombrement stérique dû à la multiplication des groupements alkyles.

Dans le but d'obtenir des polymères solubles, des copolymères associant le **T32bT** à des dérivés solubles ont également été préparés. Lim et al. ont associé le motif **T32bT** avec le 9,9'-dioctylfluorène.[19] Le spectre optique du copolymère **I** en solution montre un déplacement

bathochrome du maximum d'absorption de 68 nm par rapport au poly(9,9'-dioctylfluorène) et son gap optique est évalué à 2,48 eV.

Très récemment, Li et al. et McCulloch et al. ont préparé des copolymères thiophène/T32bT substitués par des chaînes alkyles respectivement sur le motif thiénothiophène **J**[20] ou sur les thiophènes **K**,[21] ces derniers sont utilisés comme semi-conducteurs dans des transistors organiques.[22] Les mobilités obtenues avec **J** sont meilleures que celles mesurées avec **K**.

Turbiez et al. ont synthétisé le poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène) **L** dont le spectre optique présente une structure fine vibronique avec un λ_{max} de 592 nm et un bandgap de 1,65 eV.[23] Le polymère synthétisé électrochimiquement est bleu à l'état neutre et quasi transparent à l'état oxydé. Comme indiqué dans le chapitre 1, des interactions S---O intramoléculaires induisent la planéité entre les motifs thiénothiophènes et favorisent la délocalisation des électrons.

Poursuivant les travaux de Mathieu Turbiez, nous avons généralisé la synthèse de 3,6-dialcoxythiénothiophènes.

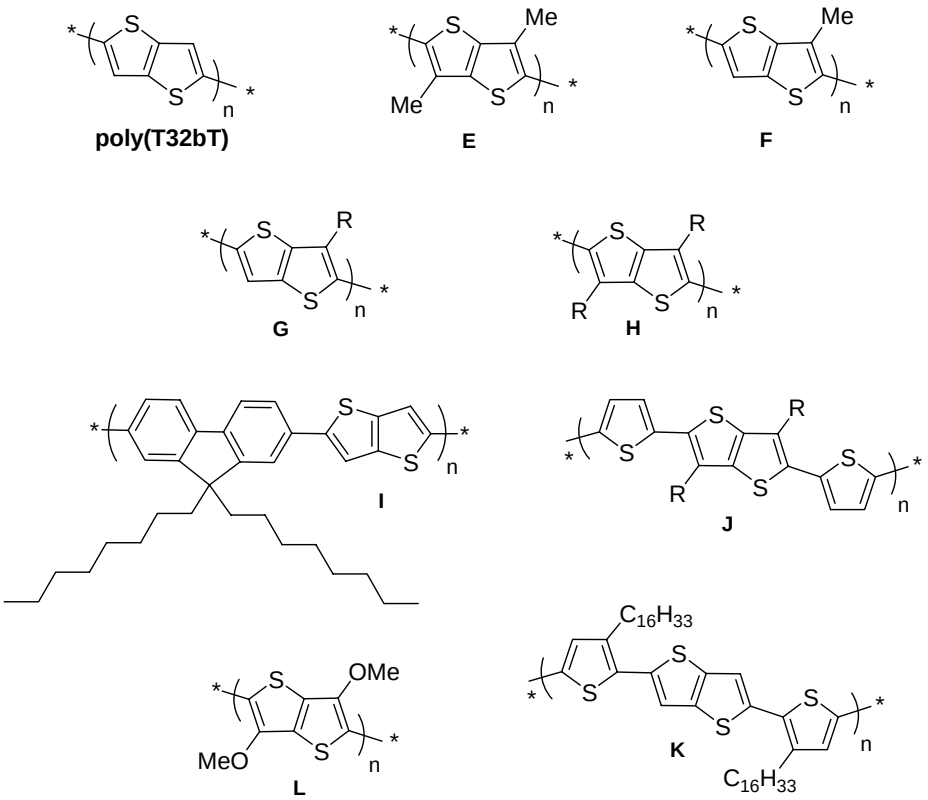


Schéma 3.4 : Quelques exemples de polymères à base de thiéno[3,2-b]thiophène

2. Synthèse du motif thiéno[3,2-b]thiophène

Fuller et coll. ont développé la synthèse du thiéno[3,2-b]thiophène selon la procédure présentée sur le schéma 3.5.[24] Le 3-bromothiophène réagit avec le diisopropylamidure de lithium (LDA) pour générer sélectivement le 2-lithio-3-bromothiophène, qui en présence de N-formylpipéridine conduit à la formation du 3-bromo-2-thiophènealdéhyde **a**. L'ajout de thioglycolate d'éthyle, en présence de carbonate de potassium conduit directement au thiénothiophène **b**. La réaction de substitution nucléophile aromatique avec le thiolate du thioglycolate d'éthyle est favorisée par l'effet électroaccepteur du groupement aldéhyde mais surtout par la réaction rapide de condensation basique qui déplace l'équilibre. Après saponification avec LiOH, l'acide **c** est décarboxylé dans la quinoléïne en présence de cuivre pour obtenir le thiénothiophène **T32bT** avec un rendement global de 51%.

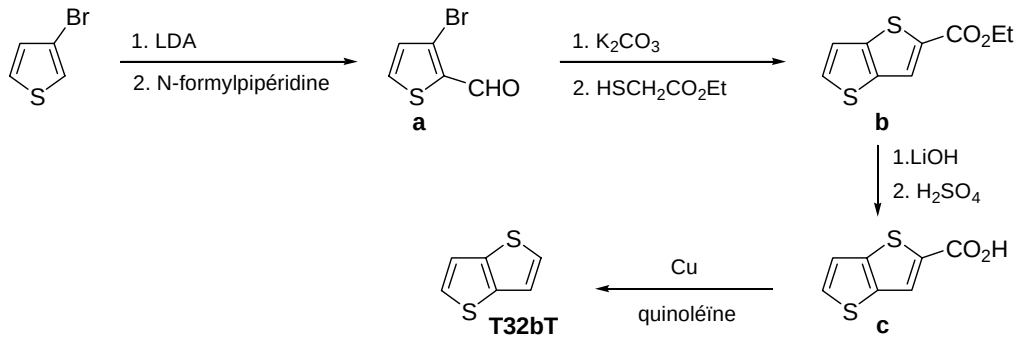


Schéma 3.5

Dans des travaux plus récents, Leriche et al. ont établi une seconde voie de synthèse (schéma 3.6) permettant de s'affranchir de l'étape de décarboxylation.[25] Le 3-bromothiophène est traité successivement par du butyllithium, du soufre, puis du bromoacétate de sodium, pour former après traitement à l'acide sulfurique l'acide **d**. L'ajout de chlorure de thionyle conduit au chlorure d'acide correspondant, celui-ci subit une réaction de Friedel-Craft intramoléculaire par addition *in situ* de chlorure d'aluminium pour former la cétone **e**. Le thiénothiophène **T32bT** est obtenu après réduction au borohydrure de sodium puis traitement acide en présence de résine amberlyst avec un rendement global de 35%.

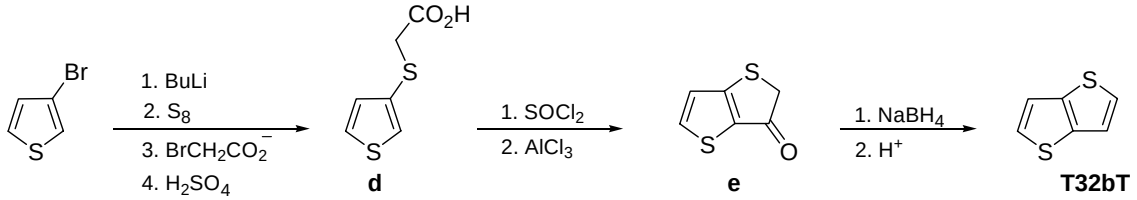


Schéma 3.6

3. Synthèse de dérivés du 3,6-dialcoxythiénothiophène

3.1. Stratégie de synthèse

L'accès à des 3,6-dialcoxythiénothiophènes peut être envisagé suivant deux voies de synthèse représentées sur le schéma rétrosynthétique 3.7.

La première repose sur une méthode classique de formation des alcoxythiophènes qui consiste à effectuer une substitution d'un dérivé bromé du thiophène en milieu concentré d'alcoolate.

D'autre part, dans notre recherche d'une nouvelle voie de synthèse des 3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophènes qui éviterait l'utilisation des dérivés bromés du thiophène, nous avons développé une seconde voie d'accès utilisant du 2,5-diméthoxycarbonyl-3,6-dihydroxythiéno[3,2-b]thiophène comme nouvel intermédiaire.

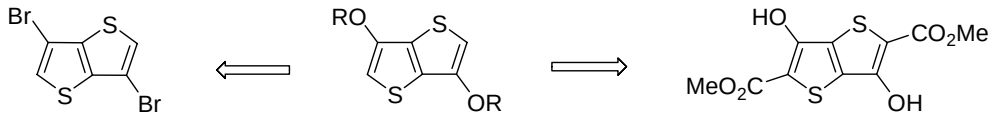


Schéma 3.7

3.2. Synthèse à partir du 3,6-dibromothiénothiophène

a. Synthèse du 3,6-dibromothiénothiophène

La synthèse du 3,6-dibromothiénothiophène a été effectuée en modifiant la méthode décrite par Fuller et al. (schéma 3.8).[24]

L'addition successive de butyllithium, de soufre puis de méthylbromoacétate sur le 3-bromothiophène conduit au dérivé **C1** avec un rendement de 86%. La formylation en présence de chlorure de phosphoryle et de diméthylformamide permet d'isoler l'aldéhyde **C2** avec un rendement de 73%. La cyclisation intramoléculaire par condensation basique est ensuite réalisée en ajoutant du carbonate de potassium. L'ester **C3**, obtenu avec un rendement de 80%, est ensuite engagé dans une réaction de saponification pour obtenir l'acide **C4**. Ce dernier est traité par le dibrome dans l'acide acétique pour former directement le composé tétrabromé **C5** (85%). La réduction en dibromé est une étape qui a nécessité la mise en place d'une nouvelle méthodologie. En effet, la réduction classique s'est avérée longue et peu

reproductible. Pour pallier ce problème, un mode opératoire basé sur l'utilisation d'un réacteur à micro-onde a été développé permettant d'augmenter d'une part la reproductibilité, d'autre part les rendements, mais aussi de diminuer nettement le temps de réaction. La réduction au zinc dans l'acide acétique est donc effectuée au micro-onde dans les conditions suivantes : température = 109°C, puissance = 150 W, temps = 20 min. Le dibromé **C6** est isolé par simple filtration après seulement 20 minutes de réaction avec un rendement de 98%. Il est à noter que la reproductibilité de cette réaction est étroitement dépendante de la qualité du lot de zinc utilisé.

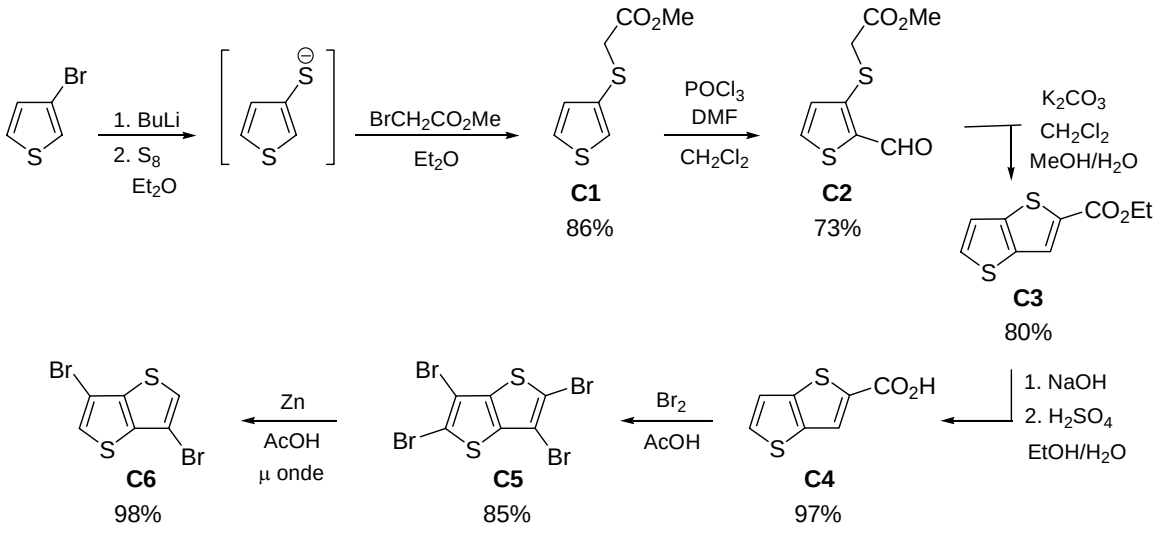


Schéma 3.8

b. Substitution du 3,6-dibromothiénothiophène

La fonctionnalisation du composé **C6** en dialcoxy a, dans un premier temps, été effectuée par double substitution des bromes en milieu alcoolate concentré (schéma 3.9). L'action d'une solution concentrée de méthanolate de sodium en présence d'iodure de potassium et d'oxyde de cuivre conduit au diméthoxythiénothiophène **C7** avec un rendement de 76%. La même réaction a été réalisée avec des alcoolates plus longs. L'action d'une solution concentrée de l'alcoolate du 2-méthoxyéthanol dans les conditions décrites précédemment permet d'accéder au composé **C8** avec un rendement de 56%. Cette réaction de substitution constitue une voie d'accès rapide aux dérivés dialcoxythiénothiophènes en une étape à partir du 3,6-dibromothiéno[3,2-b]thiophène. Néanmoins les rendements dépendent

fortement de la nature de l'alcoolate utilisé. Ainsi avec un alcoolate plus long comme le 2-(2-éthoxy-éthoxy)éthanol, la réaction ne se fait pas.

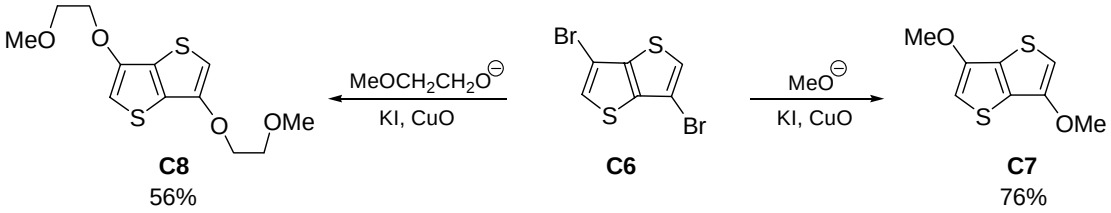


Schéma 3.9

De manière à contourner ce problème et afin d'accéder à divers dérivés dialcoxythiénothiophènes, nous avons envisagé des réactions de transétherification (schéma 3.10), car elles donnent de bons résultats en série 3,4-dialcoxythiophène. La réaction de **C7** avec un excès de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol en présence d'acide paratoluènesulfonique dans le benzène permet d'obtenir le composé **C9** avec un rendement de 43%. De la même façon, **C11** et **C12** sont obtenus respectivement par action de l'alcool benzylique et de l'hexanol dans le toluène avec des rendements de 34% et 70%. La réaction de transétherification est une méthode plus souple qui permet d'accéder à de nombreux composés avec des rendements souvent bons. Elle permet notamment, par action d'un excès de 3-hydroxypropionitrile sur **C7** dans le toluène, d'obtenir avec de bons rendements (80%) le dérivé **C10** porteur du groupement cyanoéthyloxy qui ne peut pas être obtenu dans les conditions basiques de la double substitution. En effet, le groupement cyanoéthyloxy génère l'alcoolate correspondant en milieu basique.[26]

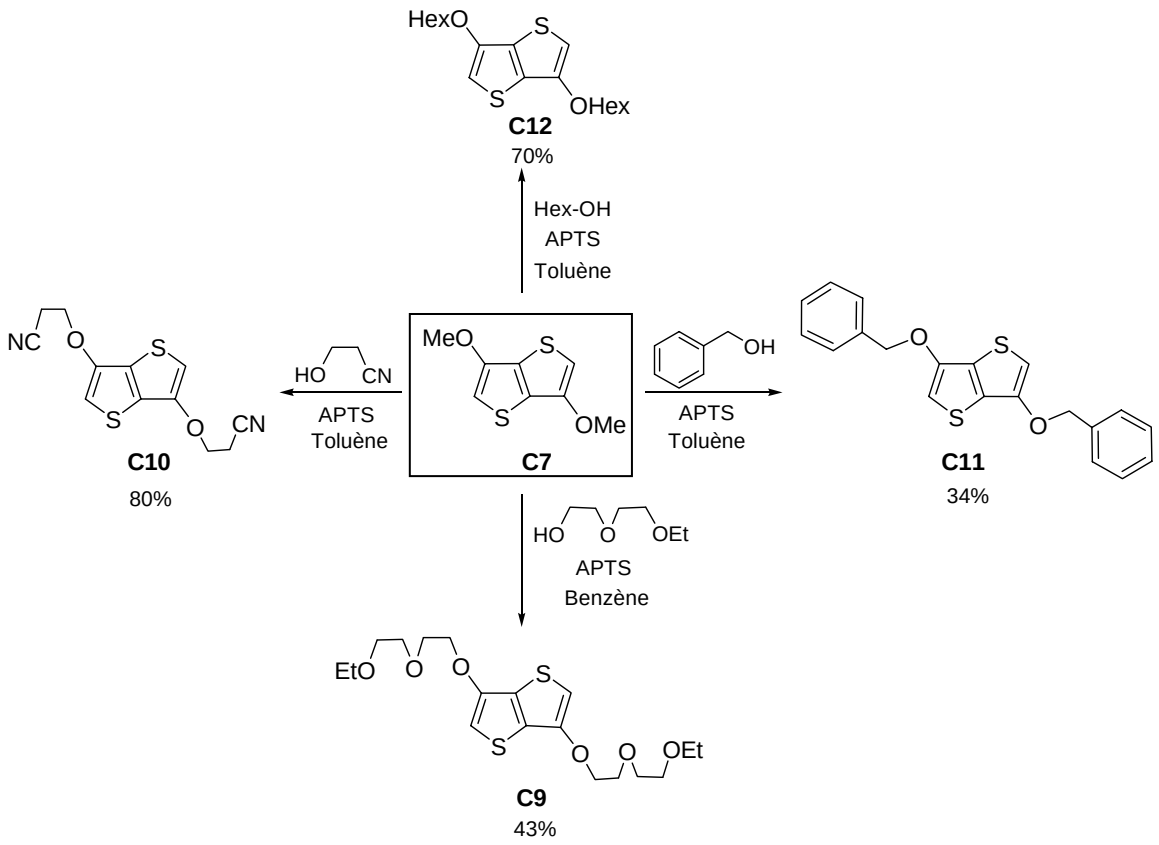


Schéma 3.10

Nous avons utilisé cette propriété de **C10** pour synthétiser de nouveaux dialcoxythiénothiophènes. Tout d'abord, la déprotection a été testée sur le composé dissymétrique **C10b**, obtenu comme produit secondaire lors de la réaction de transétherification. L'addition d'un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium sur **C10b** dans le DMF, suivie d'un traitement en milieu acide, conduit aux composés **C13** et **C14** qui sont en équilibre en solution (schéma 3.11).[27] Aucune autre réaction de substitution n'a été essayée sur ce composé.

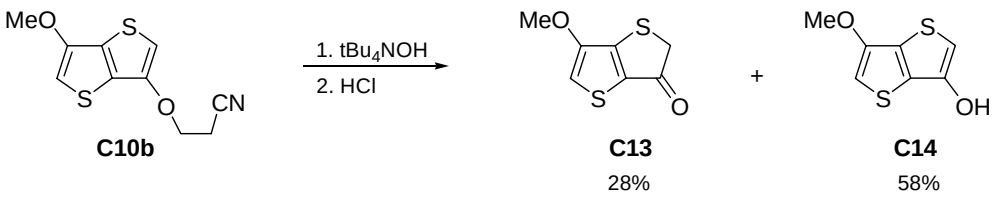


Schéma 3.11

Des essais de monodéprotection, suivis d'une réaction d'alkylation, ont été réalisés sur le composé **C10**. La réaction de **C10** avec un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium génère l'alcoolate qui après traitement par un dérivé iodoalcane, n'a pas permis d'obtenir le composé souhaité (Schéma 3.12).

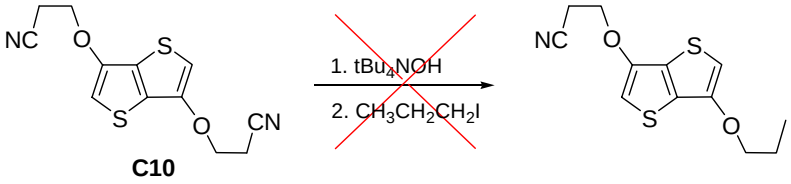


Schéma 3.12

3.3. Synthèse à partir de dérivés du 3,6-dihydroxythiéno[3,2-b]thiophène-2,5-dicarboxylate de méthyle

Comme indiqué dans le chapitre 1, une voie de synthèse largement développée en série 3,4-dialcoxythiophène et en particulier pour les dérivés de l'EDOT est basée sur une double réaction de Williamson entre le 3,4-dihydroxythiophène-2,5-dicarboxylate d'éthyle et des halogénoalcanes. La présence des fonctions ester est indispensable pour éviter l'équilibre céto-énolique obtenu précédemment et ainsi favoriser la réaction de O-alkylation lors de l'action d'un agent alkylant sur les alcoolates formés. Pour adapter cette méthode en série thiénothiophène, il nous fallait synthétiser le composé 2,5-diéthoxycarbonyl-3,6-dihydroxythiéno[3,2-b]thiophène **C16a**.

a. Essais de double cyclisation intramoléculaire

Dans un premier temps, nous avons cherché à synthétiser le thiénothiophène en une seule étape par double cyclisation intramoléculaire en milieu basique du composé **C15** (Schéma 3.13).

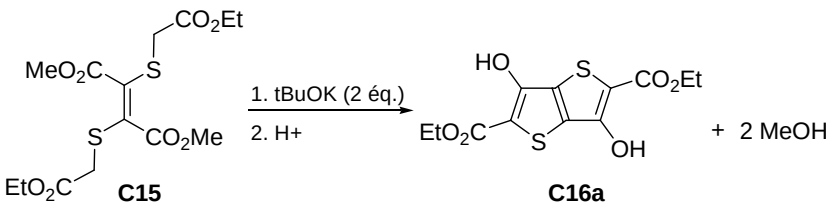


Schéma 3.13

Pour préparer le dérivé **C15**, nous avons effectué un premier essai de monosubstitution avec 1 équivalent de thioglycolate d'éthyle sur le dibromé **C17** (Schéma 3.14). On observe que l'anion du thioglycolate de méthyle réagit sur le 2,3-dibromofumarate de diméthyle suivant une addition de Michaël, s'en suit une cyclisation intramoléculaire avec perte de dibrome qui conduit au composé **C18**.

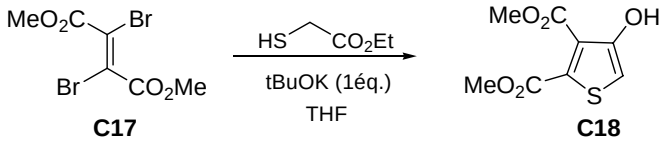


Schéma 3.14

Nous avons alors envisagé de préparer **C15** par un double couplage de Stille entre le dérivé dibromé **C17** et le stannique du thioglycolate de méthyle **C19**. Ce dernier est obtenu facilement par action du chlorure de tributylétain sur le thioglycolate de méthyle en présence de triéthylamine (Schéma 3.15).[28]

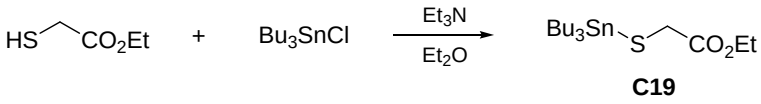


Schéma 3.15

Le couplage effectué entre 1 équivalent du dérivé **C19** et le dibromé **C17**, conduit au composé **C20** (Schéma 3.16), mais la réaction n'est pas totale et il est difficile de se débarrasser complètement du stannique de départ et du Bu_3SnBr formé. L'utilisation de deux équivalents de stannique conduit également au composé de monocouplage **C20** avec un faible rendement. Des tests de cyclisation sur **C20** avec un équivalent de tertbutylate de potassium n'ont pas permis d'isoler le composé aromatique attendu.

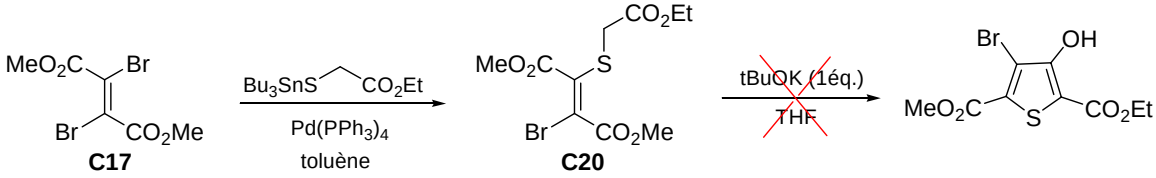


Schéma 3.16

b. Utilisation du 2,5-diméthoxycarbonyl-3-hydroxythiophène

Finalement, le composé **C16b** a été obtenu à partir du 2,5-diméthoxy-carbonyl-3-hydroxythiophène **C21** comme indiqué sur le schéma 3.17. Le composé **C21** est obtenu avec un rendement de 85% par réaction du thiolate du thioglycolate de méthyle sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Le lithien de **C21**, obtenu par action de deux équivalents de LDA, réagit avec du soufre pour former le thiolate, qui conduit au composé **C22** par action du bromoacétate de méthyle. Ce composé n'est pas isolé, l'addition d'un excès de LDA permet la cyclisation intramoléculaire et conduit au composé **C16b** avec un rendement de 50%.

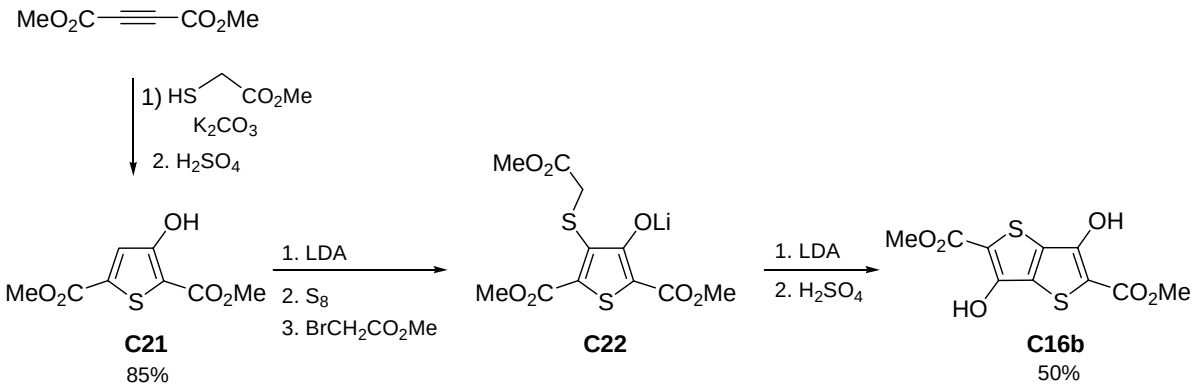


Schéma 3.17

Le composé **C16b** s'avère très peu soluble dans la plupart des solvants, ce qui limite son utilisation pour la synthèse des dérivés dialcoxythiénothiophènes. En revanche, cette voie nous a semblé particulièrement intéressante pour la synthèse de dérivés dialcoxythiénothiophènes dissymétriques, qui sont difficilement accessibles avec de bons rendements à partir du 3,6-dibromothiéno[3,2-b]thiophène ou par les réactions de transétherification.

3.4. Synthèse de dialcoxythiénothiophènes dissymétriques

La première réaction d'alkylation doit être effectuée sur **C21** avant l'étape de cyclisation (Schéma 3.18). Le composé **C23** est obtenu avec un rendement de 91% par addition d'iodure de méthyle en présence de carbonate de potassium. Le thiénothiophène est ensuite généré à partir de son intermédiaire non cyclisé. L'ajout successif de diisopropylamidure de lithium (LDA), de soufre, puis de bromoacétate de méthyle donne **C24**

qui n'est pas isolé. La cyclisation s'effectue après addition d'un excès de LDA, le composé **C25** est obtenu après traitement à l'acide sulfurique avec un rendement de 67%.

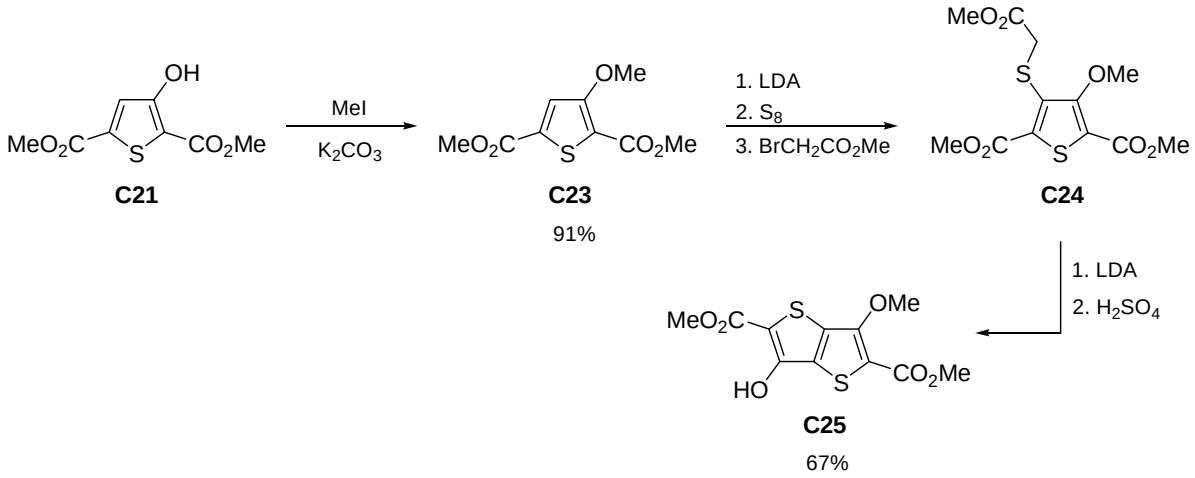


Schéma 3.18

Ensuite, le composé **C25** réagit avec un dérivé halogéné (R-I ou R-Br) en milieu carbonate pour conduire aux diesters dissymétriques **C26**. La saponification par l'hydroxyde de sodium est suivie d'une décarboxylation au réacteur à micro-onde par action du chromite de cuivre dans la quinoléïne. On peut accéder à de nombreux dialcoxythiénothiophènes dissymétriques **C27** par cette voie (Schéma 3.19). Les rendements correspondants aux différentes étapes d'accès aux dérivés dialcoxythiénothiophènes **C27** sont rassemblés dans le tableau 3.1. Le rendement global correspond aux 3 étapes à partir de **C25**.

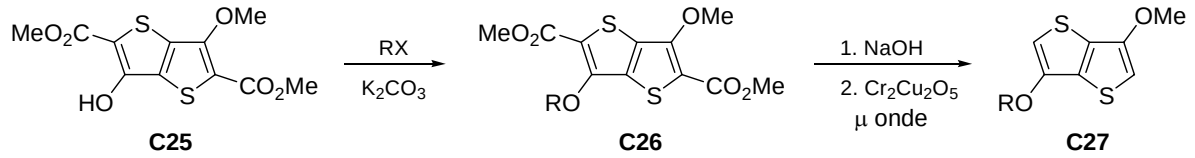
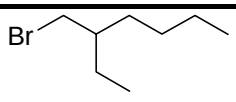
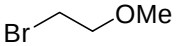
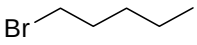


Schéma 3.19

Tableau 3.1 : Rendements obtenus pour la préparation de composés C27 à partir de C25

composés	RX	Williamson	saponification	décarboxylation	η global
C27b		44%	94%	82%	34%
C27c		51%	92%	55%	26%
C27d		50%	95%	75%	35%

4. Propriétés optiques et électrochimiques des monomères

Les spectres d'absorption électronique des monomères ont été effectués dans le dichlorométhane. Les maxima d'absorption sont rassemblés dans le tableau 3.2.
Comme attendu, les spectres optiques de ces composés ont la même allure, ils présentent une structure fine vibronique bien définie, avec l'apparition de deux maxima. Tous ces composés ont des λ_{max} proches, indiquant que la nature du groupement alcoxy a peu d'influence sur les propriétés optiques des monomères.

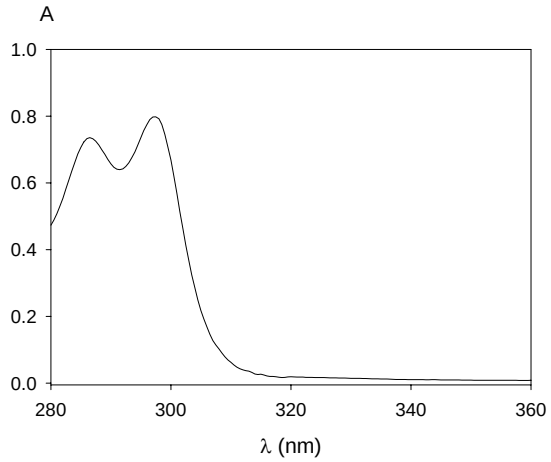
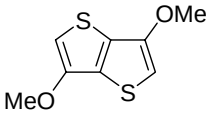
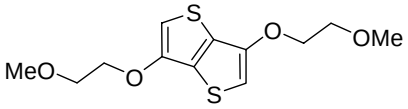
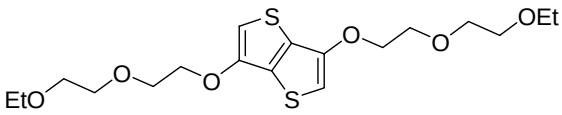
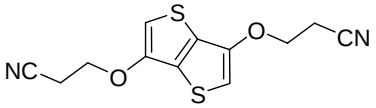
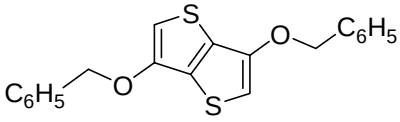
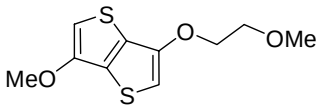
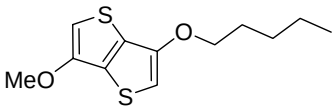


Figure 3.0 : Spectre d'absorption électronique du composé C8 dans CH_2Cl_2

Les propriétés électrochimiques des monomères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (CV) dans l'acétonitrile. Tous les composés présentent une vague d'oxydation irréversible (Tableau 3.2) à un potentiel très proche entre 1,25 V et 1,29 V vs Ag/AgCl, à l'exception du composé **C10** pour lequel le potentiel d'oxydation se situe à 1,37 V. Ici aussi, la nature des groupements alcoxy influe peu sur les potentiels d'oxydation. Dans le cas du dérivé **C10**, substitué par des groupements cyanoéthoxy, le potentiel d'oxydation plus élevé peut être imputé à l'effet accepteur à grande distance des groupes nitriles.

Tableau 3.2 : Données d'absorption électronique dans le dichlorométhane (10^{-5}M) et potentiels d'oxydation des monomères. Milieu d'analyse : monomère 10^{-3}M/ Bu_4NClO_4 10^{-1} M / ACN, v = 100 mV.s^{-1}, ref Ag/AgCl

Réf	composés	λmax (nm)		E_{ox} mono (V vs Ag/AgCl)
C7		286	297	1,29
C8		286	297	1,26
C9		285	296	1,28
C10		285	295	1,37
C11		286	297	1,25
C27c		286	297	1,28
C27d		286	297	1,25

5. Electropolymérisation des monomères

Des essais d'électropolymérisation des divers monomères ont préalablement été réalisés dans les conditions utilisées par Turbiez et al. pour le composé **C7** (10^{-3} M/ Bu_4NPF_6 10^{-1} M / ACN). Selon les substituants, nous avons observé une mauvaise croissance voire aucune croissance du polymère même pour les chaînes alcoxy courtes (**C8** et **C27c**). Pour ces derniers, l'utilisation du perchlorate de tétrabutylammonium (10^{-1} M) comme électrolyte support nous a permis d'avoir une meilleure croissance des polymères. Pour les autres, la trop grande solubilité des oligomères formés n'a pas permis l'obtention d'un dépôt.

Le tableau 3.3 rassemble les données électrochimiques et optiques des différents polymères qui ont été obtenus par application de balayages récurrents de potentiels dans les conditions suivantes : monomère 10^{-3} à 5.10^{-2} M / Bu_4NClO_4 10^{-1} M / ACN, v = 100 mV.s^{-1}.

Tableau 3.3 : Données électrochimiques et optiques des divers polymères – Milieu de synthèse : monomère 10^{-3} à 5.10^{-2} M / Bu_4NClO_4 10^{-1} M / ACN, Milieu d'analyse : Bu_4NClO_4 10^{-1} M / ACN – [a]polymère déposé sur ITO, [b]calculé à partir du pied de la bande d'absorption

composés	E_{ox} poly (V vs Ag/AgCl)		λ_{max} poly[a] (nm)	Eg[b] (eV)
C7	-0,18	0,34	586	1,60
C8	-0,05	0,82	580	1,69
C27c	-0,12	0,70	541	1,68

La figure 3.1 rassemble les résultats des électropolymérisations pour les composés **C7**, **C8** et **C27c**.

L'électrodéposition potentiodynamique du composé **C7** entre -0,5 et 1,13 V vs Ag/AgCl, induit la croissance régulière d'un nouveau système rédox à plus bas potentiel. L'étude du polymère déposé sur l'électrode en milieu d'analyse libre de monomère, montre un début d'oxydation vers -0,2 V et un pic d'oxydation net à +0,34 V vs Ag/AgCl. Un potentiel de -0,4 V doit être imposé pour dédoper complètement le polymère. L'allure du CV est très proche de celle obtenue par Turbiez et al. avec cependant un pic d'oxydation décalé de + 0,14 V (E_{ox} = 0,2 V) qui suggère la formation d'un système conjugué plus court. Le poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène) est stable après plusieurs dizaines de cycles dopage/dédopage.

L'électrodéposition potentiodynamique du composé **C8** a été réalisée dans les mêmes conditions. La croissance du polymère sur l'électrode est plus difficile et demande une concentration en monomère de 5.10^{-2} M. La solution se colore fortement en bleu lors de l'électropolymérisation. Le voltampérogramme du polymère montre deux vagues d'oxydation réversibles centrées à -0,05 V et 0,82 V. L'allure très étalée de la courbe suggère que le polymère doit être plus polydisperse. Cependant comme pour **C7**, l'oxydation débute vers -0,35 V et pour le balayage retour, il faut appliquer un potentiel de -0,5 V pour dédoper totalement le film.

Le composé dissymétrique **C27c** présente une croissance régulière d'un polymère en opérant avec une concentration en monomère de 10^{-3} M. Néanmoins, le film déposé sur l'anode est très mince et fragile. La fenêtre électrochimique du polymère est également très large, mais on peut distinguer deux vagues d'oxydation réversibles centrées à -0,12 V et 0,70 V vs Ag/AgCl. Le dédopage complet du film est réalisé pour un potentiel de -0,5 V.

Les polymères issus de **C8** et **C27c** sont stables après plusieurs dizaine de cycles oxydation/réduction.

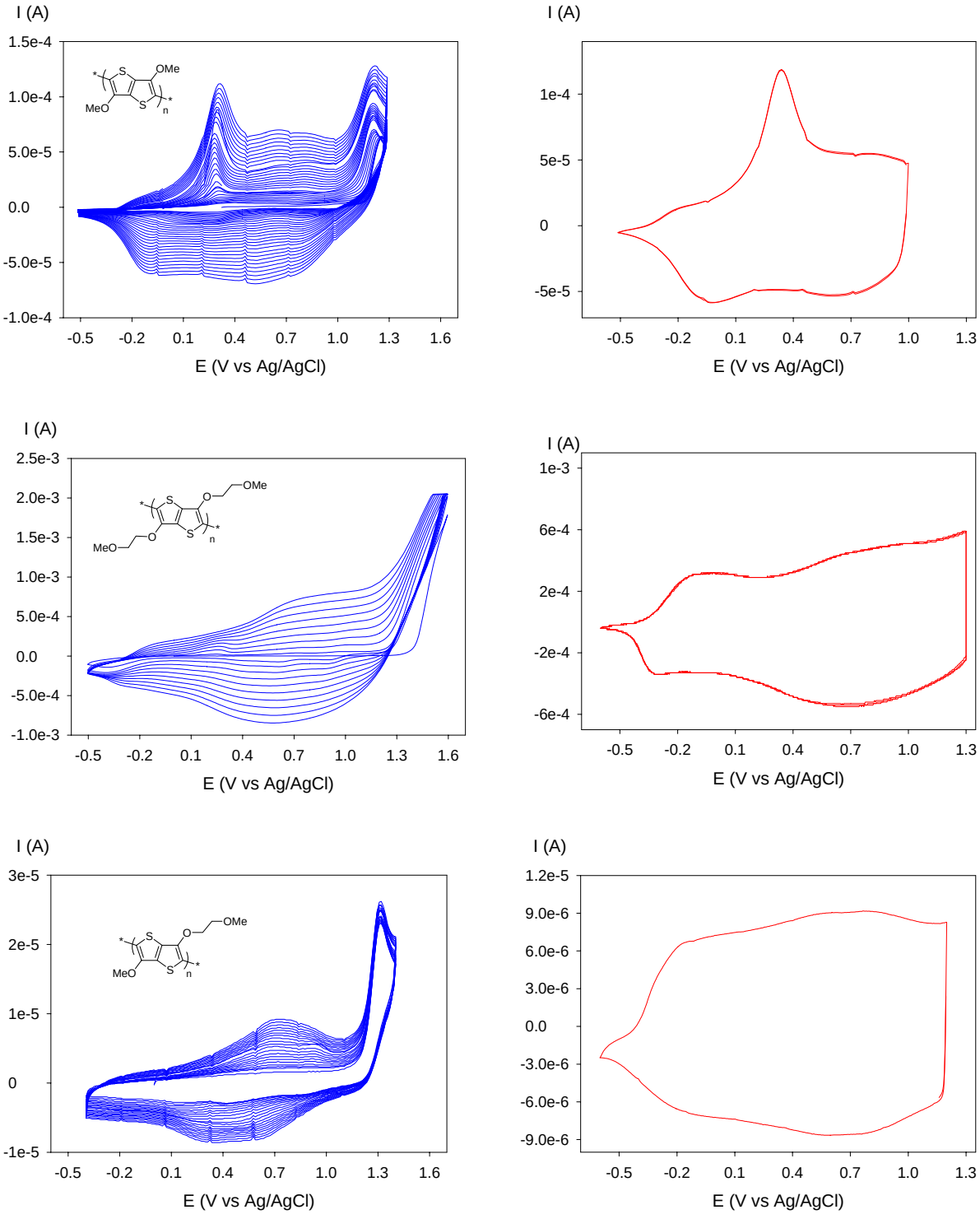
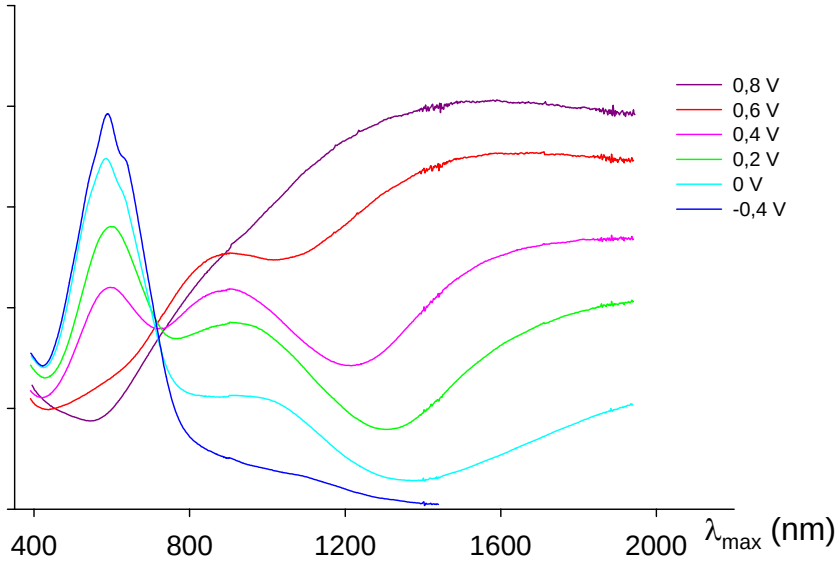


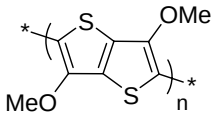
Figure 3.1 : Electrodépositions potentiodynamiques et réponses des poly(C7), polyC(8) et poly(C27c). Milieu de synthèse : C7 10^{-3}M, C8 5.10^{-2}M, C18c 10^{-3}M / Bu_4NClO_4 0,1M / ACN, milieu d'analyse : Bu_4NClO_4 0,1M / ACN, v = 100mV.s^{-1}, réf Ag/AgCl

Les films de polymères ont été électrodéposés sur ITO et leurs spectres d'absorption électronique ont été enregistrés en appliquant différentes valeurs de potentiels (Figure 3.2). Les maxima d'absorption et les gaps des polymères évalués à partir du pied de la bande d'absorption sont rassemblés dans le tableau 3.3.

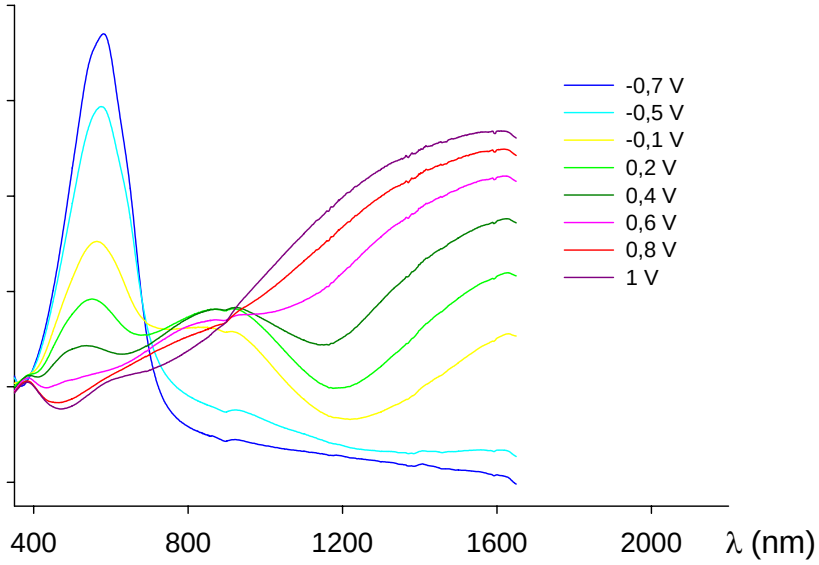
Le spectre électronique du poly **C7** possède une structure fine qui confirme la rigidité du polymère due aux interactions S---O. Le maximum d'absorption à 586 nm est légèrement inférieur à celui mesuré par Turbiez et al. (592 nm), ce qui suggère comme en électrochimie un système conjugué moins étendu.

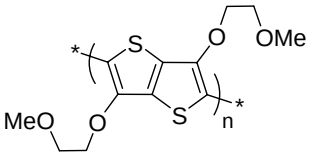
Les spectres d'absorption des poly(**C8**) et poly(**C27c**) sont légèrement décalés vers le bleu avec des maxima d'absorption respectivement de 580 nm et 549 nm. Si pour le poly(**C8**), on peut discerner une très légère structure fine, ce n'est pas le cas pour le poly(**C27c**). La dissymétrie de **C27c** doit conduire à un polymère plus désordonné. Les gaps des trois polymères calculés par extrapolation au pied de la bande d'absorption sont voisins. Le poly(**C7**) présente un gap de 1,60 eV légèrement inférieur à ceux des poly(**C8**) (1,69 eV) et poly(**C27c**) (1,68 eV). Tous les polymères sont violets à l'état neutre et ils présentent un comportement analogue lors de l'oxydation. Pour des potentiels appliqués inférieurs à 0,3 V, la diminution de la bande vers 580 nm est accompagnée de l'apparition d'une bande vers 800-900 nm et d'une bande très large vers 1600 nm caractéristique de la formation d'un polaron. Pour des oxydations à potentiel plus élevé, les spectres présentent une bande très large avec des maxima vers 1600 nm pour les poly(**C7**) et poly(**C8**) et 1200 nm pour le poly(**C27c**). Ces bandes larges doivent regrouper à la fois des états bipolaroniques et polaroniques. A l'état oxydé, le poly(**C7**) est bleu clair tandis que les poly(**C8**) et poly(**C27c**) sont plus foncés. Le début de la bande d'absorption traîne plus dans le visible.



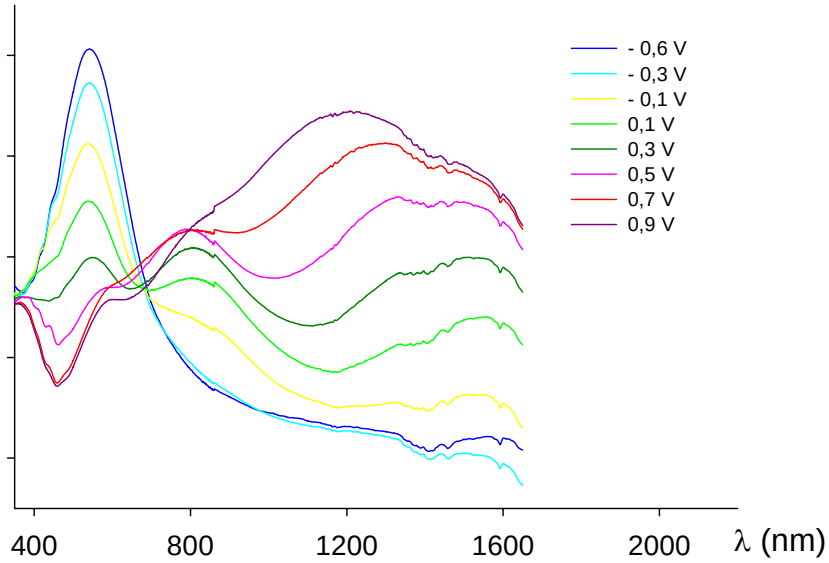


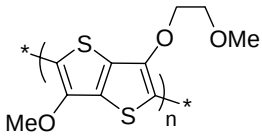
poly(C7)





poly(C8)





poly(C27c)

Figure 3.2 : Spectres d'absorption électronique des poly(C7), poly(C8) et poly(C27c) déposés sur ITO à différents états d'oxydation – Potentiels exprimés en V vs Ag/AgCl

6. Polymérisation par voie chimique

Le poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène) a été préparé par oxydation chimique en présence de chlorure ferrique, après dédopage par action d'une solution aqueuse d'ammoniac, la purification est réalisée par extractions solide/liquide. Le spectre UV du polymère extrait au chloroforme enregistré dans le CH_2Cl_2 montre une structure fine qui confirme la rigidification du système grâce aux interactions S---O intramoléculaires (Figure 3.3). Le maximum d'absorption (λ_{max}) est de 445 nm et le gap peut être estimé à 2,48 eV. Le spectre de masse (MALDI-TOF) permet d'identifier deux oligomères courts où n = 3 (m/z = 596,0) et n = 4 (m/z = 793,9) (Figure 3.4). La polymérisation des diméthoxythiéno[3,2-b]thiophènes par voie chimique s'arrête relativement tôt, les oligomères formés étant peu solubles, ils ne permettent pas l'allongement du polymère.

Nous nous sommes intéressés à la préparation par voie chimique d'un autre polymère, en partant d'un monomère plus soluble **C9**. En procédant de la même manière, on isole par extraction au chloroforme, un composé dont le spectre UV présente une structure fine bien définie. Par comparaison au spectre du poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène), on observe un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de 42 nm (λ_{max} = 487 nm), ce qui suggère la formation d'un système conjugué plus étendu. Pour le moment, les mesures MALDI TOF n'ont pas permis de caractériser le polymère.

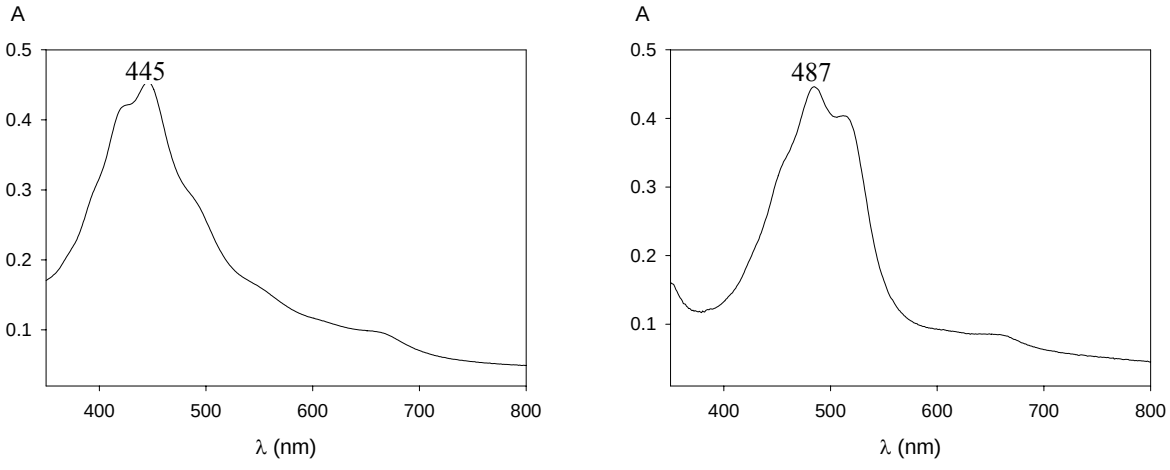


Figure 3.3 : Spectres d'absorption électronique de poly(C7) à gauche et de poly(C9) à droite en solution dans CH_2Cl_2

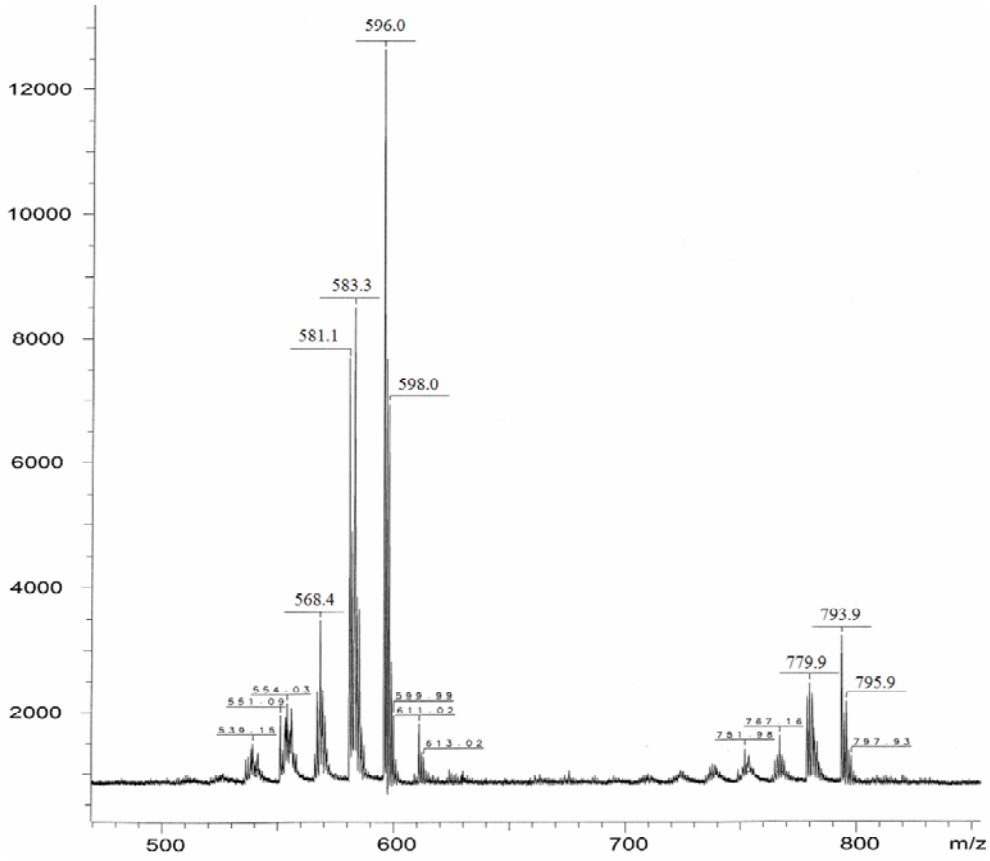


Figure 3.4 : Spectre MALDI TOF du poly(3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène)

7. Conclusion

Nous avons généralisé la préparation de divers 3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophènes et nous avons développé une nouvelle voie de synthèse qui permet l'accès à des dialcoxythiénothiophènes dissymétriques en évitant l'utilisation des dérivés bromés du thiophène.

Les polymérisations par voie électrochimique suggèrent une faible influence des groupements alcoxy, si ce n'est sur la solubilité des produits formés. L'électrodéposition de monomères comportant des chaînes solubilisantes ne permet pas de déposer de polymère à l'anode, la coloration progressive du milieu de synthèse indiquant que l'espèce formée passe en solution.

Les essais de polymérisation chimique réalisés avec du chlorure ferrique comme oxydant conduisent à des oligomères courts. On observe un déplacement bathochrome significatif avec l'allongement de la chaîne, suggérant un système conjugué plus étendu. Afin d'améliorer la polymérisation chimique, des couplages de type Stille ou Suzuki devront être envisagés.

C. Copolymères EDOT – 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophène

1. Introduction

Biedermann et Jacobson mentionnent pour la première fois en 1886 le thiéno[2,3-b]thiophène[29] mais sa synthèse faite à partir du 3-thiophènecarboxaldéhyde n'est publiée qu'en 1967 par Gronowitz et Persson (Schéma 3.20).[30] Le 3-thiophène aldéhyde protégé par un groupement acétal réagit successivement avec du butyllithium, du soufre et du chloroacétate de méthyle et la cyclisation est réalisée en milieu basique. Le thiéno[2,3-b]thiophène acide **S** directement obtenu, est décarboxylé en **T23bT** par action du cuivre. Peu d'études ont été menées sur ce monomère et sur sa polymérisation. Il a néanmoins été décrit que ce monomère possède un potentiel d'oxydation de 1,58V vs ECS et que le polymère ne présente pas de propriétés rédox en dessous de 1,6 V vs ECS.[31, 32]

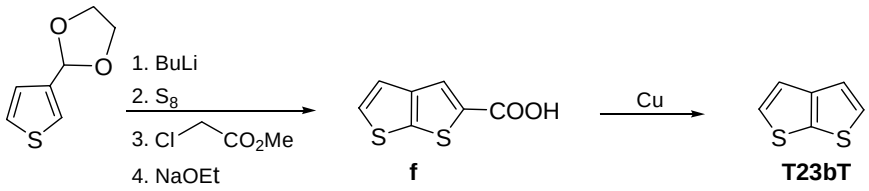


Schéma 3.20

Récemment, McCullogh et al. ont utilisé des copolymères thiophènes – T23bT (Schéma 3.21) comme semiconducteurs dans des transistors à effet de champ.[33] Dans de tels systèmes, la rupture de la conjugaison au niveau des motifs **T23bT** a pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydation des polymères et ainsi d'améliorer leur stabilité vis-à-vis de l'air.

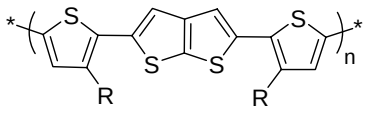


Schéma 3.21

Dans le prolongement de notre travail sur les dialcoxythiénothiophènes, nous avons entrepris la synthèse des dérivés 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes (Schéma 3.22). Dans le but d'accéder à des polymères auto-rigidifiés par la multiplication des liaisons intramoléculaires S---O, nous avons préparé un copolymère associant le motif 3,4-éthylènedioxythiénothiophène (EDOThT) avec des unités EDOT.[34] Une meilleure stabilité à l'état neutre est attendue pour ce polymère comparé au PEDOT.

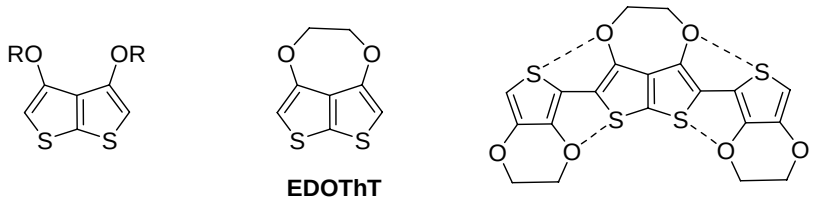


Schéma 3.22

2. Synthèse des 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes

Nous avons développé la synthèse des 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes à partir du 2,5-diméthoxycarbonyl-3,4-dihydroxythiéno[2,3-b]thiophène **C28** accessible en assez grande quantité par le protocole décrit par Gompper et al..[35-37] La condensation de l'anion du malonate de diméthyle ou diéthyle avec CS_2 donne le dithiolate qui après traitement avec du chloroacétate de méthyle ou du bromoacétate d'éthyle conduit, après acidification, à **C28** avec des rendements de 40 à 45%. Les dérivés dialcoxythiénothiophènes **C29** sont ensuite obtenus par une double réaction de Williamson et conduisent aux molécules cibles **C31** après saponification puis décarboxylation par action du chromite de cuivre. Cependant, les rendements des réactions de O-alkylation sur les dianions de **C28** dépendent fortement de la base et des agents alkylants utilisés.

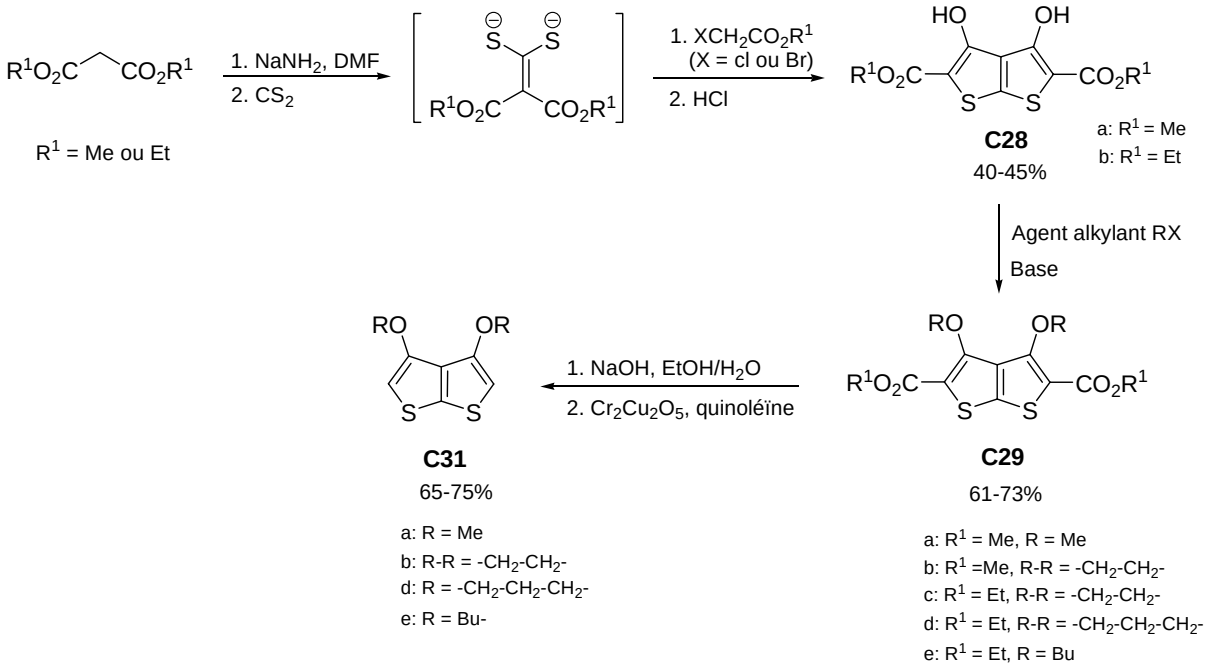


Schéma 3.23

Le traitement de **C28** par un excès de iodométhane (5 éq.) en présence de carbonate de sodium dans le DMF à 80°C pendant 8h conduit au composé attendu **C29a** avec un rendement très faible (< 5%) tandis que 65% du produit de départ **C28** est récupéré après acidification. Des temps de réaction plus long ou une température plus élevée n'augmentent pas le rendement en **C29a** et produisent même une diminution de la quantité de **C28** récupérée du fait d'une lente dégradation de ce dernier. L'utilisation d'un agent alkylant plus réactif comme le trifluorométhylesulfonate de méthyle, dans les mêmes conditions, permet d'augmenter le rendement à 55%. La formation du produit de mono O-alkylation **C32a** (<10%) est aussi observée (Schéma 3.24).

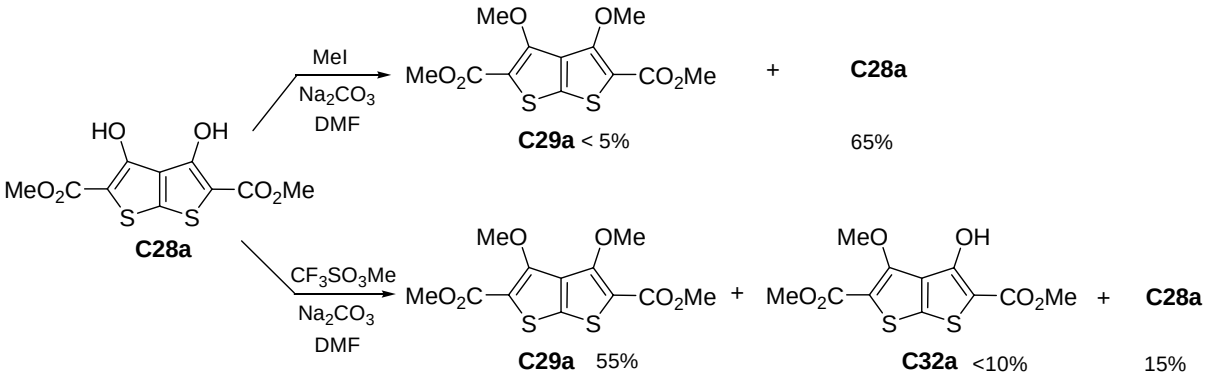


Schéma 3.24

Lorsque le dianion de **C28** généré par action de deux équivalents de Bu_4NOH, réagit avec l'iodure de méthane, le produit **C29a** est isolé avec un rendement de 29% tandis qu'un nouveau produit correspondant au composé **C32a** est obtenu avec un rendement de 36%. Ce résultat peut être expliqué par l'existence de 2 formes mésomères de l'énolate (Schéma 3.25).[27] La substitution nucléophile sur le iodométhane conduit donc à deux composés : **C29** produit de la O-alkylation et **C33** issu de la C-alkylation. Le dianion de **C28** peut être considéré comme un anion énolate qui présente les deux formes mésomères limites **M** et **N**. La bis O-alkylation de **M** donne **C29a** et les réactions de C et O-alkylations sur **N** conduisent à **C33a**.

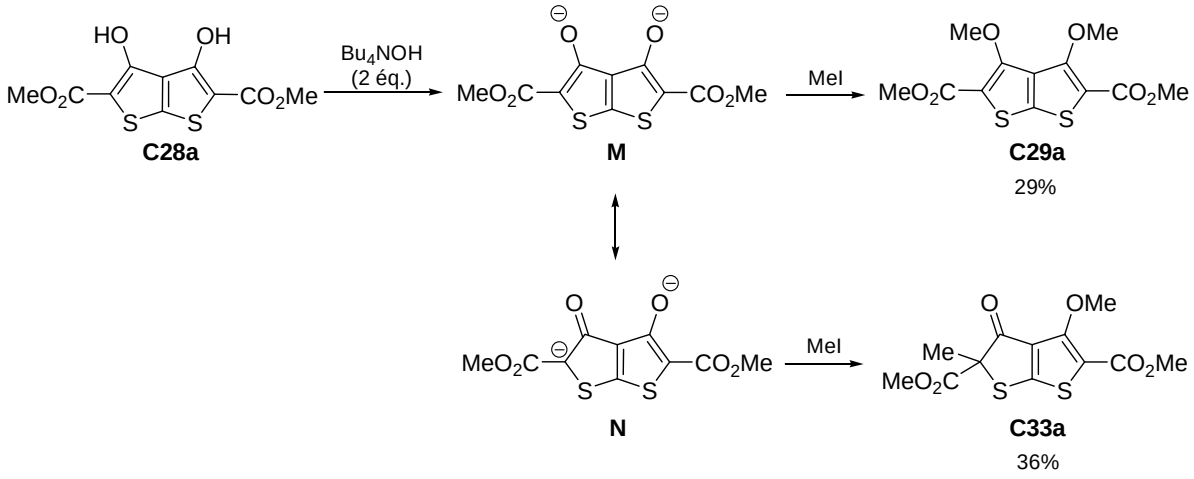


Schéma 3.25

Des travaux récents sur des dérivés du 3,4-dialcoxythiophène ont montré que l'utilisation de la triéthylamine (3 éq.) à la place du carbonate, en présence d'un léger excès de dérivé bromé dans le DMF, permettait l'accès aux composés de double O-alkylation avec de bons rendements.[38] Ce protocole appliqué à **C28a** et **C28b** avec 2 équivalents de 1,2-dibromoéthane à 80°C pendant 3h donne les composés **C29b** et **C29c** avec des rendements respectifs de 63 et 71% (Schéma 3.26).

Quand seulement un équivalent de dérivé halogéné est utilisé, le temps de réaction pour consommer entièrement **C28** augmente et les rendements baissent du fait de la dégradation du dianion de **C28**. D'autres dérivés bromés ont été testés (tableau 3.4), tels que le 1,3-dibromopropane (2 éq., entrée 3) ou le bromobutane (4 éq., entrée 4), ils conduisent aux composés **C29d** et **C29e** avec des rendements de 65 et 61%. Avec le bromobutane, le composé de C-alkylation **C33d** est également formé.

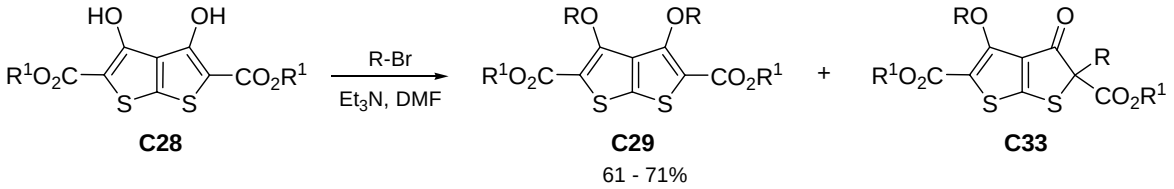


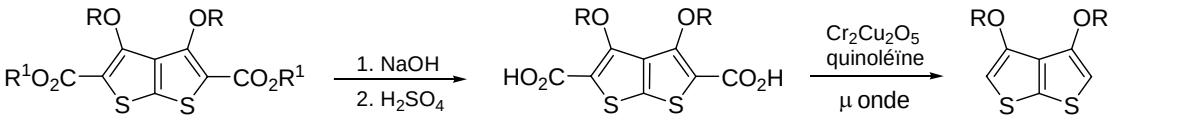
Schéma 3.26

Tableau 3.4 : Rendements obtenus lors de l'étape d'alkylation de C26 avec 3 équivalents de triéthylamine dans le DMF à 80°C pendant 3h

Entrée	Réactifs	**R-Br** (n éq.)	Pdt	**C29** (O-alky)	**C33** (C-alky)	**C28**
1	**C28a** (Me)	1,2-dibromoéthane (2 éq.)	b	b : 63%	-	
2	**C28b** (Et)	1,2-dibromoéthane (2 éq.)	c	c : 71%	-	
3	**C28b** (Et)	1,3-dibromopropane (2 éq.)	d	d : 65%	-	
4	**C28b** (Et)	Bromobutane (4 éq.)	e	e : 61%	9%	15%

La double réaction de Williamson est beaucoup plus efficace avec le dibromobutane qu'avec le bromobutane, car la seconde réaction de O-alkylation implique une réaction intramoléculaire beaucoup plus rapide du fait de la proximité des sites réactifs. Pour les mêmes raisons, la substitution par deux dibromoéthanes n'est jamais observée même lorsque ce dernier est utilisé en excès.

La saponification de **C29**, conduisant à l'acide **C30**, est suivie d'une décarboxylation réalisée par action du chromite de cuivre dans la quinoléïne à 200°C pendant 3 min sous pression et sous irradiation micro-onde (Schéma 3.27). Les composés **C31** sont obtenus avec des rendements compris entre 65 et 75% sur les deux étapes.



C29 **C30** **C31**

a: R = Me, 65%
b: R-R = -CH_2-CH_2 -, 75%
e: R = Bu, 68%

Schéma 3.27

Des monocristaux de **C29b**, obtenus par évaporation lente d'une solution chloroforme/éthanol (1/1) ont été analysés par diffraction des rayons X. La structure de **C29b**, représentée sur la Figure 3.5, montre que le composé est plan à l'exception du groupe éthylène. Le pont éthylènedioxy présente une conformation en "demi-bateau", les carbones de

l'éthylène ne créent pas de désordre au sein de la molécule. Le composé **C29b** cristallise dans un système monoclinique P 1 21/c 1. Les molécules s'empilent selon l'axe c avec une distance intermoléculaire de 3,73 Å. Deux molécules de colonnes adjacentes s'orientent face à face le long de l'axe b et présentent des contacts S---S étroits avec des distances inférieures à 3,65 Å.

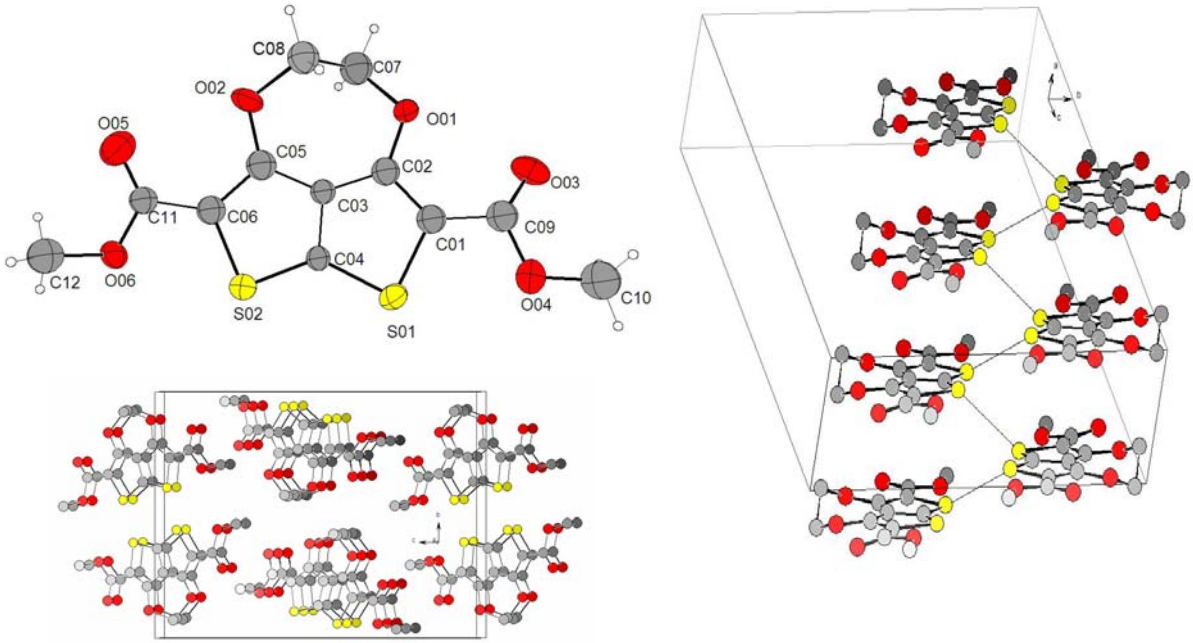
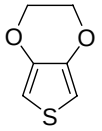
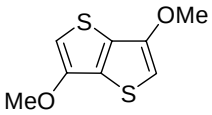
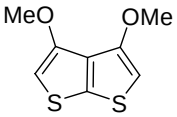
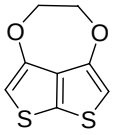
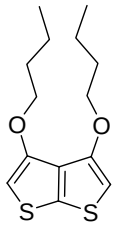


Figure 3.5 : Vue ORTEP de C29b et empilement des molécules dans le cristal.

3. Electrochimie

L'étude électrochimique des composés **C31** a été effectuée dans l'acétonitrile avec de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (0,1 M) comme électrolyte support. Toutes les courbes de voltampérométrie cyclique présentent un pic d'oxydation irréversible avec un potentiel d'oxydation compris entre 1,28 et 1,31 V vs Ag/AgCl, correspondant à la formation du radical cation (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Potentiels d'oxydation et niveaux d'énergie calculés - [a]monomère à 5.10^{-3} M dans Bu_4NPF_6 (10^{-1} M)/ACN, référence Ag/AgCl, v = 100 $mV.s^{-1}$ - [b]niveaux d'énergie HOMO/LUMO calculés avec la méthode DFT (B3LYP/6-31G(d,p))

composés	E_{ox} mono (V vs Ag/AgCl)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
 **EDOT**	1,50	-5,80	-0,05
 **C7**	1,35	-5,33	-0,43
 **C31a**	1,31	-5,30	-0,16
 **C31b**	1,28	-5,60	-0,68
 **C31e**	1,30	-	-

Le potentiel d'oxydation du composé **C31b** est plus bas que celui de l'EDOT mesuré dans les mêmes conditions. Cette différence correspond aux niveaux énergétiques calculés avec un niveau de la HOMO plus haut pour **C31b** que pour l'EDOT. Les composés **C31a**, **C31b**, **C31e** s'oxydent à des potentiels proches en raison de leur ressemblance structurale. Ils sont pour la même raison très proches de celui du 3,6-diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C7**. Ce résultat est confirmé par les calculs théoriques qui prévoient des niveaux de HOMO similaires.

Dans le cas du 3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène (EDOThT) **C31b**, l'application de balayages récurrents de potentiels conduit à une passivation de l'anode, qui peut être mise en évidence en effectuant des balayages en présence de ferrocène (Figure 3.6). Sur le voltampérogramme enregistré pour une solution contenant le monomère (10^{-1}M) et du

ferrocène (10^{-3} M), le pic réversible du ferrocène observé lors du premier balayage (en rouge) diminue (noir) puis disparaît pour les balayages suivants (bleu), en même temps que le pic d'oxydation du monomère. La passivation de l'électrode doit correspondre à la formation du poly(EDOThT). Le film formé n'est pas électroactif, le polymère n'est pas conjugué et ne peut pas être dopé pour présenter une forme conductrice du courant.

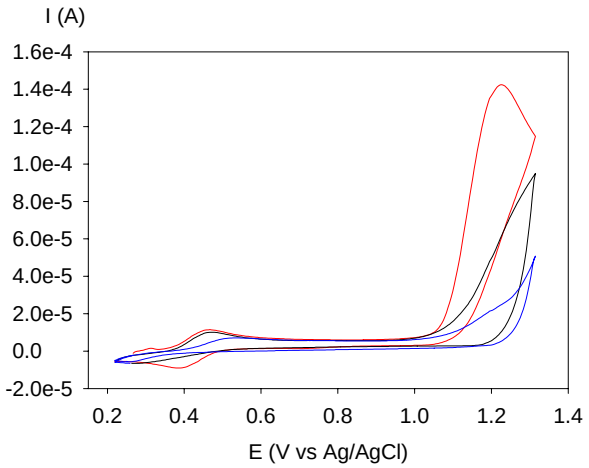


Figure 3.6 : Passivation de l'électrode de platine par le poly(EDOThT)

4. Copolymères associant l'EDOT à l'EDOThT

Afin de développer des copolymères associant l'EDOT à l'EDOThT, le trimère **C35b** a été préparé (Schéma 3.28)

L'ajout de deux équivalents de NBS à -10°C sur le composé **C31a** conduit au produit dibromé **C34b** avec un rendement de 80%. Le couplage de Stille du dérivé dibromé sur le stannique de l'EDOT **B22** permet d'accéder au trimère **C35b** avec un rendement de 18%. Le trimère **C35b** doit être manipulé sous azote pour éviter sa dégradation.

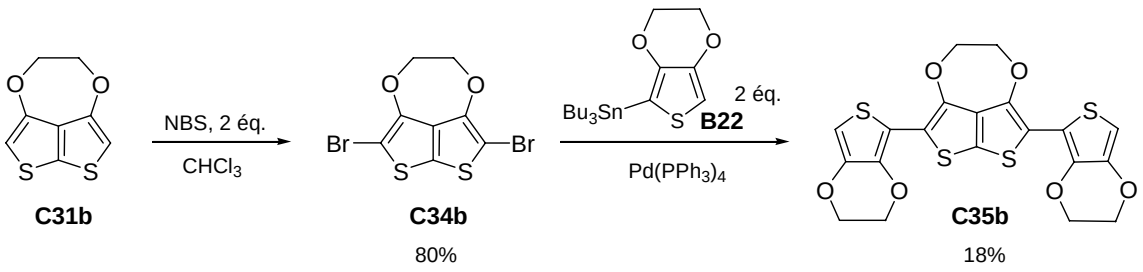


Schéma 3.28

Des monocristaux de **C34b**, obtenus par évaporation lente d'une solution chloroforme/éthanol (1/1), ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 3.7). Le composé **C34b** cristallise dans un système monoclinique, dans un groupe d'espace P21/c. La structure révèle que la molécule est plane à l'exception des CH_2 du pont éthylènedioxy. Les molécules s'empilent suivant l'axe b avec une distance intermoléculaire de 5,23 Å. Selon l'axe a, les molécules sont disposées face à face et présentent des contacts S---S étroits (3,42 Å). On observe aussi dans cet empilement une distance courte entre deux atomes de brome suivant l'axe c. La distance Br---Br mesurée est de 3,51 Å, ce qui est inférieur à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes (3,90 Å). Cet empilement met en évidence une interaction non liante intermoléculaire entre deux atomes de brome.

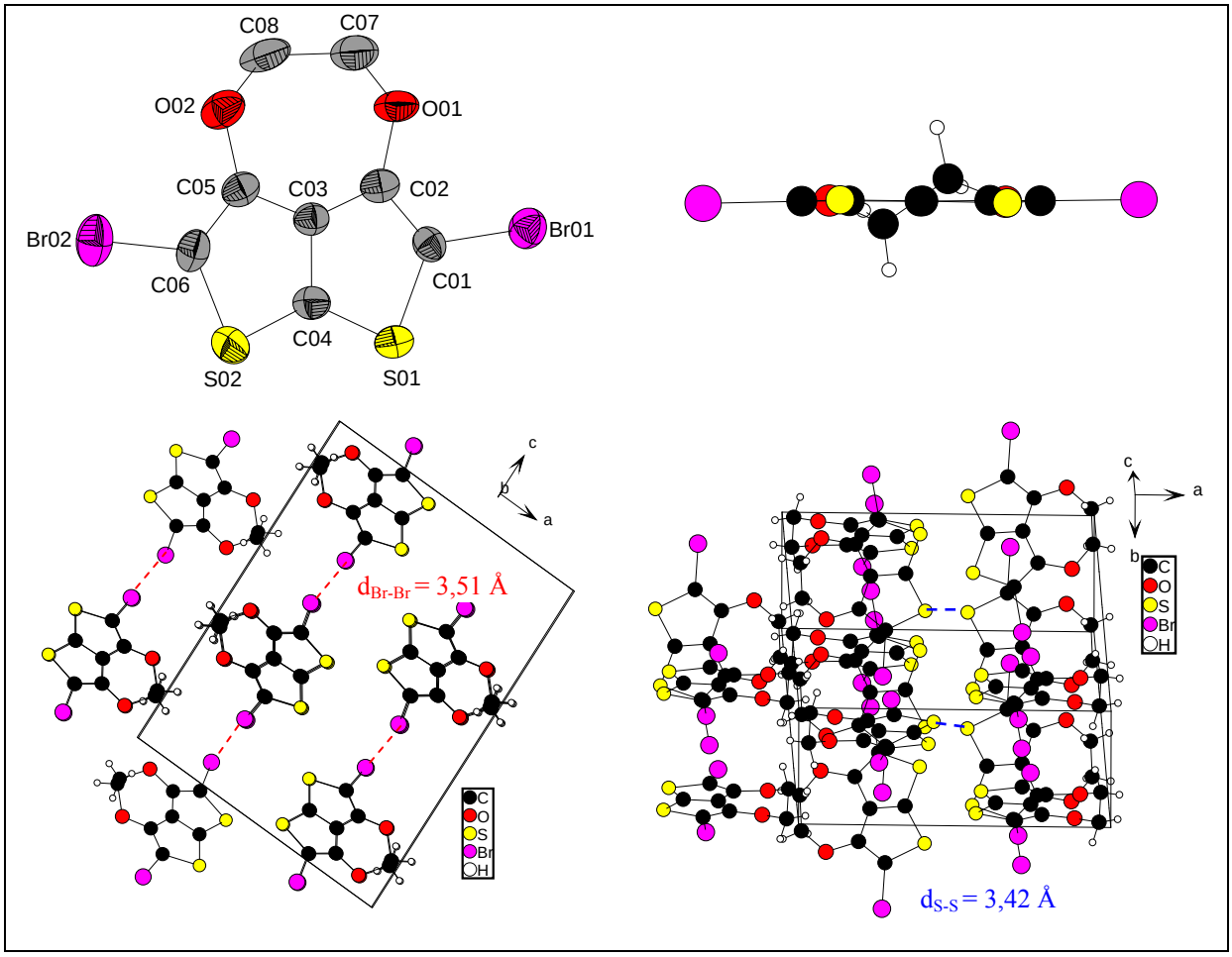


Figure 3.7 : Vue ORTEP du composé C34b et empilement des molécules dans le cristal

Le spectre d'absorption du trimère **C35b** a été effectué en solution dans le dichlorométhane (Figure 3.8). Les propriétés électroniques du trimère **C35b** ont été comparées à celle du terEDOT et leurs structures moléculaires ont fait l'objet d'une étude

théorique avec des calculs DFT en utilisant la base B3LYP/6-31G(d,p). Les différents résultats sont reportés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : UV-visible, potentiels d'oxydation, niveaux énergétiques et gap du trimère et du terEDOT

Composé	λ_{max} (nm)	Eox (V vs Ag/AgCl)	HOMO-1 (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO+1 (eV)	ΔE (eV)
C35b	332	E_{ox1} = 0,81 E_{ox2} = 1,13	-4,84	-4,73	-0,87	-0,76	3,86
terEDOT	400	E_{ox} = 0,65		-4,40	-1,10		3,30

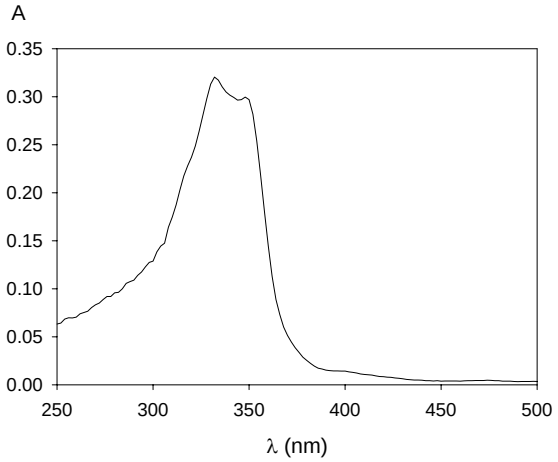
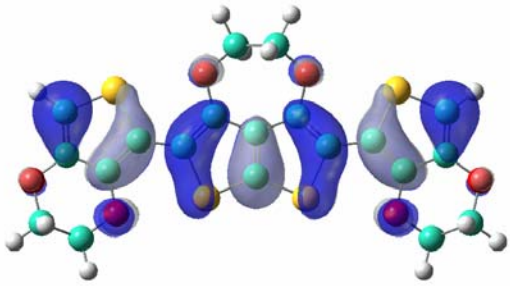


Figure 3.8 : Spectre d'absorption électronique C35b dans le dichlorométhane

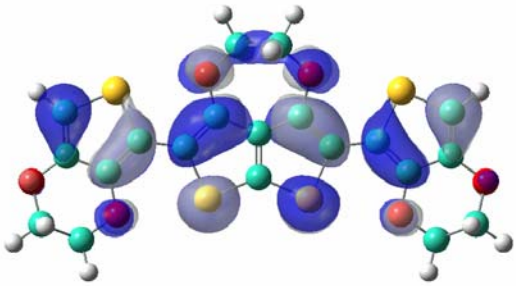
Le spectre d'absorption électronique du trimère **C35b** présente une structure fine vibronique, caractéristique d'une auto-rigidification de la chaîne conjuguée, avec un λ_{max} de 332 nm. Le maximum d'absorption de **C35b** est décalé vers le bleu de 68 nm par rapport à celui du terEDOT,[39] ce qui indique une diminution de la conjugaison effective du système. Ce résultat peut être attribué à la conjugaison en croix amenée par la double liaison centrale.

L'optimisation de la géométrie du trimère **C35b** conduit à une structure de conformation plane. La coplanéité des unités EDOT externes avec le motif thiénothiophène central est associée à des distances intramoléculaires S---O courtes (2,91 Å) qui indiquent l'établissement d'interactions intramoléculaires non liantes qui stabilisent la conformation plane de la molécule.

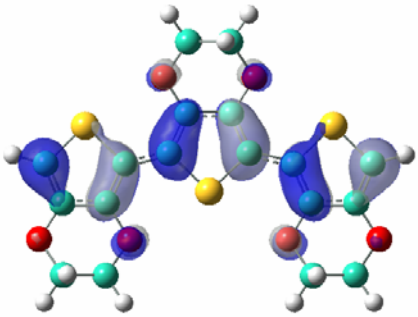
D'autre part, la HOMO et la HOMO-1 présentent des énergies très proches et peuvent être considérées comme deux niveaux dégénérés. L'analyse des orbitales moléculaires, présentée sur la Figure 3.9, montre que dans la HOMO, la densité électronique est répartie sur l'ensemble de la molécule avec un coefficient important sur la double liaison centrale du thiénothiophène. A l'inverse, la HOMO-1 ne présente pas de densité électronique sur la double liaison centrale. Un tel comportement est caractéristique d'un système plan possédant une conjugaison en croix et indique que les deux motif EDOT sont chacun conjugués au thiophène adjacent du motif EDOThT, mais qu'ils ne sont pas conjugués entre eux à travers le thiénothiophène. Si on le compare au terEDOT, qui présente une bonne délocalisation du système conjugué, la rupture de conjugaison du trimère induit une augmentation du gap HOMO-LUMO.



C35b HOMO (- 4,73 eV)



C35b HOMO -1 (- 4,84 eV)



EEE HOMO (- 4,40 eV)

Figure 3.9 : Représentation de la HOMO et de la HOMO-1 du composé C35b et comparaison avec la HOMO du terEDOT (EEE)

Le voltampérogramme cyclique du trimère, réalisé dans le dichlorométhane, présente deux pics d'oxydation irréversibles à 0,81 V et 1,13 V vs Ag/AgCl (Figure 3.10). Le décalage de +150 mV par rapport au terEDOT [∀,40] sur le premier pic d'oxydation révèle un abaissement du niveau de la HOMO lié à une moins bonne conjugaison. L'application de balayages récurrents de potentiels avec comme limite positive le second pic d'oxydation conduit à la formation d'un nouveau système rédox à plus bas potentiel caractéristique d'une électropolymérisation. Quand les balayages sont appliqués seulement jusqu'au premier pic d'oxydation, on observe une moins bonne croissance et la qualité du film est médiocre. Ce résultat suggère la formation d'un bis-radical cation lors de la seconde oxydation (Schéma 3.29), qui favorise le processus d'électropolymérisation.

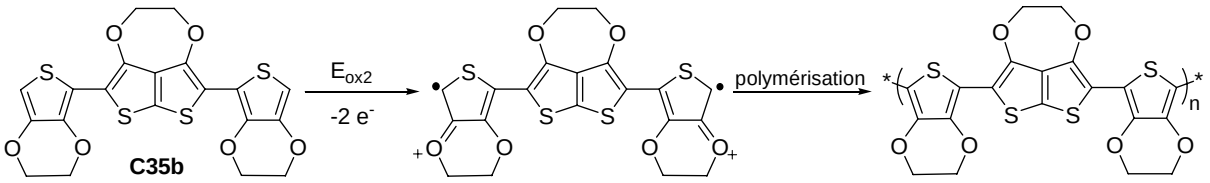


Schéma 3.29

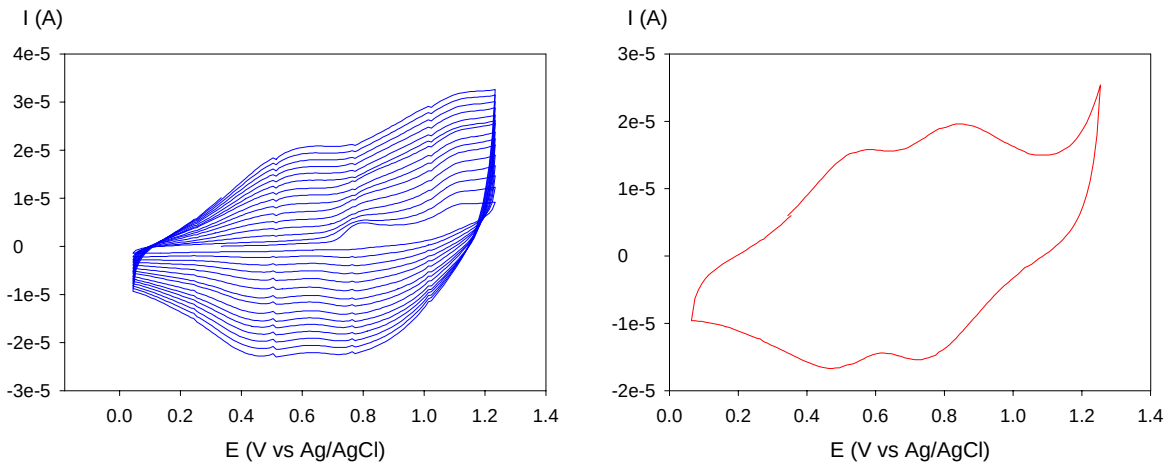


Figure 3.10 : Electrodéposition potentiodynamique et réponse du poly(C35b). Milieu de synthèse : C35b 10^{-3} M / Bu_4NPF_6 0,1 M / CH_2Cl_2 – Milieu d'analyse : Bu_4NPF_6 0,1 M / ACN, v = 100 mV.s^{-1}, réf Ag/AgCl

[∀] Le potentiel d'oxydation du Ter-EDOT a été calculé à partir de la différence indiquée entre les potentiels du bis-EDOT et du Ter-EDOT, le potentiel d'oxydation du bis-EDOT étant mesuré dans les mêmes conditions que le trimer **C35b.**

Afin de confirmer ces résultats, des calculs ont été réalisés sur le dication, considérant l'état singulet et l'état triplet respectivement, en utilisant la même base que pour le neutre (B3LYP) pour l'état singulet et la base U-B3LYP pour l'état triplet. L'optimisation de géométrie conduit à un système de conformation plane pour les deux états. L'état triplet, qui correspond au bis-radical cation est plus stable que l'état singulet relatif au dication (de 11,1 $Kcal.mol^{-1}$ dans le dichlorométhane et 10,8 $Kcal.mol^{-1}$ en phase gazeuse), ce qui confirme que le second processus d'oxydation conduit préférentiellement à la structure biradicalaire pour le trimère **C35b**, comme suggéré par les résultats d'électropolymérisation.

La réponse du polymère, enregistrée dans un milieu libre de monomère, montre clairement deux pics d'oxydation réversibles à 0,55 V et 0,84 V associés au dopage p du polymère.

Afin d'étudier ses propriétés optiques, le polymère a été électrodéposé sur ITO. Sur la figure 3.11 sont représentés les spectres d'absorption électronique du poly(**C35b**) en fonction de son état d'oxydation. Le spectre du polymère à l'état neutre présente une structure fine, indiquant la formation d'un squelette rigide, avec un maximum d'absorption λ_{max} à 457 nm et un épaulement à 492 nm. Le gap du polymère peut être estimé au pied de la bande d'absorption à 2,25 eV. Le spectre du poly(**C35b**) demeure inchangé après plusieurs heures à l'air, indiquant la bonne stabilité du polymère à l'état neutre.

L'oxydation du polymère entraîne un changement de couleur du rouge orangé à l'état neutre au bleu avec l'apparition de deux bandes étroites à 640 et 715 nm et une bande large à 1065 nm, qui correspondent aux bandes du polaron, quand l'oxydation est limitée au premier potentiel d'oxydation (0,5 V). Après la seconde oxydation (0,9 V), le spectre présente deux bandes larges à 680 nm et 1045 nm, relatives à l'état bipolaronique.

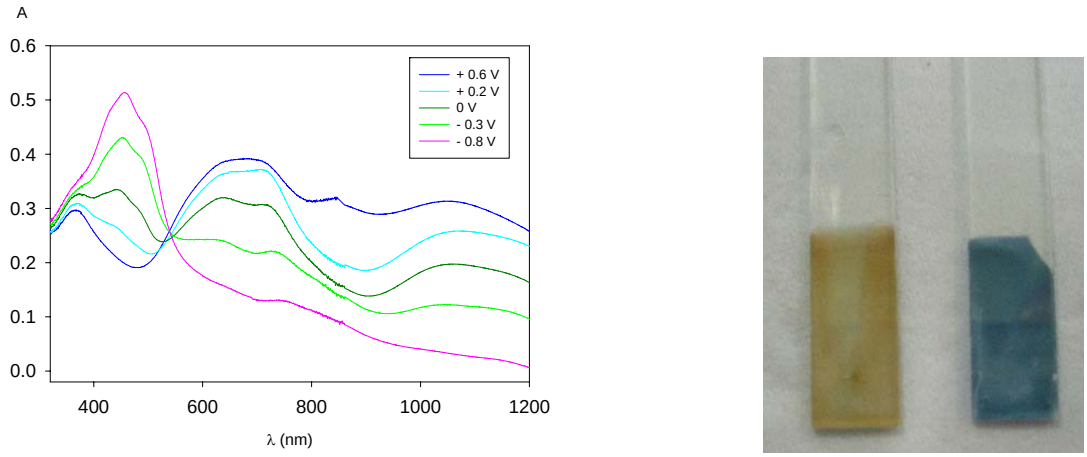


Figure 3.11 : Spectres d'absorption électronique du poly(C35b) déposé sur ITO à différents états d'oxydation. Dépôts sur ITO à l'état neutre (orangé) et à l'état oxydé (bleu) du poly(C35b)

5. Conclusion

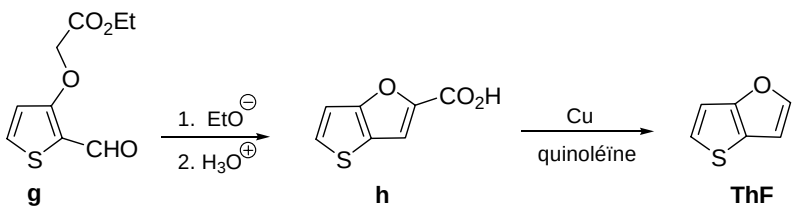
Différents 3,4-dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes ont pu être préparés à partir de matières premières accessibles en grande quantité et en évitant l'utilisation de dérivés bromés du thiophène. Nous avons ainsi synthétisé un composé original analogue de l'EDOT en série thiénothiophène : le 3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène (EDOThT). Ce composé constitue une brique moléculaire intéressante pour être intégrée dans des SCLs. En effet, la rupture de conjugaison de ce motif pourra être mise à profit pour moduler les propriétés électroniques des copolymères dans lesquels ils seront incorporés, tout en stabilisant l'état neutre et en auto-rigidifiant le système conjugué par des interactions S---O.

D. Synthèse de dérivés du thiéno[3,2-b]furanes

1. Introduction

Dans le prolongement de nos travaux sur les thiénothiophènes, il nous a semblé intéressant de développer des dérivés du thiéno[3,2-b]furane afin d'explorer leur potentialité pour le développement de SCLs rigidifiés.

Contrairement aux dérivés du benzofurane,[41] qui ont été très largement développés, la synthèse du motif thiéno[3,2-b]furane a fait l'objet de peu de travaux. C. Paulmier et al. décrivent la synthèse du thiéno[3,2-b]furane **ThF** en deux étapes à partir du 2-(2-formylthiophène-3-yloxy)acétate d'éthyle **g** comme indiqué sur le schéma 3.30.[42] Le thiénofurane est présenté comme peu stable et n'a pas été isolé analytiquement pur.



g **h** **ThF**

Schéma 3.30

Plus récemment J. Svoboda et al. ont décrit la synthèse du benzothiéno[3,2-b]furane **k** et étudié sa réactivité vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder.[43-45] Le composé **k** est obtenu par condensation basique intramoléculaire à partir du benzothiophène **i**, suivie d'une réaction de saponification puis de décarboxylation de l'ester **j** obtenu. Ce composé conduit à des benzothiéno[3,2-b]benzofurane **l** par réaction de Diels-Alder avec des diènes (Schéma 3.31).

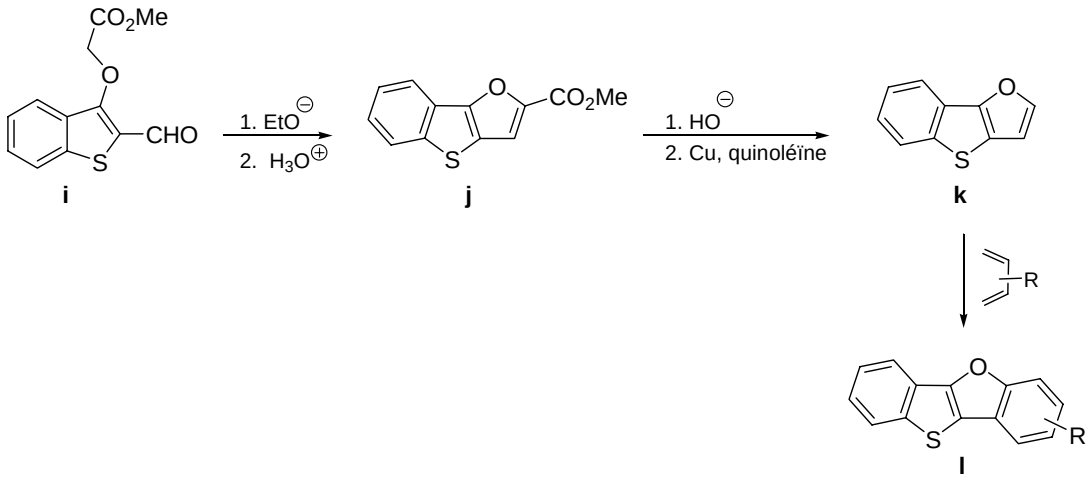


Schéma 3.31

Les synthèses de 3-aminothiéno[3,2-b]furanes **m**[46,47] ou de 3-aminobenzothiéno[3,2-b]furanes **n**[48] peuvent être également réalisées à partir des dérivés correspondants du 2-cyano-3-hydroxythiophènes à l'aide de réactions de condensation basique intramoléculaires (schéma 3.32).

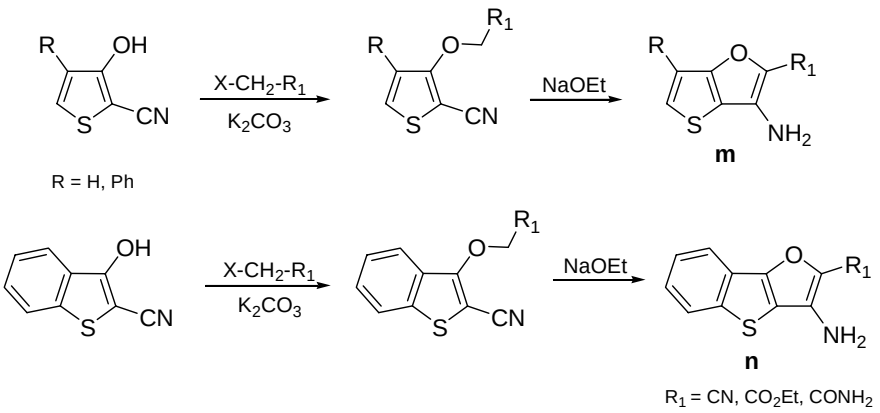


Schéma 3.32

Avec un groupement ester en position 2 du thiophène des analogues du 3-hydroxythiéno[3,2-b]furane **o**[49] et 3-hydroxybenzo[b]thiéno[3,2-b]furane **p**[50] sont attendus. Cependant les auteurs indiquent que seules les formes cétoniques sont généralement observées (schéma 3.33).

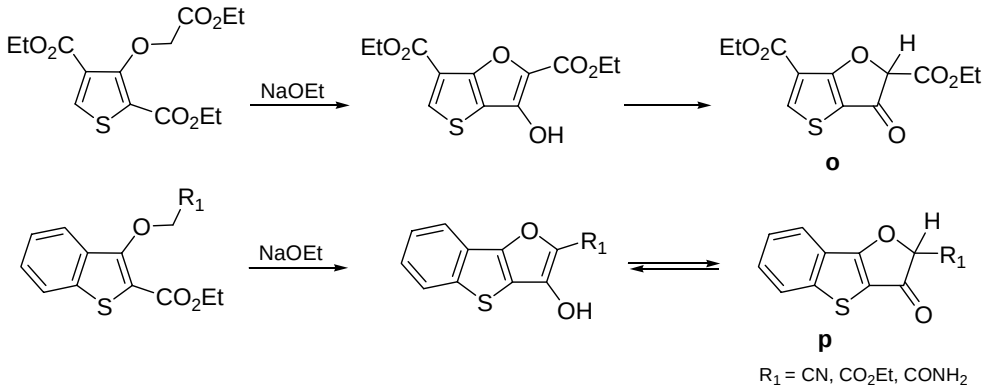
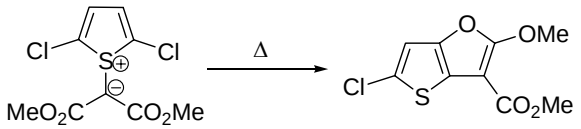


Schéma 3.33

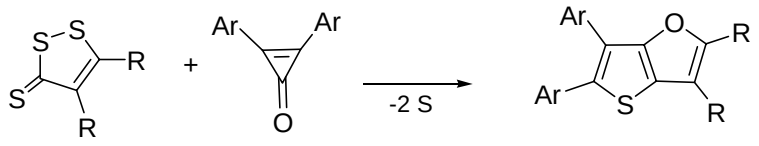
D'autres voies de synthèse ne s'appuyant pas sur une réaction de condensation basique intramoléculaire en première étape ont été décrites mais elles restent assez marginales.[51] Ainsi le dérivé **r** a été isolé par R. J. Gillespie et al. par thermolyse de l'ylure **q** (schéma 3.34).[52] La structure RX de **r** est décrite et constitue la seule structure avec le motif thiéno[3,2-b]furane référencée dans la Cambridge data base.



q **r**

Schéma 3.34

Enfin H. Behringer et al. indiquent la formation du thiéno[3,2-b]furane **u** tétra-substitué par réaction de cycloaddition entre des 1,2-dithiole-3-thiones **s** et des 2,3-diarylcyclopropenones **t**.[53]



s **t** **u**

Schéma 3.35

2. Obtention du motif 3-hydroxythiéno[3,2-b]furane

Nous avons tenté la formation des dérivés 3-hydroxythiénofurane **C37** et **C39** en deux étapes à partir des matières premières **B5** et **C21** développées précédemment (schéma 3.36).

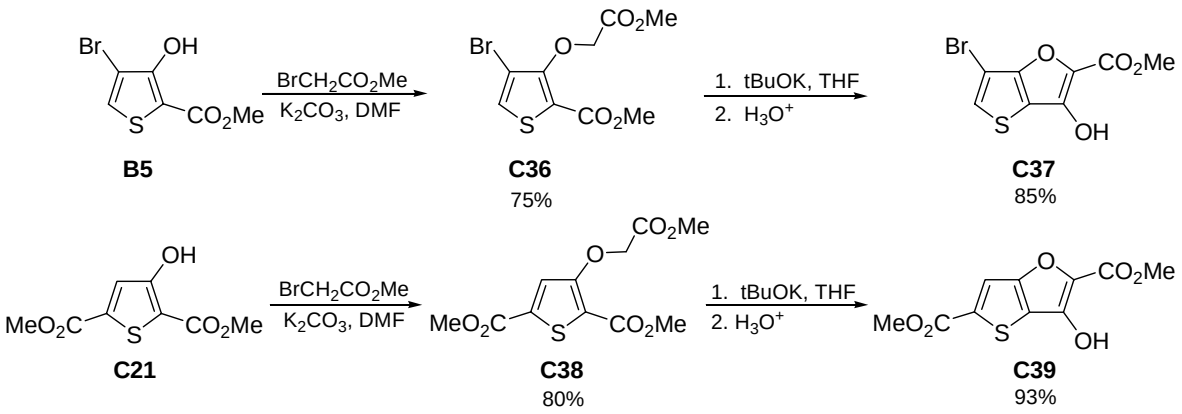
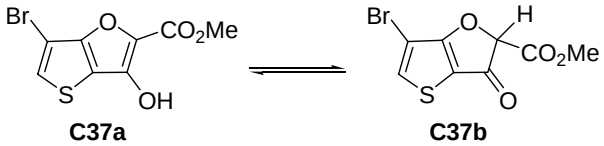


Schéma 3.36

L'action du bromoacétate de méthyle dans le DMF en présence de carbonate de potassium conduit aux composés **C36** et **C38** avec de bons rendements respectivement de 75% et 80%. Pour éviter toute réaction de saponification, la cyclisation a été effectuée par action du tBuOK dans le THF et les produits **C37** et **C39** sont isolés par précipitation, après dilution avec une solution aqueuse acidifiée, avec des rendements de 85% et 93% respectivement. Les spectres RMN du proton de **C37** et **C39** dans $CDCl_3$ sont nettement différents (Figure 3.12). Le spectre de **C37** montre la présence de deux produits cétone/énol avec les pourcentages respectifs de 71% pour la forme hydroxy **C37a** et 29% pour la forme cétone **C37b** (schéma 3.37).[27] Le proton du groupe OH de **C37a** est à peine visible et se présente sous la forme d'un signal très élargi vers 8,4 ppm tandis que le proton en α de la fonction cétone de **C37b** donne un singulet net à 5,5 ppm. Les deux protons aromatiques de **C37a** et **C39b** sont bien séparés avec respectivement un singulet à 7,9 et 7,4 ppm. Pour le dérivé **C41** seul le signal élargi est observé à 8,2 ppm et le proton aromatique du thiophène à 7,7 ppm n'est pas dédoublé indiquant que seule la forme hydroxy **C41a** existe en solution. Cette dernière est stabilisée par le caractère électro-accepteur du 2ème groupement ester en position 5 du thiophène.



C37a **C37b**

Schéma 3.37

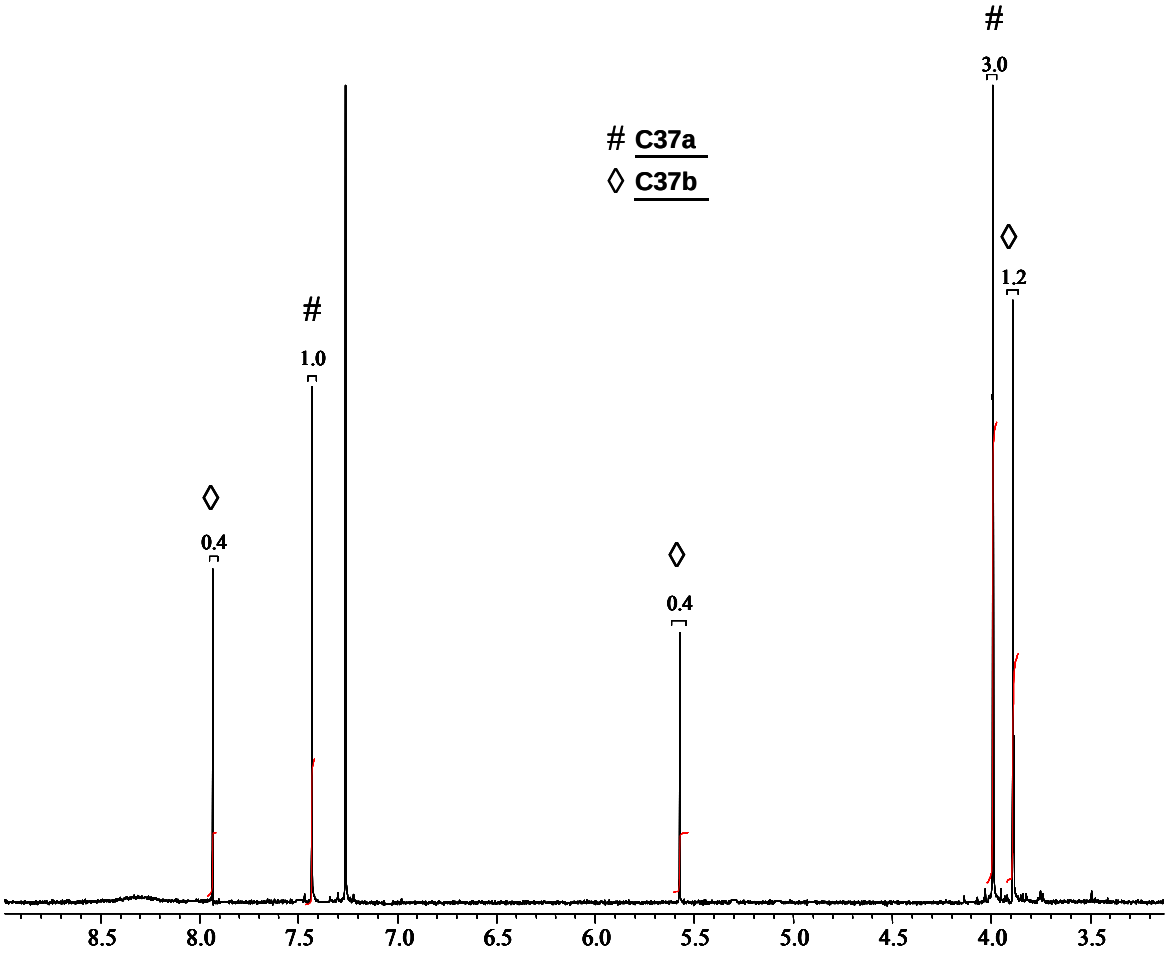


Figure 3.12 : Spectre RMN ^{1}H montrant l'équilibre en solution entre C37a et C37b dans le $CDCl_3$

3. Synthèse du 3-méthoxythiéno[3,2b]furane

Le traitement de **C39** en solution dans le DMF par un léger excès d'iodure de méthyle en présence de carbonate de potassium conduit à un mélange de composés correspondant aux produits de O-alkylation et de C-alkylation sur l'anion énolate généré (schéma 3.38). La forme mésomère cétonique **P** de l'anion énolate du thiéno[3,2-b]furane a une contribution plus importante qu'en série thiéno[3,2-b]thiophène en raison du caractère moins aromatique du cycle furane. Le produit de O-alkylation (**C40**) et C-alkylation (**C41**) sont obtenus respectivement avec un rendement de 66% et 21%. Les deux produits sont séparés par chromatographie sur gel de silice.

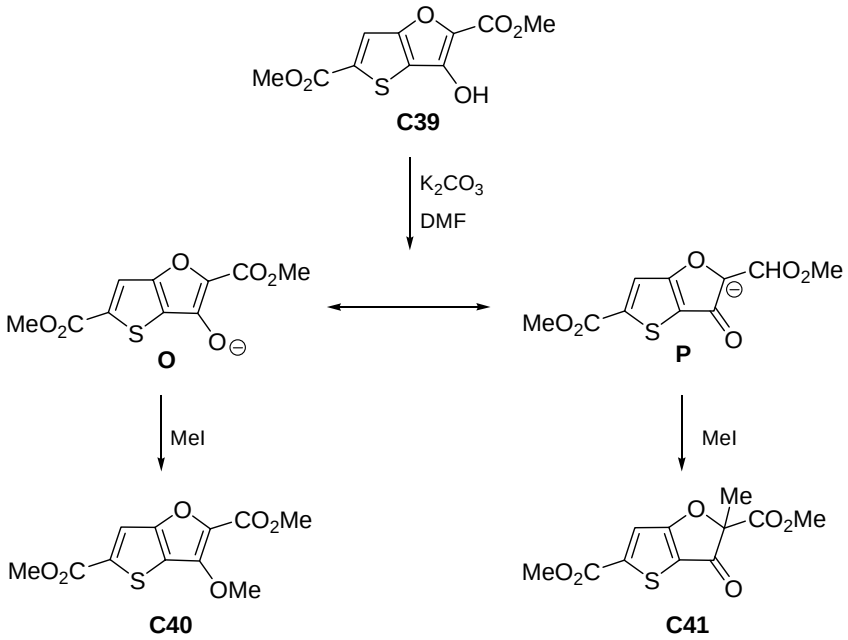


Schéma 3.38

Pour synthétiser le 3-méthoxythiéno[3,2-b]furane **C43**, nous avons effectué une réaction de décarboxylation sur le diacide **C42** aisément obtenu par saponification de **C40**. Après chromatographie sur gel de silice le composé cible **C43** est obtenu en très faible quantité (Schéma 3.39).

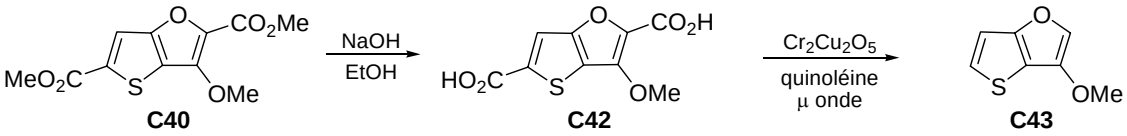


Schéma 3.39

L'analyse par RMN ^{1}H dans $CDCl_3$, présentée sur la figure 3.13, montre une évolution du composé qui correspond à la formation de la cétone **C44** et de méthanol (schéma 3.40). Pour le composé **C43**, les protons aromatiques du thiophène sortent sous forme de doublets à 6,95 ppm et 7,17 ppm et les protons du méthoxy donnent un singulet à 3,85 ppm comme attendu. Par contre, le proton aromatique du furane donne un signal très élargi à 7,23 ppm. Après plusieurs heures en solution, le spectre RMN ^{1}H montre la présence d'un singulet relatif à 2 protons à 5,02 ppm pour le groupement CH_2 en α de la cétone tandis que les protons aromatiques du thiophène se situent à 7,95 ppm et 6,8 ppm. Le singulet à 3,49 ppm

correspond à la formation de méthanol. Cette réaction qui peut être observée pour des 3-méthoxythiophènes demande une concentration plus importante en acide tandis qu'en série furane le processus catalytique opère pour des concentrations assez faibles en proton.[54]

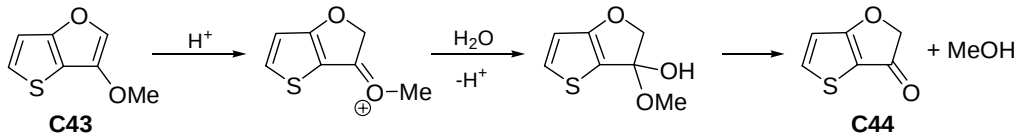


Schéma 3.40

En conclusion, la fragilité du motif 3-méthoxythiénofurane limite fortement son utilisation pour la synthèse de systèmes conjugués linéaires.

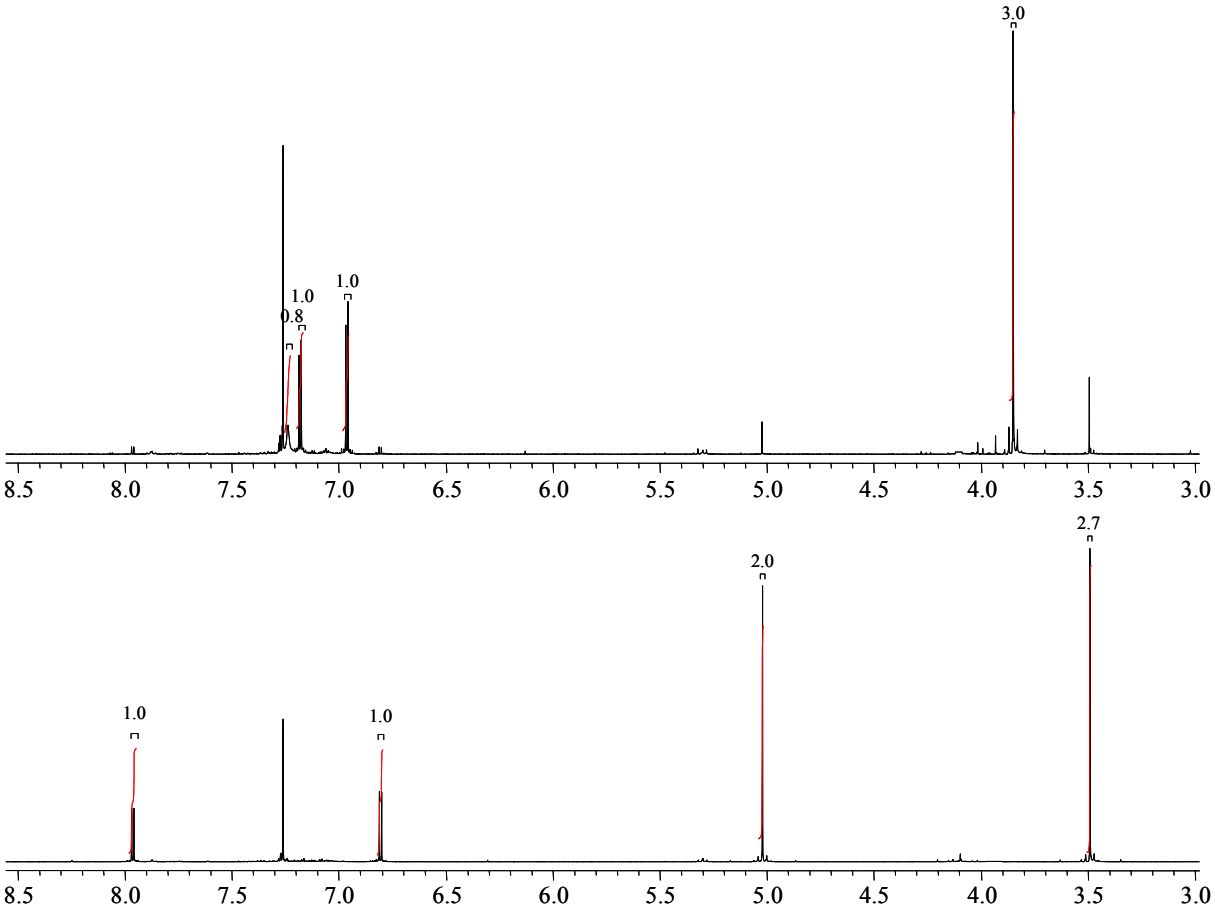


Figure 3.13 : Evolution du spectre RMN 1H du composé C43 à C44

4. Nouveaux dérivés du thiéno[3,2-b]furane

Le dérivé 3-hydroxythiénofurane **C39** est obtenu rapidement en deux étapes avec de très bons rendements et nous avons cherché à le valoriser pour la synthèse de nouveaux dérivés du thiéno[3,2b]furane. Afin de contourner la faible réactivité du groupement hydroxy, ce dernier a été transformé en groupement triflate qui s'avère être un bon groupe partant, analogue à un atome de brome, pour des réactions de substitution nucléophile aromatique ou dans des réactions de couplage de Stille (Schéma 3.41).[55]

L'action de l'anhydride triflique sur **C39** en présence de triéthylamine donne quantitativement le dérivé triflate **C45**. L'action de l'hydrure de sodium sur **C45** conduit au dérivé **C46** avec un rendement de 65% mais on isole également le dérivé hydroxy **C39** avec un rendement de 10%. En procédant avec un nucléophile plus volumineux, comme le thiolate du thioglycolate de méthyle, la quantité de **C39** devient majoritaire pour atteindre un rendement de 30% tandis que la molécule cible **C47** est obtenue avec un rendement de 25%. Le composé **C47** est potentiellement intéressant pour développer des cycles dithiénofuranes.
Enfin le composé **C45** a été engagé dans un couplage de Stille avec le stannique du thiophène. En général les réactions de Stille avec des groupements triflate sont beaucoup plus longues que pour les dérivés bromés et nécessitent la présence de LiCl et d'$AsPh_3$ en plus du catalyseur.[55, 56] Dans ces conditions, le composé **C48** a été obtenu avec un rendement de 75%.

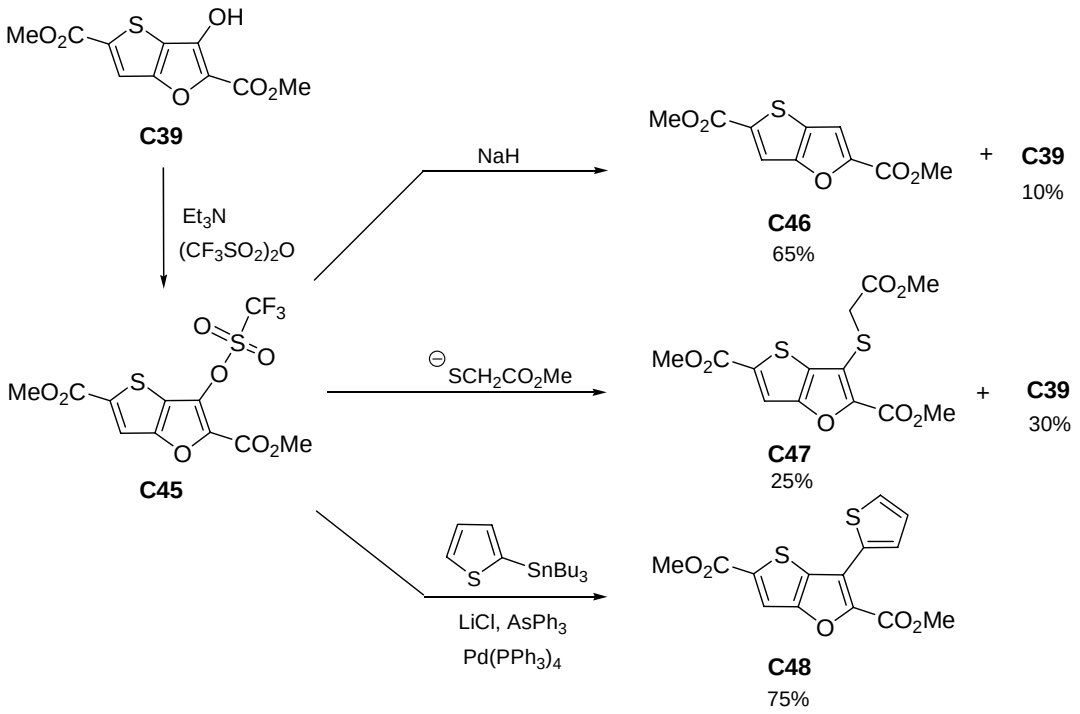


Schéma 3.41

Des monocristaux de **C48**, obtenus par évaporation lente d'une solution chloroforme/éthanol 1/1, ont été analysés par diffraction RX. La molécule est parfaitement plane avec les deux groupements esters dans le prolongement du cycle thiénofurane (Figure 3.14). La fusion des motifs furane et thiophène induit une déformation importante des deux cycles. Ainsi la liaison C3-C4 (1,34 Å) du thiophène est très courte par rapport à la liaison centrale C5-C6 (1,38 Å) et inversement la liaison C7-C8 (1,39 Å) du furane est relativement grande. Les molécules s'empilent tête-bêche suivant l'axe c, ce qui ne permet pas des contacts S---S. Les distances intermoléculaires entre les plans des motifs thiénothiophènes de 3,37 Å sont compatibles avec l'existence d'interactions π.

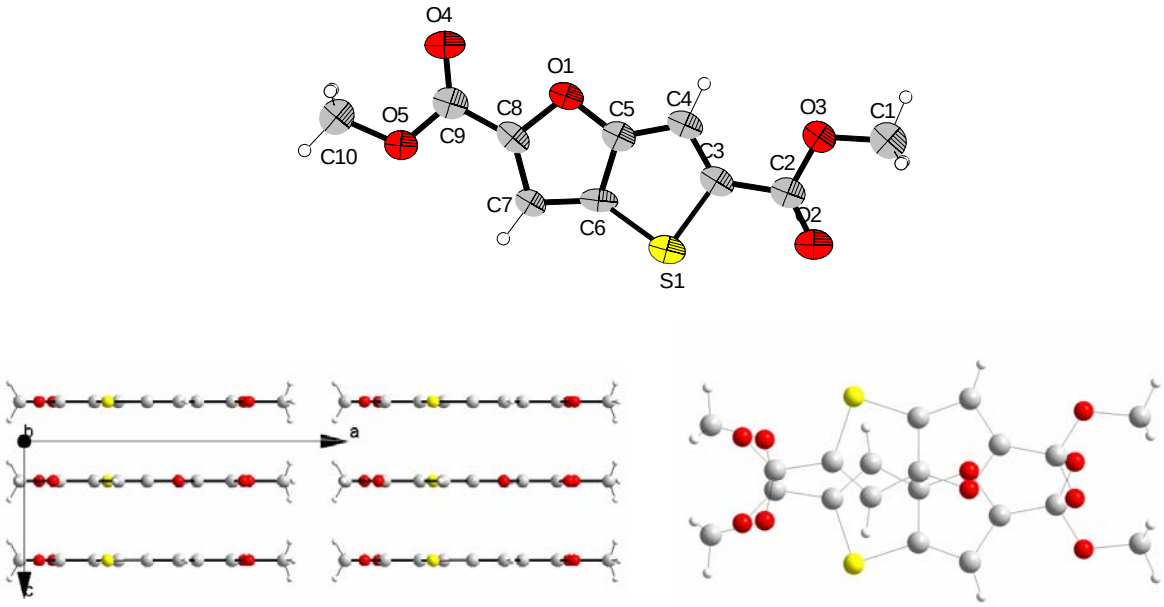


Figure 3.14 : Vue ORTEP du composé C48 et empilement des molécules dans la maille

5. Conclusion

Nous avons mis au point la synthèse de divers thiénofuranes substitués et nous avons obtenu la structure RX du 2,5-diméthoxycarbonylthiéno[3,2-b]furane, qui constitue le deuxième exemple actuellement reporté. Si la stabilité du 3-méthoxythiénofurane ne permet pas de l'utiliser comme monomère, par contre les dérivés des thiénofuranes substitués par des aryles peuvent servir comme brique moléculaire dans des SCLs.

Références

1 J. Cornil, J. P. Calbert, D. Beljonne, R. Silbey, and J. L. Bredas, *Synth. Met.*, 2001, **119**, 1.

2 J. Cornil, J.-P. Calbert, D. Beljonne, R. Silbey, and J.-L. Bredas, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 978.

3 L. San Miguel, W. W. Porter, III, and A. J. Matzger, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1005.

4 T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5301.

5 M. He and F. Zhang, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 442.

6 K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13281.

7 K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1257.

8 M. Miyasaka and A. Rajca, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 3264.

9 A. Rajca, M. Miyasaka, M. Pink, H. Wang, and S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15211.

10 K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, and V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7367.

11 G. A. Sotzing, V. Seshadri, and F. J. Waller, *Handbook of Conducting Polymers (3rd Edition)*, 2007, **1**, 11/1.

12 L. Brandsma and H. D. Verkruijsse, *Synth. Comm.*, 1990, **20**, 2275.

13 C. J. Neef, I. D. Brotherston, and J. P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1957.

14 K. Lee and G. A. Sotzing, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5746.

15 R. Danieli, C. Taliani, R. Zamboni, G. Giro, M. Biserni, M. Mastragostino, and A. Testoni, *Synth. Met.*, 1986, **13**, 325.

16 D. R. Rutherford, J. K. Stille, C. M. Elliott, and V. R. Reichert, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2294.

17 G. Martelli, L. Testaferri, M. Tiecco, and P. Zanirato, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 3384.

18 X. Zhang, M. Koehler, and A. J. Matzger, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6306.

19 E. Lim, B.-J. Jung, and H.-K. Shim, *J. Polym. Sci. A*, 2005, **44**, 243.

20 Y. Li, Y. Wu, P. Liu, M. Birau, H. Pan, and B. S. Ong, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 3029.

21 I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 328.

22 T. Umeda, S. Tokito, and D. Kumaki, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 054517/1.

23 M. Turbiez, P. Frère, P. Leriche, N. Mercier, and J. Roncali, *Chem. Comm.*, 2005, 1161.

24 L. S. Fuller, B. Iddon, and K. A. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1997, 3465.

25 P. Leriche, J.-M. Raimundo, M. Turbiez, V. Monroche, M. Allain, F.-X. Sauvage, J. Roncali, P. Frère, and P. J. Skabara, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1324.

26 B. Jousselme, P. Blanchard, M. Oçafrain, M. Allain, E. Levillain, and J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 421.

27 B. Capon and F. C. Kwok, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5346.

28 M. J. Dickens, J. P. Gilday, T. J. Mowlem, and D. A. Widdowson, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 8621.

29 A. Biedermann and P. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1886, **19**, 2444.

30 S. Gronowitz and B. Persson, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 812.

[31] T. R. Jow, K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer, L. W. Schacklette, M. Angelopoulos, and M. P. Cava, *Synth. Met.*, 1986, **14**, 53.
[32] R. Lazzaroni, A. De Pryck, C. Debaisieux, J. Riga, J. Verbist, J. L. Bredas, J. Delhalle, and J. M. Andre, *Synth. Met.*, 1987, **21**, 189.
[33] M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, and I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1078.
[34] N. Hergué and P. Frère, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 3442.
[35] R. Gompper, E. Kutter, and W. Toepfl, *Ann.*, 1962, **659**, 90.
[36] R. Gompper and E. Kutter, *Angew. Chem.*, 1962, **74**, 251.
[37] R. Gompper, R. Knieler, and K. Polborn, *Zeit. Natur. B*, 1993, **48**, 1621.
[38] B. A. Frontana-Uribe and J. Heinze, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 4635.
[39] G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, and P. Steel, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 882.
[40] G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 795.
[41] G. McCallion, *Curr. Org. Chem.*, 1999, **3**, 67.
[42] C. Paulmier, J. Morel, D. Semard, and P. Pastour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 2434.
[43] P. Pihera, J. Palecek, and J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1998, **63**, 681.
[44] J. Svoboda, M. Nic, and J. Palecek, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1993, **58**, 2983.
[45] P. Vachal, P. Pihera, and J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 1997, **62**, 1468.
[46] J. Pankiewicz, B. Decroix, and J. Morel, *C. R. Acad. Sc. C*, 1975, **281**, 39.
[47] K. Gewald and P. Bellmann, *J. Prakt. Chem.*, 1983, **325**, 457.
[48] H. Sugiyama, M. Yoshida, K. Mori, T. Kawamoto, S. Sogabe, T. Takagi, H. Oki, T. Tanaka, H. Kimura, and Y. Ikeura, *Chem. Pharm. Bull.*, 2007, **55**, 613.
[49] M. R. Banks, J. M. Barker, and P. R. Huddleston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1986, 2223.
[50] J. R. Beck, *J. Hetero. Chem.*, 1975, **12**, 1037.
[51] M. Black, J. I. G. Cadogan, H. McNab, A. D. Macpherson, V. P. Roddam, C. Smith, and H. R. Swenson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1997, 2483.
[52] R. J. Gillespie, J. Murray-Rust, P. Murray-Rust, and A. E. A. Porter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 366.
[53] H. Behringer and E. Meinetsberger, *Liebigs Annal. Chem.*, 1982, 315.
[54] B. Capon and F. C. Kwok, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 69.
[55] A. L. Casado, P. Espinet, and A. M. Gallego, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11771.
[56] V. Farina and B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9585.

Conclusion

Conclusion

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectif de développer de nouveaux polythiophènes en exploitant les propriétés électroniques et le caractère structurant des groupements alcoxy greffés en position β du thiophène.

Dans une première partie, nous avons cherché à développer un concept original de polymères à faible gap en greffant des groupements donneurs et accepteurs d'électrons sur le même motif thiophène. Pour cela, nous avons synthétisé une série de 4-cyano-3-alcoxythiophènes à partir de deux voies d'accès. La première fait intervenir des dérivés bromés du thiophène et conduit aux cyanoalcoxythiophènes avec de faibles rendements. La seconde, utilisant des matières premières peu coûteuses comme l'acrylonitrile, permet de s'affranchir totalement des dérivés bromés et donne accès à de nombreux cyanoalcoxy-thiophènes en plus grande quantité après seulement 3 étapes. Des dimères ont également été synthétisés et des structures RX ont confirmé le caractère structurant des atomes d'oxygène pour rigidifier le système conjugué par des interactions S---O intramoléculaires. Les propriétés optiques et électrochimiques ont révélé l'importance des positions relatives des groupements alcoxy et nitrile sur les propriétés électroniques des dimères. Sur la base des ces observations, nous nous sommes attachés à construire des polymères présentant une alternance stricte D/A par des réactions de couplage de Stille ou de Heck. Cependant, les résultats ont fait apparaître une certaine limite liée au fait que l'auto-rigidification du système conjugué s'accompagne d'une diminution importante de la solubilité, même avec des chaînes alcoxy longues. Finalement, l'introduction de chaînes ramifiées s'est avérée indispensable pour obtenir une solubilité correcte. Le polymère ainsi obtenu absorbe sur une large gamme de longueurs d'onde du visible (400 à 720 nm) tout en possédant un potentiel d'oxydation supérieur à 1 V vs Ag/AgCl. Ceci permet d'envisager des applications comme matériau dans des cellules photovoltaïques. Par ailleurs, nous avons associé le 4-cyano-3-méthoxythiophène à l'EDOT pour favoriser les processus d'électropolymérisation. Les spectres optiques des films déposés sur ITO confirment que la présence d'un groupement méthoxy en position externe du bithiophène conduit à des films de meilleure qualité et le polymère présente une meilleure conjugaison effective.

Au cours de la seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la conception de polymères dérivés de dialcoxythiénothiophènes susceptibles de générer des polymères auto-rigidifiés. Nous avons dans un premier temps développé la préparation de 3,6-dialcoxythiéno[3,2-b]thiophènes en généralisant une voie de synthèse déjà décrite, puis en mettant au point une nouvelle approche qui permet d'obtenir aisément de nombreux dérivés dissymétriques. Les difficultés rencontrées lors des essais d'électropolymérisation ont montré que l'allongement des chaînes alcoxy limite fortement le dépôt du polymère à l'électrode. Les polymérisations chimiques réalisées avec le chlorure ferrique conduisent à des polymères courts. On observe cependant un déplacement bathochrome avec l'allongement de la chaîne alcoxy, qui suggère la formation d'un système conjugué plus étendu. Pour préparer des polymères plus longs, d'autres types de couplage doivent maintenant être envisagés. Par ailleurs, nous avons développé une voie d'accès rapide à plusieurs dialcoxythiéno[2,3-b]thiophènes, qui a permis de préparer un composé original : le 3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène (EDOThT). Ce dernier associé à l'EDOT conduit à un copolymère qui présente un potentiel d'oxydation plus élevé que le PEDOT du fait de la rupture de conjugaison au niveau des motifs thiénothiophènes. L'EDOThT peut ainsi constituer une plate-forme intéressante pour la préparation de SCLs auto-rigidifiés par des interactions S---O tout en présentant une bonne stabilité à l'état neutre.

Pour l'ensemble de ce travail, nous avons cherché de nouvelles voies d'accès à des dérivés alcoxythiophènes, ce qui apporte une contribution originale en synthèse organique pour le développement de matériaux conjugués à partir de matières premières aisément accessibles.

Annexe Expérimentale

Conditions générales

RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 (^{1}H 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 multiplicités sont indiquées par les abréviations suivantes: s singulet, d doublet, t triplet, dd doublet dédoublé, t triplet, q quadruplet, qu quintuplet et m multiplet.
Les spectres ^{1}H sont décrits selon: d (multiplicité, nombre de protons, attribution, constante de couplage).

Masse

- Les spectres de masse de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III^{TM}, 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 un solvant, en mode positif avec réflectron (R+).
- Les spectres de masse haute résolution (HRMS) obtenus par impact électronique (EI) ou par electrospray (ESI), ont été réalisés au Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) de l'université de Rennes et au Service Commun d'Analyses spectroscopiques (SCAS) de l'Université d'Angers. Les spectre réalisés au CRMPO ont été enregistrés sur un spectromètre de masse haute résolution à double focalisation VARIAN MAT 311 (géométrie **BE** de NIER-JOHNSON inversée) et à chambre de collision (spectres CAD-MIKE) pour l'EI. Les spectres réalisés au CRMPO en électrospray ont été effectués sur un spectromètre de masse haute résolution MS/MS ZABSpec TOF de Micromass possédant une géométrie **EBE TOF** (secteurs magnétique et électriques ace Temps de Vol orthogonal). Les spectres réalisés au SCAS ont été enregistrés sur une spectromètre de masse à analyseur magnéto-électrostatique JEOL JMS 700.
- Les spectres de masse basse résolution (SM) en EI, ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo electron Corporation).
- Les principaux pics sont décrits selon m/z, le pic moléculaire est noté [$M^{+\cdot}$].

IR

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Perkin Elmer 841 ou FT/IR BIO-RAD FTS 155. Les solides sont dispersés dans KBr, les huiles sont analysées sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1}.

UV

Les spectres ultra-violets (UV) ont été enregistrés sur les appareils Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm. Le solvant est indiqué entre parenthèses.

Analyses élémentaires

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

Purifications

- Les purifications au four de distillation rotatif (Kugelrohr) sont effectuées sur un appareil Büchi B-580.
- Les chromatographies en couche mince (CCM) ont été réalisées sur feuille d'aluminium avec gel de silice 60_{F254} ou d'alumine neutre F_{254} (Merck).
- Les chromatographies sur colonne ont été réalisées sur gel de silice 60A de granulométrie 6-35 ou 35-70 μm (SDS) ou d'alumine neutre activée type 507C 58A (Aldrich).
- Les sublimations ont été réalisées sur un appareil Thermal Gradient Sublimer de la marque Esoteric Chemical.
- Les solvants sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels: sur sodium /benzophénone pour le tétrahydrofurane et l'éther éthylique, sur sodium pour le toluène, sur P_2O_5 pour le dichlorométhane et sur tamis pour le DMF. Les autres solvants (ACN, $CHCl_3$) sont dégazés avant utilisation.

Points de fusion

Les points de fusion (PF) ont été mesurés sur un banc *Köfler*. Les températures sont données en degré Celsius (°C).

Voltampérométries cycliques

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potensiostat-galvanostat EG&G PAR modèle 273 ou 273A. Le composé à analyser (concentration 10^{-2} à 10^{-3} M) est dissous dans un solvant (CH_2Cl_2 ou acétonitrile qualité HPLC) contenant 0,1 M d'électrolyte support, Bu_4NPF_6 ou Bu_4NClO_4 (Acros utilisés sans purification). La cellule d'électrolyse, un vase Métrohm, est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine (disque de platine de section connue $7{,}85.10^{-3}$ cm^{-2}), un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence en argent. La vitesse de balayage est de 100 $mV.s^{-1}$. Les solutions sont dégazées avec un courant d'azote. Le potentiel exact est déterminé par rapport à Ag/AgCl grâce au potentiel du couple ferrocène/ferrocinium (Fc/Fc^+) mesuré au début de chaque expérience.

Modélisation moléculaire

Dans ce travail, les calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 03. Les différents composés ont dans un premier temps été optimisés géométriquement en utilisant la méthode de la fonctionnelle de la densité (Becke3lyp) et la base utilisée pour le calcul est 6-31G (d,p) pour tous les atomes. Les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminés suite à cette optimisation.

Abréviations utilisées

AcOEt: acétate d'éthyle
APTS: acide paratoluène sulfonique

DDQ: 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone
DMF: diméthylformamide
Ep: éther de pétrole
NBS: N-bromosuccinimide
Ni(dppp)Cl_2: Chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane)nickel (II)
THF: tétrahydrofurane
LDA: Diisopropylamidure de lithium
EDOT: éthylènedioxythiophène
EDOThT: 3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène
T: thiophène

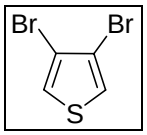
Protocoles généraux de synthèse des polymères

Méthode A: Couplage de Stille

Sous atmosphère d'azote, le dérivé **B17** est introduit dans un mélange THF/DMF (1 mL/1 mL) et dégazé pendant 5 mn. Le catalyseur ($Pd(PPh_3)_4$) est ajouté et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 20h. A température ambiante, ce dernier est versé dans du méthanol et laissé, sans agitation, à l'abri de la lumière pendant une nuit. Le précipité obtenu est filtré, puis purifié par extractions solide/liquide avec la séquence de solvant: méthanol, hexane, dichlorométhane, chloroforme puis THF.

Méthode B: Couplage de Lemaire

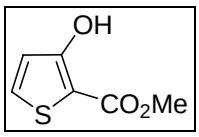
Sous atmosphère d'azote, le dérivé bromé **B13**, le Bu_4NBr et le K_2CO_3 sont introduits dans le THF fraîchement distillé. Le mélange est dégazé pendant 5 minutes, $Pd(OAc)_2$ (10%) est ajouté avant de porter à reflux pendant 20h. A température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans 50 mL de méthanol et laissé sans agitation à l'abri de la lumière pendant une nuit. Le précipité obtenu est filtré, lavé au méthanol, avec une solution aqueuse de NH_4Cl puis à nouveau au méthanol. Le solide noir obtenu est ensuite purifié par extractions solide/liquide avec la séquence de solvant: méthanol, hexane, dichlorométhane, chloroforme puis THF.



3,4-dibromothiophène **B1**

12,3 g de zinc (188 mmol) et 25 g de tétrabromothiophène (62,5 mmol) sont mis en solution dans 75 mL d'acide acétique. Le mélange est porté à reflux pendant 2h. A température ambiante, la solution est hydrolysée avec 150 mL d'eau puis extraite à l'Et_2O et lavée successivement avec une solution saturée de $NaHCO_3$ et de l'eau. Après distillation sous vide au four à boule (6mbar, 85°C) 13,8 g d(une huile incolore) sont isolés. (Rdt: 92%)

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 7.30 (H_{ar})
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) 113.9 ($C_{\alpha Br}$) ; 123.7 (CH_{ar})

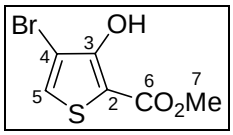


3-Hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène **B4**

Méthode A: à partir du chloroacrylate de méthyle
A une solution de 65 mL de méthanolate de sodium dans le méthanol (360 mmol), sont ajoutés 22,9 mL de thioglycolate de méthyle (207 mmol) sous agitation, puis goutte à goutte 21 mL de 2-chloroacrylate de méthyle (207 mmol) dilués dans 25 mL de méthanol sans dépasser 35°C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24h. Le méthanol est évaporé sous pression réduite, le résidu est acidifié avec une solution de HCl 4M jusqu'à pH 1 puis extrait au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé sous pression réduite. Une purification rapide sur silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) permet d'isoler 21,26 g du produit **B4**. (Rdt: 65% - huile jaune qui cristallise à froid)

Méthode B: à partir du 2,3-dichloropropionate de méthyle
A une suspension de 3,84 g de $NaHCO_3$ (45,7 mmol) dans 10 mL de méthanol à 10°C est ajouté goutte à goutte le mélange de 1 mL de thioglycolate de méthyle (10,2 mmol) et de 1,22 mL de 2,3-dichloropropionate de méthyle (10,2 mmol) dans 2 mL de méthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 15h. Après acidification avec une solution de HCl 2M jusqu'à pH 1, le milieu est extrait à l'éther (3 x 20 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) permet d'isoler 610 mg de **B4**. (Rdt: 37% - huile jaune qui cristallise à froid)

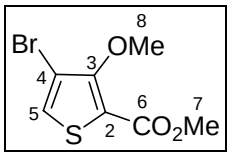
PF: 43°C (litt. 38-43°C)
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.90 (s, 3H, OMe) ; 6.75 (d, 1H, H_{ar}, ^4J = 5.2 Hz) ; 7.59 (d, 1H, H_{ar}, ^4J = 5.2 Hz) ; 9.58 (s, 1H, OH)
SM (EI): $C_6H_6O_3S$ m/z = 158 [$M^{+\cdot}$]



4-bromo-3-hydroxy-2-méthoxycarbonylthiophène **B5**

A une solution de 10 g de **B4** (63,2 mmol) dans 22 mL d'acide acétique, sont ajoutés 3,24 mL de dibrome (63,2 mmol) puis le mélange est agité à température ambiante pendant 24h. Après ajout de 50 mL de CH_2Cl_2, le mélange est lavé à l'eau (4 x 50 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est concentré sous pression réduite. La purification sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 2/1) permet d'isoler 9,02 g de **B5** (38 mmol) sous la forme d'un solide beige. (Rdt: 76%)

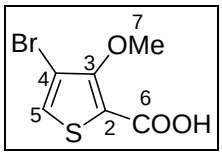
PF : 86°C (litt.79-81°C)
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.92 (s, 3H, H_7) ; 7.38 (s, 1H, H_5) ; 9.74 (s, 1H, OH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 52.2 (C_7) ; 102.6 (C_1) ; 103.8 (C_3) ; 128.1 (C_4) ; 160.4 (C_2) ; 165.8 (C_6)
SM (EI^+): $C_6H_5Br\ O_3S$ m/z = 236 [$M^{+\cdot}$]



4-bromo-3-méthoxy-2-méthoxycarbonylthiophène **B6a**

5,224 g de **B5** (22 mmol) et 30,4 g de K_2CO_3 (220 mmol) sont mis en solution dans 80 mL de DMF sec. 4,8 mL de MeI (110 mmol) sont ajoutés, puis le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20h. Le précipité obtenu après acidification avec une solution de H_2SO_4 est filtré, rincé abondamment à l'eau puis séché au dessiccateur. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) permet d'isoler 4,51 g du composé **B6a** sous la forme d'un solide jaune (Rdt 82%).

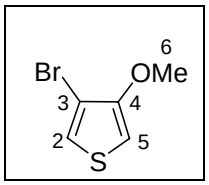
PF : 77-78°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.88 (s, 3H, CH_3) ; 3.96 (s, 3H, CH_3) ; 7.39 (s, 1H, CH_{ar})
SM (EI^+): $C_7H_7Br\ O_3S$ m/z = 250 [$M^{+\cdot}$]



Acide 4-bromo-3-méthoxythiophène-2-carboxylique **B7a**

A une solution de 4,217 g de **B6a** (16,8 mmol) dans 20 mL d'éthanol, est ajoutée une solution de 11,5 g de NaOH (287 mmol) dans 50 mL d'eau. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3h. Le précipité obtenu après acidification avec une solution de HCl 4M est filtré. Le solide obtenu est redissous à chaud dans NaOH 6M puis filtré à chaud. Le filtrat est acidifié avec une solution de HCl 4M, le précipité obtenu est filtré, puis le solide est lavé à l'eau. Après séchage, 3,053 g de composé **B7a** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 77%)

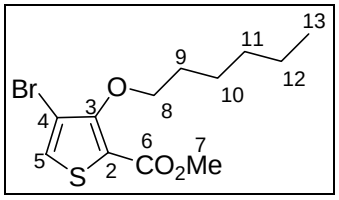
PF : 190°C (litt. 192)
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.88 (s, 3H, H_7) ; 7.98 (s, 1H, H_5) ; 13.33 (s, 1H, COOH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 62.1 (C_7) ; 107.5 (C_2) ; 117.8 (C_4) ; 128.1 (C_5) ; 157.4 (C_3) ; 161.1 (C_6)
SM (EI^+): $C_6H_5Br\ O_3S$ m/z = 236 [$M^{+\cdot}$]



3-bromo-4-méthoxythiophène **B2a**

250 mg de **B7a** (1,05 mmol) et 155 mg de chromite de cuivre (0,5 mmol) sont introduits avec 2 mL de quinoléine distillée dans un réacteur à micro-ondes. La séquence "décarbo" (200°C, 14 bars, 4 min, 250W, powermax) est appliquée. 40 mL d'H_2SO_4 2M sont ajoutés au milieu réactionnel qui est ensuite extrait au pentane (4 x 10 mL). La phase organique est lavée avec 20 mL d'H_2SO_4, puis avec 20 mL d'eau, séchée sur $MgSO_4$ et filtrée. Le solvant est évaporé sous pression réduite (700 mbars) sans trop chauffer (30°C). Le produit **B2a** est directement engagé dans l'étape suivante. Le rendement est estimé par RMN ^1H à 72%. Huile jaune.

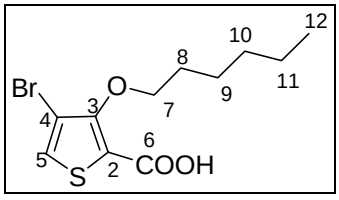
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.88 (3H, s, H_6) ; 6.24 (1H, d, H_5, ^4J= 3.64 Hz) ; 7.19 (1H, d, H_2, ^4J = 3.64 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 57.9 (C_6) ; 96.7 (C_5) ; 102.8 (C_3) ; 122.3 (C_2) ; 154.5 (C_4)
SM (EI^+): C_5H_5BrOS m/z = 192 [$M^{+\cdot}$]
Analyse: calculée: C 31.11, H 2.61, O 8.29
trouvée: C 31.31, H 2.72, O 8.34
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 258 nm



4-bromo-3-hexyloxy-2-méthoxycarbonylthiophène **B6b**

A une solution de 300 mg de **B5** (1,26 mmol) dans 5 mL de DMF sont ajouté 1,75 g de K_2CO_3 (12,6 mmol) puis rapidement 890 µL de bromohexane (6,31 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20h. Après acidification avec une solution de HCl 1M, le mélange est extrait l'éther (3 x 15 mL). La phase organique est lavée 6 fois avec une petite quantité d'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 3/2) permet d'isoler 242 mg du composé **B6b** sous la forme d'une huile incolore. (Rdt: 60%).

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.89 (t, 3H, H_{13}) ; 1.31 (m, 6H, H_{10-12}) ; 1.85 (m, 2H, H_9) ; 3.87 (s, 3H, H_7) ; 4.16 (t, 2H, H_8) ; 7.38 (s, 1H, H_5)
SM (EI^+): $C_{12}H_{17}Br\ O_3S$ m/z = 320 [$M^{+\cdot}$]

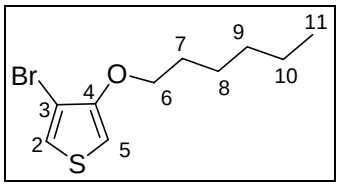


Acide 4-bromo-3-hexyloxythiophène-2-carboxylique **B7b**

A 803 mg de **B6b** (2,5 mmol) dissous dans 60 mL d'éthanol, est ajoutée une solution de 2,87 g de NaOH (71,7 mmol) dans 25 mL d'eau. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3h. Après acidification avec une solution de HCl 2M, le mélange est extrait à l'éther (3 x 20

mL). La phase organique est lavée 6 fois avec une petite quantité d'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. 570 mg de **B7b** sont isolés sous la forme d'une huile orangée. (Rdt: 74%).

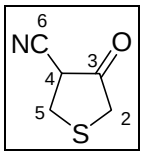
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.91 (t, 3H, H_{12}) ; 1.31 (m, 2H, H_{11}) ; 1.49 (m, 2H, H_{10}) ; 1.57 (m, 2H, H_9) ; 1.84 (m, 2H, H_8) ; 4.25 (t, 2H, H_7) ; 7.49 (s, 1H, H_5)
SM (EI^+): $C_{11}H_{15}Br\,O_3S$ m/z = 306 [$M^{+\cdot}$]



3-bromo-4-hexyloxythiophène **B2b**

370 mg de **B7b** (1,2 mmol) et 24 mg de poudre de cuivre (0,38 mmol) sont introduits avec 2 mL de quinoléine distillée dans un réacteur à micro-ondes. La séquence "décarbo1" (200°C, 14 bars, 5 min, 250W, powermax) est appliquée. 15 mL d'une solution de HCl 1M sont ajoutés au milieu réactionnel qui est extrait au CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). La phase organique est lavée avec 15 mL d'une solution de HCl 1M, puis avec 20 mL d'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep) permet d'isoler 270 mg de **B2b** sous la forme d'une huile incolore. (Rdt: 85%)

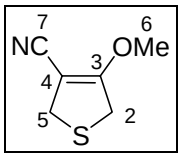
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.91 (t, 3H, CH_3, ^3J = 7.15 Hz) ; 1.34 (m, 4H, CH_2) ; 1.47 (m, 2H, CH_2) ; 1.82 (dd, 2H, CH_2, ^3J = 6.36 Hz) ; 3.98 (t, 2H, OCH_2, ^3J = 6.36 Hz) ; 6.21 (d, 1H, H_{ar}, ^4J = 3.58 Hz) ; 7.18 (d, 1H, H_{ar}, ^4J = 3.58 Hz)
SM (EI^+): $C_{10}H_{15}BrOS$ m/z = 262 [$M^{+\cdot}$]



4-Cyano-3-oxotétrahydrothiophène **B9**

Sous atmosphère inerte (N_2) et à 0°C, 67,5 mL de thioglycolate de méthyle (0,754 mol) sont additionnés à une solution de 56,2 g de méthanolate de sodium (1,04 mol) dans 500 mL de méthanol. 50 mL d'acrylonitrile (0,754 mol) sont introduits goutte à goutte, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 minutes, puis porté à reflux 3h. Le méthanol est évaporé sous pression réduite, le résidu est dilué dans l'eau, acidifié avec une solution de HCl 2M puis extrait à l'Et_2O (3 x 50 mL). La phase organique est lavée une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) pour donner 28,77 g du composé **B9** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt: 30%)

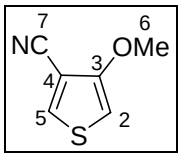
PF: 62-64°C (litt.71-72)
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.28 (1H, dd, H_5, ^2J = 11.92 Hz, ^3J = 10.73 Hz) ; 3.35 (1H, dd, H_5, ^2J = 11.92 Hz, ^3J = 7.95 Hz) ; 3.41 (2H, s, H_2) ; 3.66 (1H, dd, H_4, ^3J = 7.95 Hz, ^3J = 10.73 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 29.4 (C_2) ; 36.3 (C_5) ; 41.1 (C_4) ; 114.7 (C_6) ; 201.0 (C_3)
HRMS (EI^+): C_5H_5NOS [$M^{+\cdot}$] calculée 127.0092 – trouvée 127.0090
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2247 cm^{-1}



4-Cyano-3-méthoxy-2,5-dihydrothiophène **B10a**

8,6 g de **B9** (67 mmol) sont solubilisés dans 40 mL de DMF sous N_2. 11,36 g de CsOH (6,7 mmol) sont additionnés puis rapidement 3 mL de MeI (69 mmol) et le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 2M, la phase aqueuse est extraite à l'éther (3 x 25 mL) puis lavée 6 fois avec des petites quantités d'eau. La phase organique est alors séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/pentane 1/1) pour donner 3,63 g du composé **B10a** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt: 38%)

RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.77 (s, 4H, H_2 et H_5) ; 4.08 (s, 3H, H_6)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 34.1 et 35.8 (C_2 et C_5) ; 59.1 (C_6) ; 80.7 (C_3) ; 115.5 (C_7) ; 169.4 (C_4)
SM (EI^+): C_6H_7NOS m/z = 141 [$M^{+\cdot}$]
IR:



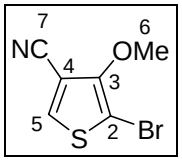
4-cyano-3-méthoxythiophène **B8a**:

Méthode A: à partir du dérivé bromé **B2a**
586 mg (3,04 mmol) de **B2a** (produit non purifié), 790 mg de CuCN (8,81 mmol) et 2 mL de DMF sec sont introduits dans un réacteur à micro-ondes. La séquence "cyano" est appliquée (140°C, 8 bars, 30 min, 200 W). Une solution de 3 g de $FeCl_3$ (18,5 mmol) dans 10 mL d'HCl 1M est ajoutée puis le mélange est chauffé à 60 °C pendant 1h. 50 mL d'HCl 1M sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite à l'Et_2O (3 x 25 mL). La phase organique est alors lavée 4 fois avec une petite quantité d'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est concentré sous pression réduite. Après purification par filtration sur florisil (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 2/1), 270 mg d'un solide blanc **B8a** sont isolés. (Rdt 64%, Rdt sur les deux étapes 40%).

Méthode B: par aromatisation de **B10a**
A une solution de 380 mg de **B10a** (2,69 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 sec, sont additionnés 610 mg de 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ) (2,69 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18h. 20 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) pour conduire à 350 mg de **B8a** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 93%)

PF : 66°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.89 (3H, s, H_6) ; 6.30 (1H, d, H_2, ^4J = 3.3 Hz) ; 7.78 (1H, d, H_5, ^4J = 3.3 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 58.1 (C_6) ; 97.7 et 103.8 (C_4 et C_2) ; 113.3 (C_7) ; 134.3 (C_5) ; 158.3 (C_3)
HRMS (EI^+): C_6H_5NOS [$M^{+\cdot}$] calculée 139.0092 trouvée 139.0093
Analyse: calculée: C 51.78, H 3.62, O 11.50, N 10.06

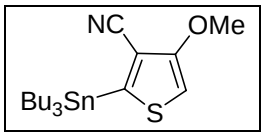
trouvée: C 52.12, H 3.86, O 12.54, N 9.31
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 280 nm
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2222 cm^{-1}



2-bromo-4-cyano-3-méthoxythiophène **B13a**:

247 mg de **B8a** (1.77 mmol) sont dissous dans 20 mL de $CHCl_3$. A 0°C, 682 mg de NBS (3,83 mmol) sont additionnés par petites quantités à l'abri de la lumière. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 12h. 50 mL d'eau sont ajoutés avant d'extraire au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 50 mL), séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis concentrée. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) conduit au produit **B13a** (306 mg) sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 79%)

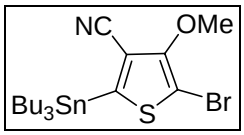
PF : 76°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 4.07 (s, 3H, H_6) ; 7.78 (s, 1H, H_5)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 61.7 (C_6) ; 97.6 (C_2) ; 106.0 (C_4) ; 112.8 (C_7) ; 134.0 (C_5) ; 155.0 (C_3)
SM (EI^+): C_6H_4BrNOS m/z = 217 [$M^{+\cdot}$]
Analyse: calculée: C 51.78, H 3.62, O 11.50, N 10.06
trouvée: C 52.12, H 3.86, O 12.54, N 9.31
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2227 cm^{-1}



2-tributylstannio-3-cyano-4-méthoxythiophène **B14a**:

A une solution de 170 mg de **B8a** (1,22 mmol) dans 5 mL de THF fraîchement distillé, sont ajoutés à -78°C, 3,6 mL de LDA (1.59 mmol) goutte à goutte. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 1h en laissant la température remonter à - 40°C. A -78°C, 660 µL de chlorure de tributylétain (2,44 mmol) sont ajoutés lentement, puis le mélange est agité la nuit en laissant remonter à température ambiante. Après avoir ajouté 20 mL de NH_4Cl, la phase aqueuse est extraite avec 20 mL d'Ep, puis la phase organique est évaporée sans sécher. Le résidu est repris dans 20 mL d'AcOEt auxquels sont additionnés 20 mL de NaF. Le précipité blanc est filtré sur hyflosupercel, puis le filtrat est extrait à l'AcOEt. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis concentrée. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) pour obtenir 300 mg d'une huile incolore **B14a**. (Rdt 57%)

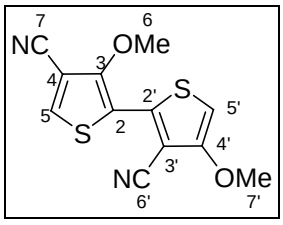
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.89 (t, 9H, CH_3) ; 1.25 (t, 6H, CH_2) ; 1.33 (m, 6H, CH_2) ; 1.57 (m, 6H, CH_2) ; 3.87 (s, 3H, OMe) ; 6.50 (s, ^4J H/Sn visible, 1H, H_{ar})
SM (EI^+): $C_{18}H_{31}NOSSn$ m/z = 429 [$M^{+\cdot}$]
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2224 cm^{-1}



5-bromo-3-cyano-4méthoxy-1-tributylstanniothiophène **B17a**

A une solution de 350 mg de **B13a** (1,2 mmol) dans 5 mL de THF fraîchement distillé sont ajoutés à -78°C, 910 µL de LDA (1,8 mmol) goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité pendant 1h en laissant la température remonter à - 40°C. A -78°C, 660 µL de chlorure de tributylstannyle (2,4 mmol) sont ajoutés lentement puis le mélange est agité en laissant remonter à température ambiante. Après avoir ajouté 20 mL de NH_4Cl, la phase aqueuse est extraite avec 20 mL d'Ep puis la phase organique est évaporée sans sécher. Le résidu est repris dans 20 mL d'AcOEt auxquels sont additionnés 20 mL de NaF. Le précipité blanc est filtré sur hyflosupercel, puis le filtrat est extrait à l'AcOEt. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 1/1) pour obtenir 210 mg d'une huile incolore **B17a**. (Rdt 30%)

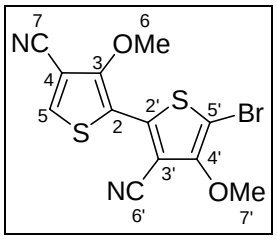
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.90 (m, 9H, CH_3) ; 1.26 (m, 6H, $CH_{2/Bu}$) ; 1.35 (m, 6H, CH_2) ; 1.56 (m, 6H, $CH_{2/Bu}$) ; 3.88 (s, 3H, OMe) ; 6.52 (s, 1H, H_{ar})
SM (EI^+): $C_{23}H_{40}BrNOSSn$ m/z = 507 [$M^{+\cdot}$]
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2230 cm^{-1}



3',4-dicyano-3,4'-diméthoxy-2,2'-bithiophène **B11**

204 mg de **B13a** (0,93 mmol) sont dissous dans 8 mL de toluène sec. 400 mg de dérivé stannique **B14a** (0,93 mmol) sont ajoutés, le mélange est dégazé pendant 5 minutes à l'azote, avant d'introduire 108 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (10%). Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 30h. A température ambiante, le mélange est filtré sur hyflosupercel. 30 mL d'eau sont ajoutés, puis le mélange est dilué au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). 146 mg du composé **B11** sont isolés sous la forme d'un solide jaune orangé. (Rdt: 57%)

PF:
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.90 (3H, s, CH_3) ; 4.17 (3H, s, CH_3) ; 6.27 (1H, s, $H_{5'}$) ; 7.87 (1H, s, H_5)
SM (EI^+): $C_{12}H_8N_2O_2S_2$ m/z = 276 [$M^{+\cdot}$]
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 292 nm (346)
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2218 cm^{-1}



5'-bromo-3',4-dicyano-3,4'-diméthoxy-2,2'-bithiophène **B15**

133 mg de **B11** (0,48 mmol) sont dissous dans 7 mL de $CHCl_3$. 111 mg de NBS (0.62 mmol) sont ajoutés à 0°C sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière. L'agitation est maintenue, le suivi de la réaction se fait par CCM (Ep/CH_2Cl_2 1/1). A la fin de la réaction, 30 mL d'eau sont ajoutés, la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 (2 x 25 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis les solvants sont évaporés. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) conduit au dérivé **B15** (101 mg) sous la forme d'un solide jaune. (Rdt: 58%)

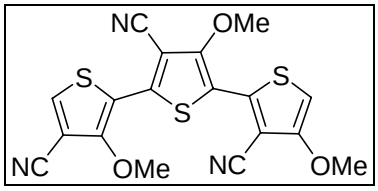
PF: 204°C

RMN ^1H ($CDCl_3$): 4.07 (3H, s, CH_3) ; 4.21 (3H, s, CH_3) ; 7.89 (1H, s, H_5)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 61.3 et 61.8 (C_6 et $C_{7'}$) ; 96.9 ($C_{5'}$) ; 101.03 et 104.5 (C_4 et $C_{3'}$) ; 113.1 et 113.2 (C_7 et $C_{6'}$) ; 117.6 (C_2) ; 134.4 (C_5) ; 140.0 ($C_{2'}$) ; 154.5 et 155.7 (C_3 et $C_{4'}$)

HRMS (EI^+): $C_{12}H_7BrN_2O_2S_2$ $[M^{+\cdot}]$ calculée 353.9132
trouvée 353.9134)
$[M-CH_3]^{+\cdot}$ calculée 338.8898
trouvée 338.8871

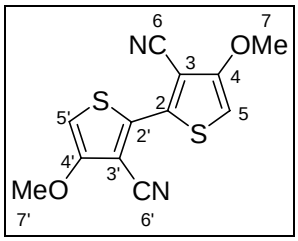
IR: $\nu_{(CN)} = 2224\ cm^{-1}$



85 mg de **B15** (0,24 mmol) et 108 mg de **B14a** (0,25 mmol) sont solubilisés dans 5 mL de toluène sec. Le mélange est dégazé pendant 5 mn à l'azote puis 30 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (10%) sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 30h. A température ambiante, le mélange est filtré sur hyflosupercel. 30 mL d'eau sont ajoutés, puis le mélange est dilué au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2). Le composé **B15** n'est pas isolé pur (voir texte). (Rdt: 57%)

RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.92 ; 4.13 et 4.27 (3s, 9H, OMe) ; 6.29 (s, 1H, $H_{\alpha OMe}$) ; 7.93 (s, 1H, $H_{\alpha CN}$)

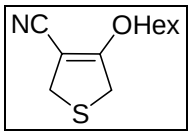
SM (EI^+): $C_{18}H_{11}N_3O_3S_3$ m/z = 413 $[M^{+\cdot}]$



3,3'-Dicyano-4,4'-diméthoxy-2,2'-bithiophène **B12**

A une solution de 200 mg de **B8a** (1,4 mmol) dans 5 mL de THF sec, sont ajoutés 840 µL de LDA (1,7 mmol) à -78°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h vers -40°C. A -78°C, 494 mg de $Fe(acac)_3$ (1,4 mmol) dans 5 mL de THF sont ajoutés est le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2h. A température ambiante, 20 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) permet d'isoler 15 mg de **B12** sous la forme d'un solide jaune très peu soluble.(Rdt: 4%)

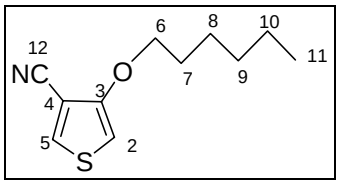
PF: se décompose à partir de 180°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.92 (6H, s, H_7 et $H_{7'}$) ; 6.41 (2H, s, H_5 et $H_{5'}$)
SM (EI^+): $C_{12}H_8N_2O_2S_2$ m/z = 276 [$M^{+\cdot}$]
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2221 cm^{-1}
UV: λ_{max} = 289 nm (227 ; 358)



4-Cyano-3-hexyloxy-2,5-dihydrothiophène **B10b**

A une solution de 1,072 g de **B9** (8,4 mmol) dans 10 mL de DMF, sont ajoutés 1,3 g de K_2CO_3 (9,3 mmol), puis rapidement 1,5 mL de 1-iodohexane (10 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18h. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 2M, le milieu réactionnel est extrait à l'éther (2 x 15 mL) et lavé 6 fois avec une petite quantité d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et après évaporation du solvant, le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) pour donner 864 mg de produit **B10b** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt: 49%)

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.90 (t, 3H, CH_3) ; 1.25 à 1.37 (m, 4H, CH_2) ; 1.39 (m, 2H, CH_2) ; 1.74 (m, 2H, CH_2) ; 3.42 (m, 4H, $CH_{2\ du\ cycle}$) ; 4.18 (m, 2H, CH_2O) ;
SM(EI^+): $C_{11}H_{17}NOS$ m/z = 211 [$M^{+\cdot}$]



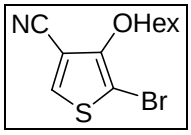
3-Cyano-4-hexyloxythiophène **B8b**

Méthode A : à partir du dérivé bromé **B2b**
260 mg de **B2b** (0,99 mmol) et 361 mg de CuCN (4 mmol) sont mis en solution dans 1,5 mL de DMF sec dans un réacteur à micro-ondes. La séquence "cyano" est appliquée (140°C, 8

bars, 30 min, 200 W, powermax). Une solution de 1,385 g de $FeCl_3$ (8,5 mmol) dans 2 mL d'HCl 1M est ajoutée, puis le mélange est chauffé à 60 °C pendant 1h. 20 mL d'HCl 1M sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 (2 x 15 mL). La phase organique séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis le solvant est évaporé. Après purification par filtration sur florisil (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1), 132 mg de **B8b** sont isolés sous la forme d'un huile jaune. (Rdt: 64%)

Méthode B: par aromatisation de **B10b**
A une solution de 864 mg de **B10b** (4,09 mmol) dans 10 mL de CH_2Cl_2, on ajoute 1,11 g de DDQ (4,9 mmol) puis on agite le milieu réactionnel à température ambiante pendant 12h. Après avoir ajouté 20 mL d'eau, le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (4 x 15 mL), séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) permet d'isoler 475 mg de **B8b** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt: 55%)

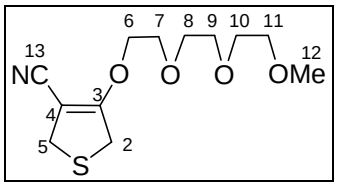
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.90 (t, 3H, CH_3) ; 1.33 (m, 4H, CH_2) ; 1.46 (m, 2H, CH_2) ; 1.81 (m, 2H, CH_2) ; 3.98 (t, 2H, O-CH_2) ; 6.26 (d, 1H, H_2, ^4J = 3.3 Hz) ; 7.77 (d, 1H, H_5, ^4J = 3.3 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 14.0 (C_{12}) ; 22.5, 25.5, 28.8 et 31.4 (C_8, C_9, C_{10} et C_{11}) ; 71.2 (C_7) ; 97.8 (C_5) ; 104.0 (C_3) ; 113.4 (C_6) ; 134.0 (C_2) ; 157.6 (C_4)
HRMS (EI^+): $C_{11}H_{15}NOS$ $[M^{+\cdot}]$ calculée 209.08744 – trouvée 209.0874
IR : $\nu_{(CN)}$ = 2227 cm^{-1}



2-Bromo-4-cyano-3-hexyloxythiophène **B13b**

213 mg de **B8b** (1,02 mmol) sont dissous dans 5 mL de $CHCl_3$. A 0°C, 235 mg de NBS (1,32 mmol) sont additionnés par petites quantités à l'abri de la lumière. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 12h. 20 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés et la phase organique est lavée à l'eau (2 x 15 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est concentré sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 3/2) permet d'isoler 250 mg de **B13b** sous la forme d'une huile incolore. (Rdt: 85%)

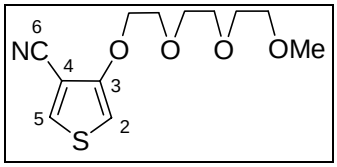
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.90 (t, 3H, CH_3) ; 1.34 (m, 4H, CH_2) ; 1.49 (m, 2H, CH_2) ; 1.78 (m, 2H, CH_2) ; 4.22 (t, 2H, CH_2-O) ; 7.77 (s, 1H, H_5)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 14.0 (CH_3) ; 22.5 ; 25.3 ; 29.8 ; 31.4 (CH_2) ; 75.0 (O-CH_2) ; 98.2 (C_2) ; 106.5 (C_4) ; 112.9 (CN) ; 133.8 (C_5) ; 154.4 (C_3)
SM (EI^+): $C_{11}H_{14}BrNOS$ m/z = 287 $[M^{+\cdot}]$
I.R. : $\nu_{(CN)}$ = 2230 cm^{-1}



4-Cyano-3-(3,6,9-trioxadécyloxy)-2,5-dihydrothiophène **B10c**

A une solution de 490 mg de **B9** (3,88 mmol) dans 5 mL de DMF, sont ajoutés 580 mg de CsOH (3,88 mmol) puis rapidement 1,06 g de $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2I$ (3,88 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18h. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 2M, le milieu réactionnel est extrait à l'éther (2 x 10 mL) et lavé 6 fois avec une petite quantité d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et après évaporation du solvant, le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Et_2O 9/1) pour donner 231 mg de produit **B10c** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt: 22%)

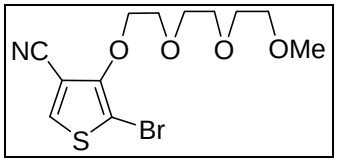
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.39 (s, 3H, H_{12}) ; 3.56 (m, 2H, CH_2) ; 3.64 à 3.68 (massif, 6H) ; 3.76 (m, 4H) ; 3.83 (t, 2H, CH_2, ^3J = 4.3 Hz) ; 4.44 (t, 2H, CH_2, ^3J = 4.3 Hz)
SM (EI^+): $C_{12}H_{19}NO_4S$ m/z = 273 [$M^{+\cdot}$]



4-Cyano-3-(3,6,9-trioxadécyloxy)thiophène **B8c**

A une solution de 110 mg de **B10c** (0,4 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 sec, sont additionnés 140 mg de DDQ (0,6 mmol) puis le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18h. 20 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur $MgSO_4$; le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Et_2O 9/1) pour conduire à 71 mg de **B8c** sous la forme d'une huile marron. (Rdt: 65%)

RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.38 (s, 3H, CH_3) ; 3.56 (m, 2H, CH_2) ; 3.67 (m, 4H, CH_2) ; 3.75 (m, 2H, CH_2) ; 3.88 (t, 2H, CH_2) ; 4.18 (t, 2H, CH_2) ; 6.35 (d, 1H, H_2) ; 7.78 (d, 1H, H_5)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 59.0 (CH_3) ; 69.3 ; 70.5 ; 70.6 ; 70.8 ; 71.0 ; 71.9 (CH_2) ; 98.8 (C_2) ; 104.1 (C_4) ; 113.3 (CN) ; 134.2 (C_5) ; 157.2 (C_3)
HRMS (EI): $C_{12}H_{17}N\,O_4S$ [$M^{+\cdot}$] calculée 271.0878 – trouvée 271.0886
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2228 cm^{-1}

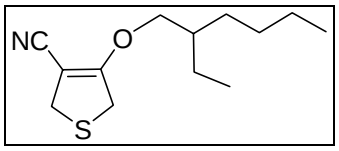


2-Bromo-4-cyano-3-(3,6,9-trioxadécyloxy)thiophène **B13c**

A une solution de 128 mg de **B8c** (0,47 mmol) dans 5 mL de $CHCl_3$, sont ajoutés 107 mg de NBS (0,6 mmol) à 0°C par petites portions à l'abri de la lumière. Le milieu réactionnel est

maintenu sous agitation pendant 15h. Après avoir ajouté du CH_2Cl_2, la phase organique est lavée à l'eau (2 x 15 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel se silice (éluant: CH_2Cl_2/Et_2O 9/1) pour conduire à 155 mg de **B13c** sous la forme d'une huile marron (Rdt: 94%).

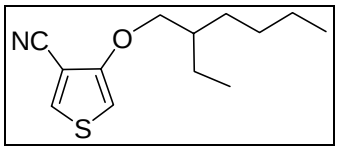
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.38 (s, 3H, OMe) ; 3.55 (m, 2H, CH_2) ; 3.65 (m, 4H, CH_2) ; 3.73 (m, 2H, CH_2) ; 3.83 (t, 2H, CH_2) ; 4.39 (t, 2H, CH_2) ; 7.76 (s, 1H, H_5)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 59.0 (OMe) ; 70.1 ; 70.6 ; 70.6 ; 70.9 ; 71.9 ; 73.8 (CH_2) ; 98.6 (C_2) ; 106.8 (C_4) ; 112.8 (CN) ; 133.7 (C_5) ; 154.4 (C_3)
SM (EI^+): $C_{12}H_{16}BrNO_4$**S** m/z = 349 [$M^{+\cdot}$]
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2229 cm^{-1}



4-Cyano-3-(2-éthylhexyloxy)-2,5-dihydrothiophène **B10d**

A une solution de 1 g de **B9** (7,86 mmol) dans 10 mL de DMF, sont ajoutés 1,2 g de K_2CO_3 (8,65 mmol), puis rapidement 1,7 mL de bromure de 2-éthylhexyle (9,44 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 18h. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 2M, le milieu réactionnel est extrait à l'éther (2 x15 mL) et lavé 6 fois avec une petite quantité d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et après évaporation du solvant, le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) pour donner 356 mg de produit **B10d** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt: 19%)

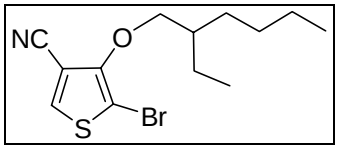
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.89 (t, 3H, CH_3, ^3J = 7.55 Hz) ; 0.90 (t, 3H, CH_3, ^3J = 7.15 Hz) ; 1.20 à 1.38 (m, 6H) ; 1.42 (m, 2H, CH_2, ^3J = 7.15 Hz) ; 1.53 (m, 1H, CH) ; 3.45 (m, 4H, $CH_{2\ du\ cycle}$) ; 4.20 (dd, 2H, CH_2O)
SM (EI^+): $C_{13}H_{21}NOS$ m/z = 239 [$M^{+\cdot}$]



4-Cyano-3-(2-éthylhexyloxy)thiophène **B8d**

A une solution de 345 mg de **B10d** (1,44 mmol) dans 5 mL de CH_2Cl_2 sec sont additionnés 400 mg de DDQ (1,76 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 18h. 20 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée à l'eau (2 x 20 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) pour conduire à 192 mg de **B8d** sous la forme d'une huile marron. (Rdt: 56%)

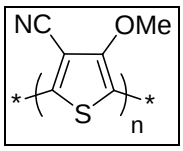
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.90 (t, 3H, CH_3) ; 0.93 (t, 3H, CH_3) ; 1.32 (m, 4H, CH_2) ; 1.47 (massif, 4H, CH_2) ; 1.76 (m, 1H, CH) ; 3.88 (dd, 2H, CH_2-O, ^2J = 5.5 Hz, ^3J = 3.0 Hz) ; 6.26 (d, 1H, H_2, ^4J = 3.17 Hz) ; 7.77 (d, 1H, H_5, ^4J = 3.17 Hz)
HRMS (EI): $C_{13}H_{19}NOS$ [$M^{+\cdot}$] calculée 237.1187 – trouvée 237.1193
IR : $\nu_{(CN)}$ = 2228 cm^{-1}



2-Bromo-4-cyano-3-(2-éthylhexyloxy)thiophène **B13d**

A une solution de 163 mg de **B8d** (0,69 mmol) dans 5 mL de $CHCl_3$, sont ajoutés 160 mg de NBS (0,89 mmol) à 0°C par petites portions à l'abri de la lumière. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation sous N_2 pendant 15h. Après avoir ajouté du CH_2Cl_2, la phase organique est lavée à l'eau (2 x 15 mL), séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel se silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 7/3) pour conduire à 179 mg de **B13d** sous la forme d'une huile incolore. (Rdt: 82%)

RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.91 (t, 3H, CH_3) ; 0.96 (t, 3H, CH_3) ; 1.3 (m, 4H, CH_2) ; 1.51 (m, 2H, CH_2) ; 1.60 (m, 2H, CH_2) ; 1.70 (m, 1H, CH) ; 4.14 (dd, 2H, CH_2-O, ^3J = 1.5 Hz , ^2J = 5.5 Hz) ; 7.77 (s, 1H, H_5)
SM (EI^+): $C_{13}H_{18}BrNOS$ m/z = 315 [$M^{+\cdot}$]
I.R. : $\nu_{(CN)}$ = 2232 cm^{-1}



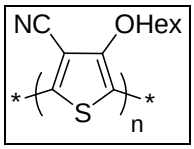
Poly(4-cyano-3-méthoxythiophène-2,5-diyl) **B18a**

Suivant la méthode A du protocole général de synthèse des polymères, en utilisant 100 mg de **B17a** (0,46 mmol), 26 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (5%). Après traitement, la fraction THF représente xx mg sous la forme d'un solide bleu foncé.

IR: $\nu_{(CN)}$ = 2207 cm^{-1}
UV (THF): λ_{max} = 622 nm

Suivant la méthode B du protocole général de synthèse des polymères, 150 mg de **B13a** (0,69 mmol), 222 mg de Bu_4NBr (0,69 mmol) et 285 mg de K_2CO_3 (2,1 mmol) sont mélangés à 5 mL de THF fraîchement distillé. 16 mg de $Pd(OAc)_2$ (10%) sont ajoutés avant de porter à reflux pendant 20h. La fraction d'extraction au THF représente xx mg sous la forme d'un solide bleu foncé.

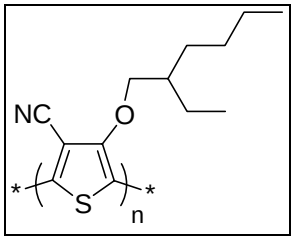
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2207 cm^{-1}
UV (THF): λ_{max} = 614 nm



Poly(4-cyano-3-hexyloxythiophène-2,5-diyl) **B18b**

Suivant la méthode B du protocole général de synthèse des polymères, 100 mg de **B13b** (0,35 mmol), 112 mg de Bu_4NBr (0,69 mmol) et 144 mg de K_2CO_3 (1 mmol) sont mélangés à 3 mL de THF fraîchement distillé. Après dégazage, 8 mg de $Pd(OAc)_2$ (10%) sont ajoutés, avant de porter à reflux pendant 20h. La fraction d'extraction au THF représente xx mg sous la forme d'un solide bleu foncé.

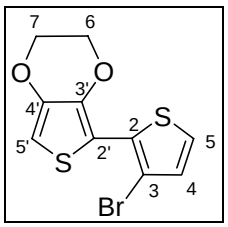
IR: $\nu_{(CN)} = 2216\ cm^{-1}$
UV (THF): $\lambda_{max} = 596$ nm



Poly[4-cyano-3-(2-éthylhexyloxy)thiophène-2,5-diyl) **B18d**

Suivant la méthode B du protocole général de synthèse des polymères, 180 mg de **B13d** (0,57 mmol), 182 mg de Bu_4NBr (0,57 mmol) et 235 mg de K_2CO_3 (1,7 mmol) sont introduits dans 10 mL de THF fraîchement distillé. Après dégazage, 13 mg de $Pd(OAc)_2$ (10%) sont ajoutés, avant de porter à reflux pendant 20h. La fraction d'extraction au THF représente 42 mg sous la forme d'un solide bleu foncé.

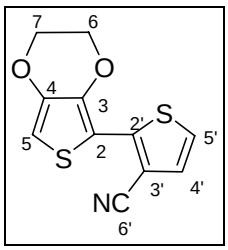
IR: $\nu_{(CN)} = 2218\ cm^{-1}$
UV(THF): $\lambda_{max} = 525$ nm



3-Bromo-3',4'-éthylènedioxy-2,2'-bithiophène **B28**

Sous atmosphère inerte, 3,56 g de 2-tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène (8,2 mmol) **B22** et 910 µL de 2,3-dibromothiophène (8,27 mmol) sont mis en solution dans 30 mL de toluène sec. Après dégazage (N_2), 765 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,66 mmol) sont ajoutés et le mélange est porté à reflux pendant 12h. A température ambiante, 50 mL d'eau sont ajoutés puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée avec une solution saturée de NH_4Cl, à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est concentré sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 2/1) permet d'isoler 1,408 g de **B28** sous la forme d'un solide jaune pâle. (Rdt : 56%)

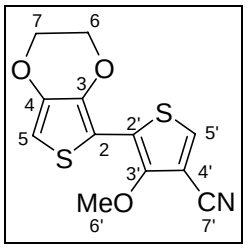
PF: 72°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 4.25 (m, 2H, CH_2) ; 4.33 (m, 2H, CH_2) ; 6.41 (s, 1H, $H_{5'}$) ; 7.00 (d, 1H, $H_{4'}$, ^{3}J = 5.4 Hz) ; 7.23 (d, 1H, $H_{5'}$, ^{3}J = 5.4 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 64.4 et 64.9 (C_6 et C_7) ; 99.5 ($C_{5'}$) ; 107.6 (C_3) ; 109.3 ($C_{2'}$) ; 124.9 (C_4) ; 129.3 (C_5) ; 130.8 (C_2) ; 139.1 et 141.3 ($C_{3'}$ et $C_{4'}$)
HRMS (EI^+): $C_{10}H_7BrO_2S_2$ $[M^{+\cdot}]$ calculée 301.9071 – trouvée 301.9067
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 316 nm
Analyse : calculée : C 39.61, H 2.33
trouvée : C40.02, H 2.36



3'-Cyano-3,4-éthylènedioxy-2,2'-bithiophène **B21**

200 mg de **B28** (0,67 mmol) sont solubilisés dans 1 mL de DMF sec dans un réacteur à micro-ondes, 180 mg de CuCN (2 mmol) sont ajoutés puis la séquence "cyanation" (250 W, 140°C, 30 min, 8 bars) est appliquée. A 60°C, le milieu réactionnel est traité avec une solution de 650 mg de $FeCl_3$ (3,96 mmol) dans 1,5 mL d'HCl 1M sous agitation pendant 1h. Après ajout de 10 mL d'une solution d'HCl 1M, le mélange est extrait au CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La phase organique est lavée avec HCl, puis 3 fois avec des petites quantités d'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par filtration sur florisil (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 2/1) pour récupérer 90 mg de **B21** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 55%)

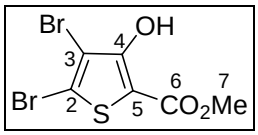
PF: 170°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 4.27 (m, 2H, OCH_2) ; 4.39 (m, 2H, OCH_2) ; 6.48 (s, 1H, H_5) ; 7.17 et 7.23 (2d, 2H, $H_{4'}$ et $H_{5'}$, ^{3}J = 5.4 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 64.4 et 65.2 (C_6 et C_7) ; 101.1 (C_5) ; 104.5 ($C_{3'}$) ; 108.7 (C_2) ; 115.8 ($C_{6'}$) ; 124.5 ($C_{4'}$) ; 129.1 ($C_{5'}$) ; 140.2 ; 141.5 ; 144.1 (C_3, C_4 et $C_{2'}$)
HRMS (ESI): $C_{11}H_7NO_2S_2$ $[M+Na]^+$ calculée 271,9810 - trouvée 271,9807
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 338 nm
Analyse : calculée : C 52.99, H 2.83, O 12.84
trouvée : C 53.18 , H 3.05, O 13.41
IR: $\nu_{(CN)}$ = 2214 cm^{-1}



4'-Cyano-3,4-éthylènedioxy-3'-méthoxy-2,2'-bithiophène **B19**

175 mg de 2 tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène (0,40 mmol) **B22** et 80 mg de **B13a** (0,37 mmol) sont solubilisés dans 5 mL de toluène sec. La milieu réactionnel est dégazé (N_2) pendant 5 minutes avant introduction de 42 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,037 mmol). Le mélange est porté au reflux pendant 36h. Après filtration sur hyflosupercel, la phase organique est lavée trois fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) pour conduire à 60 mg de **B19** sous la forme d'un solide jaune pâle. (Rdt : 59%)

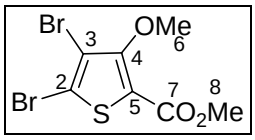
PF:	144°C
RMN ^1H ($CDCl_3$):	4.05 (s, 3H, OMe) ; 4.25 (m, 2H, OCH2) ; 4.36 (m, 2H, OCH2) ; 6.37 (s, 1H, H_5) ; 7.67 (s, 1H, $H_{5'}$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :	61.5 (C_{11}) ; 64.5 et 65.2 (C_9 et C_{10}) ; 99.6 (C_1) ; 105.01 ; 107.9 ; 113.8 ; 120.3 (C_4, C_5, C_7 et C_{12}) ; 131.2 (C_8) ; 138.4 et 141.1 (C_2 et C_3) ; 151.8 (C_6)
HRMS (ESI):	$C_{12}H_9NO_3S_2$ $[M+Na]^+$ calculée 301,9916 - trouvée 301,9912
UV (CH_2Cl_2):	λ_{max} = 328 nm (294 nm)
IR:	$\nu_{(CN)}$ = 2228 cm^{-1}



2,3-Dibromo-4-hydroxy-5-méthoxycarbonylthiophène **B23**

A une solution de 1g de **B4** (6,32 mmol) dans 2,5 mL d'acide acétique, sont ajoutés doucement 710 µL de dibrome (13,91 mmol). Le mélange est agité à température ambiante et à l'air pendant 24h. Le solide jaune formé est dissous dans du dichlorométhane, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est lavé au méthanol Après purification par sublimation sous vide, le composé **B23** (824 mg) est obtenu sous la forme d'un solide gris. (Rdt: 41%)

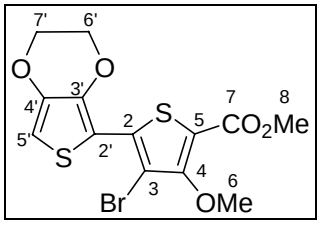
PF:	128°C (litt. 130-131 °C)
RMN ^1H ($CDCl_3$):	3,90 (s, 3H, H_7) ; 9,89 (s, 1H, OH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$):	52,4 (C_7) ; 104,3 (C_5) ; 107,3 (C_2) ; 119,6 (C_3) ; 159,9 (C_4) ; 165,1 (C_6)
SM (EI^+):	$C_6H_4Br_2O_3S$ m/z = 314 $[M^{+\cdot}]$



2,3-Dibromo-4-méthoxy-5-méthoxycarbonylthiophène **B24**

2,62 g de K_2CO_3 (19 mmol) et 400 µL de MeI (9,5 mmol) sont ajoutés à une solution de 600 mg de **B23** (1,9 mmol) dans 7 mL de DMF, puis le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le milieu est acidifié avec une solution de HCl 1M jusqu'à pH 1, puis le précipité obtenu est filtré et rincé à l'eau. 520 mg du composé **B24** sont obtenus sous la forme d'un solide beige. (Rdt: 83%)

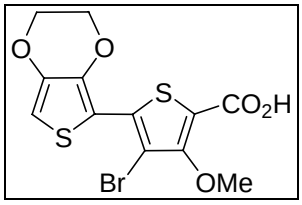
PF: 76°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.87 (s, 3H, OMe) ; 4.02 (s, 3H, OMe)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 52.3 (C_8) ; 62.7 (C_6); 112.9 (C_5) ; 117.3 et 117.5 (C_2 et C_3) ; 158.2 (C_7) ; 160.0 (C_4)
SM (EI^+): $C_7H_6Br_2O_3S$ m/z = 328 [$M^{+\cdot}$]



3-Bromo-3',4'-éthylènedioxy-4-méthoxy-5-méthoxycarbonyl-2,2'-bithiophène **B25**

110 mg de 2-tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène (0,25 mmol) et 84 mg de **B24** (0,25 mmol) sont solubilisés dans 5 mL de toluène sec. La milieu réactionnel est dégazé (N_2) pendant 5 minutes avant introduction 30 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,025 mmol). Le mélange est porté au reflux pendant 36h. Après filtration sur hyflosupercel, la phase organique est lavée trois fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: cyclohexane/CH_2Cl_2 1/1) pour conduire à 60 mg de **B25** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 60%)

RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.89 (s, 3H, OMe) ; 4.02 (s, 3H, OMe) ; 4.27 (m, 2H, OCH_2) ; 4.40 (m, 2H, OCH_2) ; 6.50 (s, 1H, $H_{5'}$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.1 (CO_2Me) ; 62.4 (OMe) ; 64.3 et 65.2 (OCH_2) ; 101.6 ($C_{5'}$) 104.3 ($C_{2'}$) ; 109.7 (C_3) ; 113.2 (C_5) ; 133.6 (C_2) ; 140.9 ; 141.3 ($C_{3'}$ et $C_{4'}$); 158.5 (C_4) ; 161.0 (C_7)
SM (EI^+): $C_{13}H_{11}BrO_5S_2$ m/z = 390 [$M^{+\cdot}$]
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 349 nm (364 nm)

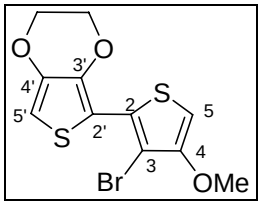


Acide 3-bromo-3',4'-éthylènedioxy-4-méthoxy -2,2'-bithiophène-5-carboxylique **B26**

A 310 mg de **B25** (0,79 mmol) mis en suspension dans 20 mL d'EtOH, est ajoutée une solution de 1,27 g de NaOH (31,7 mmol) dans 50 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux

pendant 3h. A température ambiante, le milieu réactionnel est acidifié avec H_2SO_4 2M, le précipité obtenu est filtré sur fritté puis séché au dessiccateur. 279 mg de produit **B26** sont isolés sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 93%)

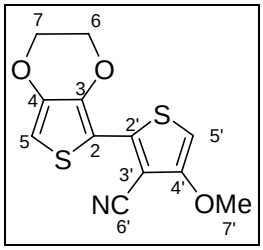
PF: se décompose à partir de 239°C
RMN ^{1}H (DMSO): 3.91 (s, 3H, OMe) ; 4.28 (m, 2H, OCH_2) ; 4.43 (m, 2H, OCH_2) ; 6.91 (s, 1H, $H_{5'}$) ; 12.97 (s, 1H, CO_2H)
SM (EI^+): $C_{12}H_9BrO_5S_2$ m/z = 376 [$M^{+\cdot}$]



3-Bromo-3',4'-éthylènedioxy-4-méthoxy-2,2'-bithiophène **B27**

A 125 mg de **B26** (0,33 mmol) solubilisés dans 2 mL de quinoléine distillée, sont ajoutés 50 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0.15 mmol) dans un réacteur à micro-ondes. La séquence "décarbo" (250W, 4 min, 200°C, 8 bars) est appliquée. Après acidification avec H_2SO_4 2M, le mélange est extrait au pentane (3 x 15 mL), la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé. 60 mg de **B27** sont isolés sans autre purification sous la forme d'un solide beige. (Rdt : 54%)

RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.89 (s, 3H, OMe) ; 4.25 (m, 2H, OCH_2) ; 4.34 (m, 2H, OCH_2) ; 6.25 (s, 1H, H_5) ; 6.41 (s, 1H, $H_{5'}$)
SM (EI^+): $C_{11}H_9BrO_3S_2$ m/z = 332 [$M^{+\cdot}$]

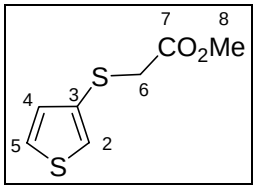


3'-Cyano-3,4-éthylènedioxy-4'-méthoxy-2,2'-bithiophène **B20**

Dans un réacteur à micro-ondes, 120 mg de **B27** (0,36 mmol) sont solubilisés dans 1 mL de DMF sec, 93 mg de CuCN (1,04 mmol) sont ajoutés puis la séquence "cyanation" (200W, 140°C, 30min, 8 bars) est appliquée. A 60°C, le milieu réactionnel est traité avec une solution de 360 mg de $FeCl_3$ (2,19 mmol) dans 0,5 mL d'HCl 1M sous agitation pendant 1h. Après ajout de 10 mL d'une solution d'HCl 1M, le mélange est extrait au CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). La phase organique est lavée avec HCl, puis 3 fois avec des petites quantités d'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par filtration sur florisil (éluant: CH_2Cl_2) pour récupérer 90 mg de **B20** sous la forme d'un solide jaune pâle. (Rdt : 89%)

PF: 138°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.88 (s, 3H, OMe) ; 4.26 (m, 2H, OCH_2) ; 4.38 (m, 2H, OCH_2) ; 6.13 (s, 1H, H_5) ; 6 .46 (s, 1H, $H_{5'}$)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 57.7 (OMe) ; 64.3 et 65.1 (OCH_2) ; 94.8 (C_5) ; 97.2 ($C_{2'}$) 101.2 ($C_{5'}$) ; 109.1 ($C_{3'}$) ; 114.1 (CN) ; 140.59 ; 141.4 ; 142.7 (C_2, C_3, $C_{4'}$) ; 157.6 (C_4)

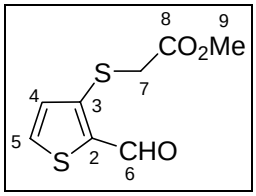
HRMS (ESI): $C_{12}H_9NO_3S_2$ $[M+Na]^+$ calculée 301,9916 - trouvée 301,9914
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 349 nm (293nm)
Analyse : calculée: C 51.60, H 3.25
trouvée: C 49.97, H 3.27
IR: ν(CN) = 2217 cm^{-1}



3-Méthoxycarbonylméthylsulfanylthiophène **C1**

A une solution de 5,75 mL de 3-bromothiophène (61,34 mmol) dans 60 mL d'éther sec refroidie à -78°C sont ajoutés, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, 25,2 mL de butyllithium (63 mmol). Après 15 min sous agitation à -78°C, 2 g de soufre (62 mmol) sont additionnés par petites portions. L'agitation est maintenue 20 min en laissant la température remonter à -40°C, puis 8,2 mL de bromoacétate de méthyle (86 mmol) sont introduits. Après retour à température ambiante, 100 mL d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel. Après décantation, la phase aqueuse est extraite à l'éther (50 mL), puis la phase éthérée est lavée avec une solution saturée de NaCl (100 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. La purification sur colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/1) permet d'isoler 9,97 g de composé **C1** sous la forme d'une huile jaune. (Rdt : 86%)

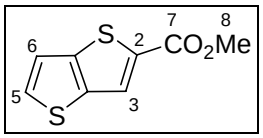
PF : se décompose à 217°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 3.54 (s, 2H, H_6) ; 3.70 (s, 3H, H_8) ; 7.06 (dd, 1H, H_4) ; 7.30 (dd, 1H, H_2) ; 7.32 (dd, 1H, H_5, ^3J=4.79 Hz, ^4J=1.47Hz)
SM (EI^+) : $C_7H_8O_2S_2$ m/z = 188 [$M^{+\cdot}$]



2- Formyl-3-méthoxycarbonylméthylsulfanylthiophène **C2**

A une solution de 11,36 g de **C1** (60,3 mmol) dans 50 mL de CH_2Cl_2 sec sont ajoutés 4,3 mL de DMF (90,5 mmol), puis 6,5 mL de $POCl_3$ (69,4 mmol) par petites portions. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 19h. A température ambiante, 50 mL d'une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium sont ajoutés, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 2h. Après décantation, la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 (3 x 25 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le CH_2Cl_2 est évaporé sous pression réduite. La purification sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/2) permet d'isoler 9,5 g du composé **C2** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 73%)

PF: 39°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 3.69 (s, 2H, H_7) ; 3.72 (s, 3H, H_9) ; 7.20 (d, 1H, H_4, ^3J=5.10 Hz) ; 7.73 (d, 1H, H_5, ^3J=5.10 Hz) ; 10.08 (s, 1H, H_6)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 36.5 (C_7) ; 52.8 (C_9) ; 130.3 (C_4) ; 134.5 (C_5) ; 138.9 (C_3) ; 141.0 (C_2) ; 169.3 (C_8) ; 182.1 (C_6)
SM (EI^+) : $C_8H_8O_3S_2$ m/z = 216 [$M^{+\cdot}$]

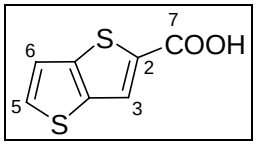


2- Methoxycarbonylthiéno[3,2-b]thiophène **C3**

A 1,41 g de **C2** (6,5 mmol) dissous dans 20 mL de CH_2Cl_2, sont ajoutés un mélange méthanol/eau (25 mL/50 mL) et 9 g de K_2CO_3 (65 mmol). Le milieu réactionnel est alors agité énergiquement pendant 3h. Après avoir ajouté 50 mL d'eau, on extrait 2 fois avec 50 mL d'Et_2O, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. 1,03 g de **C3** est isolé pur. (Rdt: 80%)

PF: 99°C (litt. 96°C)
RMN ^1H ($CDCl_3$) :3.92 Hz (s, 3H, H_8) ; 7.28 (d, 1H, H_6, ^3J=5,36 Hz, ^5J=0.6Hz) ; 7.59 (d, 1H, H_5, ^3J=5,36 Hz) ; 7.99 (s, 1H, H_3, ^5J=0.6Hz).

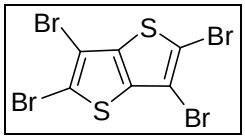
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 52,3 (C_8) ; 119.7 (C_6) ; 125.8 ($C_{3'}$) ; 131.7 (C_5) 134.6 ($C_{6'}$), 138.7 (C_3), 143.9 (C_2), 163.1 (C_7).
SM (EI^+) : $C_8H_6O_2S_2$ m/z = 198 [$M^{+\cdot}$]
IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1703 cm^{-1}



Acide thiéno[3,2-b]thiophène-2-carboxylique **C4**

A une solution de 8,88 g de **C3** (44,8 mmol) dissous à chaud dans 90 mL d'éthanol, est ajoutée une solution de 12,81 g de NaOH (320 mmol) dans 40 mL d'eau, puis le mélange est porté à reflux pendant 4h. Après acidification avec H_2SO_4 concentré, le précipité obtenu est filtré puis redissous à chaud dans une solution de NaOH 4M. Après filtration à chaud, le filtrat est acidifié avec H_2SO_4 à 10%, le précipité est filtré puis placé au dessiccateur. 7,484 g de **C4** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 91%)

PF: 221°C
RMN ^1H (DMSO) : 7,48 (d, 1H, H_6, ^3J=5,14 Hz) ; 7,88 (d, 1H, H_5, ^3J=5,14 Hz) ; 8,04 (s, 1H, H_3)
RMN ^{13}C (DMSO) : 120,3 (C_6) ; 125,4 ($C_{3'}$) ; 132,5 (C_5) ; 137,2 ($C_{6'}$) ; 138,5 (C_3) ; 142,9 (C_2) ; 163,6 (C_7)
SM (EI^+) : $C_7H_4O_2S_2$ m/z = 184 [$M^{+\cdot}$]

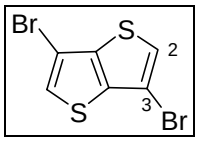


2,3,5,6-Tétrabromothiéno[3,2-b]thiophène **C5**

A une solution de 3 g d'acide **C4** (16,3 mmol) dissous dans 500 mL d'acide acétique glacial, 1,38 mL de dibrome est ajouté (26,9 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure (précipité blanc). Après ajout d'eau (150 mL), le mélange est porté à reflux jusqu'à redissolution (dégagement gazeux). A chaud, l'introduction de 4,6 mL de

dibrome (89,7 mmol) est suivie d'un reflux de 3h. Après refroidissement, le précipité est filtré, lavé avec une solution saturée de $Na_2S_2O_3$, à l'eau, à l'éthanol puis à l'éther. 6,25 g du composé **C5** (13,8 mmol) sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 85%)

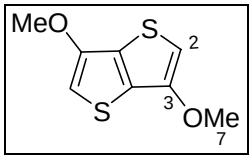
PF : 229°C
SM (EI^+) : $C_6Br_4S_2$ m/z = 452 [$M^{+\cdot}$] ; 373 $(M-Br)^+$



3,6-Dibromothiéno[3,2-b]thiophène **C6**

0,8 g de **C5** (1,77 mmol) et 347 mg de zinc (5,3 mmol) sont mis en suspension dans 50 mL d'acide acétique glacial. La séquence "réduction1" est appliquée au micro-onde (150 W, 109°C, 20 min, open vessel). Le mélange réactionnel est versé sur de la glace, le précipité obtenu est filtré puis séché au dessiccateur. 518 mg de **C6** (1,74 mmol) sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 98%)

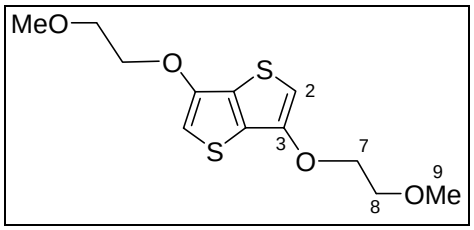
PF : 122°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : **7**.34 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 103.0 (C_3) ; 125.1 (C_2) ; 139.8 ($C_{3'}$)
SM (EI^+) : $C_6H_2Br_2S_2$ m/z = 296 [$M^{+\cdot}$] ; 217 $(M-Br)^+$



3,6-Diméthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C7**

A une solution de 15 mL de méthanolate de sodium concentrée (4 M) est ajouté, sous atmosphère inerte, 1g de 3,6-dibromothiéno[3,2-b]thiophène **C6** (3,4 mmol), 564 mg de CuO (7,1 mmol) et 30 mg de KI (0,1 mmol). Après agitation 15 h à reflux, 15 mL d'eau sont ajoutés puis les sels de cuivres sont éliminés par filtration sur hyflosupercel. Le milieu est alors extrait au CH_2Cl_2, les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ puis concentrées sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 2/1) conduit à 860 mg du produit attendu **C7**. (Rdt : 64%, solide blanc)

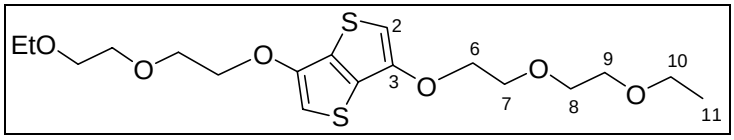
PF : 145°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.93 (s, 6H, H_7) ; 6.24 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 57.5 (C_7) ; 97.3 (C_2) ; 128.40 ($C_{3'}$) ; 150.8 (C_3)
HRMS (EI): $C_8H_8O_2S_2$ calculée 199.9966 trouvée 199.9969 (2 ppm)



3,6-Bis(2-méthoxyéthoxy)thiéno[3,2-b]thiophène **C8**

A 11 mL de 2-méthoxyéthanol (0,13 mol) sont ajoutés 777 mg de sodium (33,8 mmol) sous agitation. Lorsque le sodium a entièrement réagi, 364 mg de **C6** (1,23 mmol), 205 mg de CuO (2,6 mmol) et 11 mg de KI (3%) sont ajoutés ; le mélange est alors porté à reflux pendant 15h. Après dilution au CH_2Cl_2, le milieu réactionnel est filtré sur hyflosupercel. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/AcOEt 95/5) permet d'isoler 200 mg de **C8** sous la forme d'un solide beige. (Rdt: 56%)

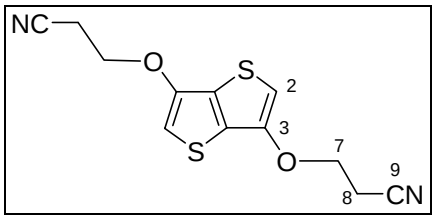
PF :	144°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) :	3.45 (s, 6H, H_9) ; 3.77 (t, 4H, H_8) ; 4.21 (t, 4H, H_7) ; 6.29 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :	59.2 (C_9) ; 69.8 et 70.8 (C_7 et C_8) ; 98.5 (C_2) ; 128.6 (3') ; 149.7 (C_3)
HRMS (EI):	$C_{12}H_{16}O_4S_2$ calculée 288.049 mesurée 288.0485 (2 ppm)
Analyse:	calculée: C 49.98, H 5.59, O 22.19
	trouvée: C 50.06, H 5.66, O 22.07
UV (CH_2Cl_2):	λ_{max} = 297 nm (286 nm)



3,6-Bis(1,4,7-trioxanonyl)thiéno[3,2-b]thiophène **C9**

A une solution de 295 mg de **C7** (1,48 mmol) dissous dans 7 mL de benzène sont additionnés 2 mL de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthanol (14,8 mmol) et 60 mg d'APTS (0,31 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 20h. Une solution de $NaHCO_3$ est ajoutée puis le mélange est extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée une fois avec $NaHCO_3$ puis une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis les solvants sont évaporés sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/AcOEt 9/1) permet d'isoler 257 mg de **C9** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 43%)

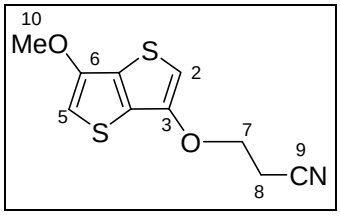
PF :	se décompose à partir de 70°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) :	1.22 (t, 6H, H_{11}, ^3J=7.15Hz) ; 3.54 (q, 4H, H_{10}, ^3J=7.15Hz) ; 3.62 (t, 4H, CH_2, ^3J=4.77Hz) ; 3.73 (t, 4H, CH_2, ^3J=4.77Hz) ; 3.89 (t, 4H, CH_2, ^3J=4.77Hz) ; 4.23 (t, 4H, CH_2, ^3J=4.77Hz) ; 6.28 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :	15.2 (C_{11}) ; 66.7 (C_{10}) ; 69.5 ; 69.9 ; 70.0 et 71.0 (C_6, C_7, C_8 et C_9) ; 98.4 (C_2) ; 128.6 ($C_{3'}$) ; 149.7 (C_3)
HRMS (ESI):	$C_{18}H_{28}O_6NaS_2$ $[M+Na]^+$ calculée 427.125 – trouvée 427.1219 (1 ppm)
	$C_{18}H_{28}O_6S_2K$ $[M+K]^+$ calculée 443.0964 – trouvée 443.0986 (1 ppm)
Analyse:	calculée: C 53.44, H 6.98, O 23.73
	trouvée: C 53.81, H 7.06, O 23.74
UV (CH_2Cl_2):	λ_{max} = 296 nm (285 nm)



3,6-Bis(2-cyanoéthoxy)thiéno[3,2-b]thiophène **C10**

A une solution de 307 mg de **C7** (1,54 mmol) dissous dans 25 mL de toluène sont additionnés 525 µL de 3-hydroxypropionitrile (7,7 mmol) et 20 mg d'APTS (0,1 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 20h. Le solvant est concentré sous pression réduite puis la purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) permet d'isoler 340 mg de **C10** (1.22 mmol). (Rdt : 80% - solide marron)

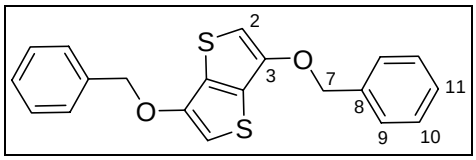
PF:	se décompose au dessus de 189°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) :	2.90 (t, 4H, H_8, ^3J=6 Hz) ; 4.30 (t, 4H, H_7, ^3J=6 Hz) ; 6.35 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :	18.5 (C_8) ; 64.8 (C_7) ; 99.8 (C_2) ; 116.7 (C_9) ; 128.6 ($C_{3'}$) ; 148.5 (C_3)
HRMS (EI):	$C_{12}H_{10}N_2O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 278.0184 - trouvée 278.0187 (1 ppm)
I.R. :	ν(CN) = 2240 cm^{-1}
Analyse:	calculée: C 51.78, H 3.62, O 11.50, N 10.06
	trouvée: C 50.13, H 3.63, O 11.86, N 8.95
UV (CH_2Cl_2):	λ_{max} = 295 nm (285 nm)



3-Cyanoéthoxy-6-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C10b**

A une solution de 250 mg de **C7** (1,25 mmol) dissous dans 20 mL de toluène sont additionnés 430 µL de 3-hydroxypropionitrile (6,3 mmol) et 6 mg d'APTS (0,03 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 20h. Le solvant est concentré sous pression réduite puis la purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 1/2) permet d'isoler 120 mg de **C10b** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 40%)

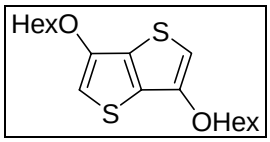
PF:	82-84°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) :	2.89 (t, 2H, H_8, ^3J=6.47 Hz) ; 3.92 (s, 3H, H_{10}) ; 4.29 (t, 2H, H_7, ^3J=6.47 Hz) ; 6.29 (d, 1H, H_{ar}, ^6J=1.35 Hz) ; 6.33 (d, 1H, H_{ar}, ^6J=1.35 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :	18.4 (C_8) ; 57.5 (C_{10}) ; 64.6 (C_7) ; 97.7 et 99.4 (C_2 et C_5) ; 116.7 (C_9) ; 128.1 et 128.8 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 148.5 et 150.7 (C_3 et C_6)
SM (EI^+) :	$C_{10}H_9NO_2S_2$ m/z = 239 [$M^{+\cdot}$]
I.R. :	ν(CN) = 2235 cm^{-1}



C11

A une solution de 100 mg de **C7** (0,5 mmol) dissout dans 10 mL de toluène sont additionnés 880 µL d'alcool benzylique (5 mmol) et 20 mg d'APTS (0,11 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 20h. Le solvant est évaporé puis le résidu est repris dans 20 mL de CH_2Cl_2. La phase organique est lavée une fois avec $NaHCO_3$ puis une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/AcOEt 9/1) permet d'isoler 60 mg de **C11** sous la forme d'un solide rose. (Rdt : 34%)

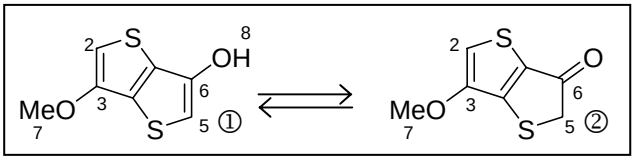
PF:
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 5.14 (s, 4H, H_7) ; 6.32 (s, 2H, H_2) ; 7.36 (t, 2H, H_{ar}, ^3J = 7.15 Hz) ; 7.40 (m, 4H, H_{ar}); 7.45 (d, 4H, H_{ar}, ^3J = 7.15 Hz)
HRMS (EI): $C_{20}H_{16}O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 352.0592 trouvée 325.0571 (5 ppm)
UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 297 nm (286 nm)



3,6-Dihexyloxythiéno[3,2-b]thiophène **C12**

200 mg de **C7** (1 mmol), 628 mL d'hexanol (5 mmol) et 40 mg d'APTS (0,21 mmol) sont dissous dans 20 mL de toluène puis le mélange est porté à reflux pendant 20h. Après évaporation des solvants, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Ep 2/1) pour obtenir 240 mg de **C12** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 70%)

PF: 95°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 0.91 (t, 6H, CH_3, ^3J = 6.8 Hz) ; 1.35 (m, 8H, CH_2) ; 1.47 (m, 4H, CH_2) ; 1.82 (m, 4H, CH_2) ; 4.05 (t, 4H, CH_2O, ^3J = 6.5 Hz) ; 6.23 (s, 2H, H_{ar})
SM (MALDI-TOF): C18H28O2S2 m/z = 340.1 [$M^{+\cdot}$]

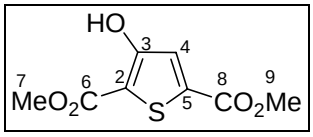


3-Méthoxy-6-hydroxythiéno[3,2-b]thiophène **C13**
3-Méthoxy-6-oxo-5H-dihydrothiéno[3,2-b]thiophène **C14**

A une solution de 90 mg de 3-cyanoéthoxy-6-méthoxy-thiéno[3,2-b]thiophène **C11** (0.37 mmol) dans le THF (5mL) fraîchement distillé, sont ajoutés sous atmosphère d'azote, 520 µL

d'hydroxyde de tétrabutylammonium (0,414 mmol). Après une demi-heure d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est acidifié par une solution d'HCl 2M jusqu'à pH 1. Après extraction au CH_2Cl_2 la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé sous pression réduite. 60 mg d'un solide rose est isolé. (Rdt : 86%)

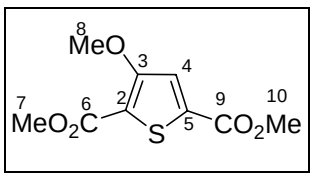
RMN ^{1}H (DMSO) : ① 3.86 (s, 3H, H_7) ; 6.39 (s, 1H, H_2) ; 6.68 (s, 1H, H_5) ; 10.28 (s, 1H, H_8) (proportion: 2/3)
② 3.86 (s, 3H, H_7) ; 4.31 (s, 2H, H_5) ; 7.49 (s, 1H, H_2) (proportion: 1/3)
SM (EI^+) : $C_7H_6O_2S_2$ m/z = 186 [$M^{+\cdot}$]
I.R. : ν(C=O) 1669 cm^{-1}; ν(OH) 3400 cm^{-1}



2,5-Diméthoxycarbonyl-3-hydroxythiophène **C21**

A une solution de 10 mL d'acétylènedicarboxylate de diméthyle (81 mmol) dans 200 mL de méthanol sec, sont ajoutés 7,3 mL de thioglycolate de méthyle (81 mmol) sous agitation. 22,6 g de K_2CO_3 (163 mmol) sont ensuite introduits par petites fractions (réaction très exothermique) et sous vive agitation, puis le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 2h. Il se forme un précipité jaune abondant. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 à 10%, le précipité devient blanc, il est filtré, lavé 3 fois à l'eau, rincé au MeOH puis placé au dessiccateur. 14,88 g de composé **C20** sont isolés sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

PF : 111°C
RMN ^{1}H (DMSO) : 3.77 (s, 3H, H_7 ou H_9) ; 3.82 (s, 3H, H_7 ou H_9) ; 7.32 (s, 1H, H_4) ; 10.90 (s, 1H, OH)
RMN ^{13}C (DMSO) : 51.8 et 52.7 (C_7 et C_9) ; 111.1 (C_2) ; 125.3 (C_4) ; 134.5 (C_5) ; 159.2, 161.1 et 161.8 (C_3, C_6 et C_8)
SM (EI^+) : $C_8H_8O_5S$ m/z = 216 [$M^{+\cdot}$]
UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 271 nm (318 nm)
IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1676 cm^{-1} ; $\nu_{(C=O)}$ = 1718 cm^{-1}

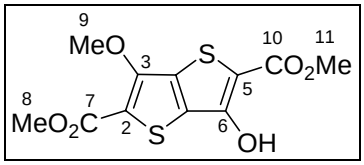


2,5-Diméthoxycarbonyl-3-méthoxythiophène **C23**

A une solution de 6,92 g de **C21** (32 mmol) dans 60 mL de DMF, sont ajoutés 6,63 g de K_2CO_3 (48 mmol) puis rapidement 3 mL de MeI (69 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant 6h. Après acidification avec H_2SO_4 à 10%, le précipité est filtré, lavé 3 fois à l'eau et placé au dessiccateur. 6,74 g de composé **C23** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 91%)

PF : 120°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 3.86 (s, 3H, H_7 ou H_{10}) ; 3.91 (s, 3H, H_7 ou H_{10}) ; 3.99 (s, 3H, H_8) ; 7.50

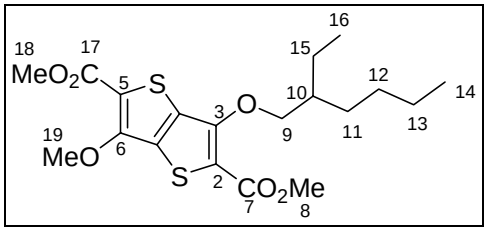
(s, 1H, H_4)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.1 et 52.7 (C_7 et C_{10}) ; 59.2 (C_8) ; 115.0 (C_2) ; 120.6 (C_4) ; 135.3 (C_5) ; 160.7, 161.6 et 161.8 (C_3, C_6 et C_9)
SM (EI^+) : $C_9H_{10}O_5S$ m/z = 230 [$M^{+\cdot}$]
UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 273 nm (318 nm)
IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1720 cm^{-1}



2,5-diméthoxycarbonyl-6-hydroxy-3-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C25**

Sous atmosphère inerte (N_2), à -78°C, 16,5 mL de LDA (13 mmol) fraîchement préparée sont additionnés goutte à goutte à une solution de 2 g de **C23** (8,68 mmol) dans 130 mL de THF anhydre. Après 30 minutes d'agitation, 530 mg de soufre (16,4 mmol) sont introduits, le mélange est agité 1h en laissant la température remonter vers -50°C. A -78°C, 1,45 mL de bromoacétate de méthyle (15,3 mmol) sont ajoutés, le mélange est à nouveau agité pendant 1h en laissant remonter la température vers -50°C. A -78°C, 16,5 mL de LDA (13 mmol) sont additionnés, l'agitation est maintenue jusqu'au retour à température ambiante. Une solution de H_2SO_4 à 10% est alors ajoutée pour neutraliser l'excès de LDA et 250 mL d'eau sont introduits. Le précipité obtenu est filtré sur fritté, lavé 3 fois à l'eau, puis placé au dessiccateur, pour donner 1,76 g de **C25** sous la forme d'un solide beige. (Rdt : 67%)

PF : se décompose à 217°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.89 (s, 3H, CO_2Me) ; 3.95 (s, 3H, CO_2Me) ; 4.26 (s, 3H, OMe) ; 9.88 (s, 1H, OH)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.2 et 52.4 (C_8 et C_{11}) ; 60.1 (C_9) ; 106 (C_2 et C_5) ; 116.0 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 154.7 et 156.9 (C_7 et C_{10}) ; 161.9 (C_6) ; 166.7 (C_3)
SM (EI^+) : $C_{11}H_{10}O_6S_2$ m/z = 302 [$M^{+\cdot}$]
UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 301 nm (311 nm ; 351 nm ; 365 nm)
IR: $\nu_{(C=O)}$ = 1686 cm^{-1} ; $\nu_{(C=O)}$ = 1718 cm^{-1}

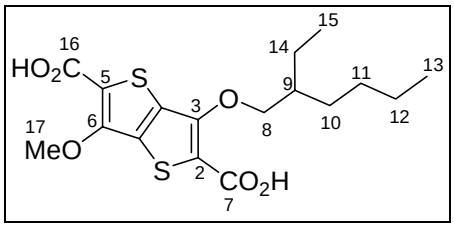


2,5-diméthoxycarbonyl-3-(2-éthylhexyloxy)-6-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C26b**

826 mg de **C21** (2,7 mmol) sont mis en suspension dans 15 mL de DMF sec. 3,8 g de K_2CO_3 (27 mmol) puis rapidement 2,45 mL de 1-bromo-2-éthylhexane (13,6 mmol) sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 16h. Après acidification à H_2SO_4 2M, la phase aqueuse est extraite à l'Et_2O. La phase organique est lavée 6 fois avec des petites quantités d'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est

purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/pentane 1/1) pour obtenir 495 mg du produit **C26b** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 44%)

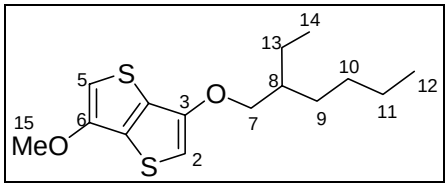
PF : 80°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 0.91 (t, 3H, H_{14}) ; 0.95 (t, 3H, H_{16}) ; 1.33 (m, 4H, H_{13} et H_{15}) ; 1.48 (m, 2H, H_{12}) ; 1.58 (m, 2H, H_{11}) ; 1.75 (m, 1H, H_{10}) ; 3.88 (s, 3H, H_8 ou H_{18}) ; 3.89 (s, 3H, H_8 ou H_{18}) ; 4.28 (s, 3H, H_{19}) ; 4.36 (m, 2H, H_9)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 11.1 et 14.1 (C_{14} et C_{16}) ; 23.0 et 23.5 (C_{13} et C_{15}) ; 29.0 et 30.1 (C_{11} et C_{12}) ; 40.1 (C_{10}) ; 52.1 et 52.2 (C_8 et C_{18}) ; 60.1 (C_{19}) ; 75.7 (C_9) ; 115.0 et 116.1 (C_2 et C_5) ; 130.0 et 131.2 ($C_{3'}$et $C_{6'}$) ; 154.2 et 154.6 (C_3 et C_6) ; 161.9 et 161.9 (C_7 et C_{17})
HRMS (ESI) : $C_{19}H_{26}O_6NaS_2$ $[M+Na]^+$ calculée 437.0685 – trouvée 437.1066 (1 ppm)



Acide 3-(2-éthylhexyloxy)-6-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène-2,5-dicarboxylique **C26'b**

A une suspension de 461 mg de **C26b** (1,1 mmol) dans 10 mL d'éthanol absolu est ajoutée une solution de 1,78 g de NaOH (44 mmol) dans 30 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 3h. Après acidification avec H_2SO_4 2M, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau puis placé au dessiccateur pour donner 404 mg de **C26'b** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 94%)

PF: > 260°C
RMN ^1H (DMSO) : 0.86 (t, 3H, H_{13}) ; 0.89 (t, 3H, H_{15}) ; 1.28 (m, 4H, H_{12} et H_{14}) ; 1.46 (m, 4H, H_{10} et H_{11}) ; 1.64 (m, 1H, H_9) ; 4.17 (s, 3H, H_{17}) ; 4.29 (d, 2H, H_8)
RMN ^{13}C (DMSO) : 10.9 et 13.9 (C_{13} et C_{15}) ; 22.4 et 22.9 (C_{12} et C_{14}) ; 28.3 et 29.4 (C_{10} et C_{11}) ; 60.1 (C_{17}) ; 75.2 (C_8) ; 116.1 et 118.0 (C_2 et C_5) ; 129.3 et 130.7 ($C_{3'}$et $C_{6'}$) ; 152.7 et 153.5 (C_3 et C_6) ; 162.1 et 162.1 (C_7 et C_{16})
SM (EI^+) : $C_{17}H_{22}O_6S_2$ m/z = 386 $[M^{+\cdot}]$

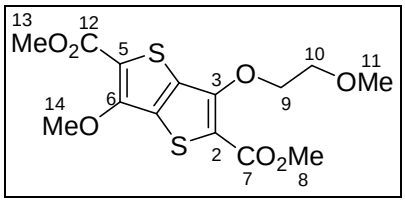


3-(2-Ethylhexyloxy)-6-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C27b**

80 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0.25 mmol) sont ajoutés à 200 mg de **C26'b** (0,52 mmol) dissous dans 2 mL de quinoléine distillée. Le mélange est placé au micro-onde dans un tube adapté aux réactions sous pression et la séquence " decarboNH181 " (200°C, 3 min, 14 bars, 250W) est appliquée. Après traitement acide avec H_2SO_4 2M, la phase aqueuse est extraite au pentane. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2SO_4 2M, 1 fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de

silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 2/1) pour donner 127 mg du produit **C27b** sous la forme d'une huile jaune qui cristallise à froid. (Rdt : 82%)

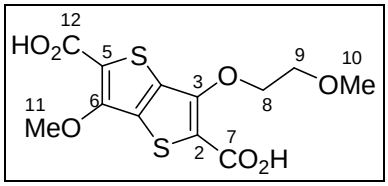
PF: < 46°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 0.89 (t, 3H, H_{12}) ; 0.94 (t, 3H, H_{14}) ; 1.32 (m, 4H, H_{11} et H_{13}) ; 1.4 à 1.5 (m, 4H, H_9 et H_{10}) ; 1.77 (m, 1H, H_8) ; 3.91 (s, 3H, H_{15}) ; 3.94 (dd, 2H, H_7)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 11.1 et 14.1 (C_{12} et C_{14}) ; 23.0 et 23.8 (C_{11} et C_{13}) ; 29.0 et 30.4 (C_9 et C_{10}) ; 39.2 (C_8) ; 57.5 (C_{15}) ; 73.0 (C_7) ; 97.2 et 97.6 (C_2 et C_5) ; 128.1 et 128.8 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 150.3 et 150.8 (C_3 et C_6)
HRMS (EI): $C_{15}H_{22}O_2S_2$ $[M^{+\cdot}]$ calculée 298.1061 - trouvée 298.1059
$[M-C_8H_{16}]^{+\cdot}$ calculée 185.9809 - trouvée 185.9810



2,5-diméthoxycarbonyl-6-méthoxy-3-(2-méthoxyéthoxy)thiéno[3,2-b]thiophène **C26c**

400 mg de **C25** (1,3 mmol) sont mis en suspension dans 10 mL de DMF sec. 1,83 g de K_2CO_3 (13 mmol) puis rapidement 120 µL de 1-bromo-2-méthoxyéthane (6,6 mmol) sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 16h. 10 mL d'eau sont introduits, puis après acidification avec H_2SO_4 2M, le précipité est filtré, lavé 3 fois à l'eau, séché au dessiccateur. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/AcOEt 95/5) pour obtenir 244 mg du produit **C26c** sous la forme d'un solide jaune. (Rdt : 51%)

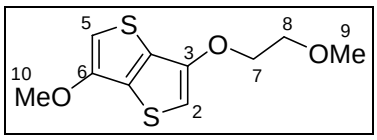
PF: 131 °C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.45 (s, 3H, H_{11}) ; 3.76 (t, 2H, $H_{10,}$ ^3J = 4.52 Hz) ; 3.87 et 3.88 (2s, 6H, H_8 et H_{13}) ; 4.27 (s, 3H, H_{14}) ; 4.55 (t, 2H, $H_{9,}$ ^3J = 4.52 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.2 et 52.2 (C_8 et C_{13}) ; 59.3 et 60.1 (C_{11} et C_{14}) ; 71.3 et 73.2 (C_9 et C_{10}) ; 115.0 et 117.5 (C_2 et C_5) ; 129.5 et 132.3 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 153.8 et 154.6 (C_3 et C_6) ; 161.6 et 161.9 (C_7 et C_{12})
SM (EI^+) : $C_{14}H_{16}O_7S_2$ m/z = 360 $[M^{+\cdot}]$



Acide 6-méthoxy-3-(2-méthoxyéthoxy)thiéno[3,2-b]thiophène-2,5-dicarboxylate **C26'c**

A une suspension de 200 mg de **C26c** (0,55 mmol) dans 5 mL d'éthanol absolu est ajoutée une solution de 0,89 g de NaOH (22 mmol) dans 15 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 3h. Après acidification avec H_2SO_4 2M, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau puis placé au dessiccateur pour donner 170 mg de **C26'c** sous la forme d'un solide jaune clair. (Rdt : 92%)

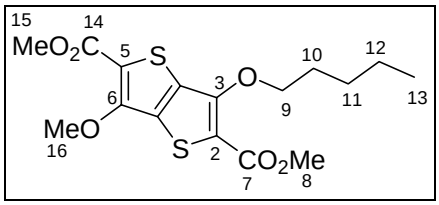
PF: > 260°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 3.29 (s, 3H, H_{10}) ; 3.63 (t, 2H, $H_{9,}$ ^{3}J = 4.49 Hz) ; 4.17 (s, 3H, H_{11}) ; 4.48 (t, 2H, $H_{8,}$ ^{3}J = 4.49 Hz) ; 13.28 (s, 2H, CO_2H)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 58.2 et 60.1 (C_{10} et C_{11}) ; 70.7 et 73.0 (C_8 et C_9) ; 116.0 et 118.6 (C_2 et C_5) ; 128.9 et 131.6 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 152.7 et 153.5 (C_3 et C_6) ; 161.9 et 162.1 (C_7 et C_9)
SM (EI^+) : $C_{12}H_{12}O_7S_2$ m/z = 288 $[M - CO_2]^{+\cdot}$



3-(2-Méthoxyéthoxy)-6-méthoxythiéno[3,2-b]thiophène **C27c**

60 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,20 mmol) sont ajoutés à 140 mg de **C26'c** (0,42 mmol) dissous dans 2 mL de quinoléine distillée. Le mélange est placé au micro-onde dans un tube adapté aux réactions sous pression et la séquence " decarboNH181 " (200°C, 3 min, 14 bars, 250W) est appliquée. Après traitement acide avec H_2SO_4 2M la phase aqueuse est extraite au pentane. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2SO_4 2M, une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 2/1) pour donner 57 mg du produit **C27c** sous la forme d'une huile jaune qui cristallise à froid. (Rdt : 55%)

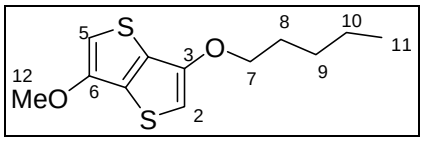
PF: 104°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 3.46 (s, 3H, H_9) ; 3.78 (t, 2H, $H_{8,}$ ^{3}J = 4.77 Hz) ; 3.91 (s, 3H, H_{10}) ; 4.22 (t, 2H, $H_{7,}$ ^{3}J = 4.77 Hz) ; 6.26 (d, 1H, $H_{ar,}$ ^{6}J = 1.59 Hz) ; 6.29 (d, 1H, $H_{ar,}$ ^{6}J = 1.59 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 57.6 et 59.3 (C_9 et C_{10}) ; 69.9 et 70.8 (C_7 et C_8) ; 97.4 et 98.5 (C_2 et C_5) ; 128.4 et 128.7 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 149.9 et 150.8 (C_3 et C_6) ;
HRMS (EI): $C_{10}H_{12}O_3S_2$ $[M^{+\cdot}]$ calculée 244.0228 - trouvée 244.0224 (1 ppm)



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-méthoxy-3-pentoxythiéno[3,2-b]thiophène **C26d**

A une suspension de 300 mg de **C25** (1 mmol) dans 10 mL de DMF, sont ajoutés 276 mg de K_2CO_3 (2 mmol) puis 1 mL de 1-iodopentane (7,8 mmol). Le mélange est chauffé à 50°C pendant 4h. Après acidification avec une solution de H_2SO_4 2M et ajout d'eau, le précipité formé est filtré et lavé au méthanol. 330 mg de produit **C26d** sont isolés sous la forme d'un solide rose. (Rdt: 50%)

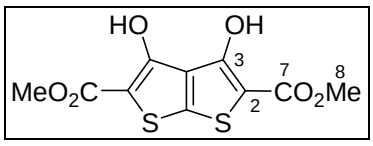
PF: 104°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 0.93 (t, 3H, H_{13}) ; 1.39 (m, 4H, H_{12} et H_{11}) ; 1.83 (m, 2H, H_{10}) ; 3.88 (s, 6H, H_8 et H_{15}) ; 4.27 (s, 3H, H_{16}) ; 4.45 (t, 2H, H_9)
SM (EI^+) : $C_{16}H_{20}O_6S_2$ m/z = 372 $[M^{+\cdot}]$



6-méthoxy-3-pentoxythiéno[3,2-b]thiophène **C27d**

A une suspension de 190 mg de **C26d** (0,51 mmol) dans 5 mL d'éthanol absolu est ajoutée une solution de 0,82 g de NaOH (20 mmol) dans 15 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 3h. Après acidification avec H_2SO_4 2M, le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau puis au méthanol. 150 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,48 mmol) sont ajoutés à la poudre beige obtenue dissoute dans 2 mL de quinoléine distillée. Le mélange est placé au micro-onde dans un tube adapté aux réactions sous pression et la séquence " decarboNH181 " (200°C, 3 min, 14 bars, 250W) est appliquée. Après traitement acide avec H_2SO_4 2M, la phase aqueuse est extraite au pentane. La phase organique est lavée 2 fois avec H_2SO_4 2M, une fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: pentane/CH_2Cl_2 5/1) pour donner 93 mg du produit **C27d** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 71% sur les 2 étapes)

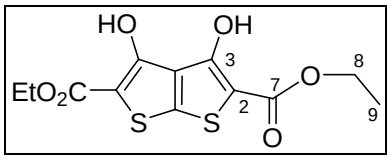
PF: 59°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 0.94 (t, 3H, H_{11}) ; 1.42 (m, 4H, H_{10} et H_9) ; 1.83 (m, 2H,H_8) ; 3.91 (s, 3H, H_{12}) ; 4.05 (t, 2H, H_7) ; 6.24 (s, 1H, H_{ar}) ; 6.26 (s, 1H, H_{ar})
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 14.0 (C_{11}) ; 22.4 (C_{10}) ; 28.1 et 28.8 (C_8 et C_9) ; 57.5 (C_{12}) ; 70.5 (C_7) ; 97.2 et 97.7 (C_2 et C_5) ; 128.1 et 128.7 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 150.1 et 150.8 (C_3 et C_6)
SM (EI^+) : $C_{12}H_{16}O_2S_2$ m/z = 256 [$M^{+\cdot}$]
HRMS (EI): $C_{12}H_{16}O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 256.0592 - trouvée 256.0591 (0 ppm)



2,5-Diméthoxycarbonyl-3,4-dihydroxythiéno[2,3-b]thiophène **C28a**

8 g de $NaNH_2$ (0,2 mol) sont ajoutés lentement à 120 mL de DMF sous agitation et à une température inférieure à 10°C. 11,72 mL de malonate de diméthyle (0,1 mol) sont additionnés goutte à goutte, puis le mélange est chauffé à 80°C sous courant d'azote pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, 6 mL de CS_2 (0,1 mol) puis 18 mL de chloroacétate de méthyle (0,2 mol) sont introduits goutte à goutte et le mélange est chauffé 15 minutes à 80°C. Le mélange est ensuite additionné goutte à goutte à une solution de méthanolate de sodium, le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 30 minutes. Après refroidissement le mélange est acidifié avec une solution d'HCl 3M et le précipité formé est filtré puis placé au dessiccateur pour donner 13,81g du composé **C28a** sous la forme d'un solide rosé. (Rdt : 47%)

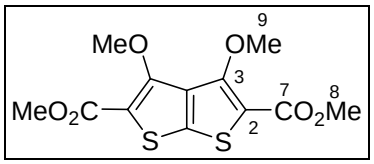
PF : 222°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 3.93 (s, 6H, H_8) ; 10.15 (s, 2H, OH)
SM (EI^+): $C_{10}H_8O_6S_2$ m/z = 288 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diéthoxycarbonyl-3,4-dihydroxythiéno[2,3-b]thiophène **C28b**

Même protocole que précédemment en utilisant 15 mL de malonate de diéthyle (0,1 mol) et 22 mL de bromoacétate d'éthyle (0.2 mol). On obtient après filtration et séchage 14.25 g du composé **C28b** sous la forme d'un solide brun. (Rdt: 45%)

PF : 158 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 1.35 (t, 6H, H_9, ^{3}J = 7.3 Hz) ; 4.33 (q, 4H, H_8, ^{3}J = 7.3 Hz) ; 10.?? (s, 2H, OH)
SM (EI): $C_{12}H_{12}O_6S_2$ m/z = 316 [$M^{+\cdot}$]

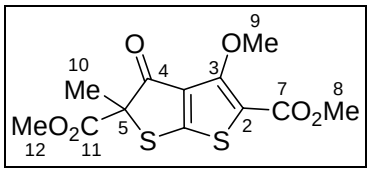


3,4-Diméthoxy-2,5-diméthoxycarbonylthiéno[2,3-b]thiophène **C29a**

Méthode A : Utilisation de Na_2CO_3 comme base.
4,53 g de composé **C28a** (15,7 mmol) sont dissous dans 150 mL de DMF sec. 16,65 g de Na_2CO_3 (157 mmol) sont ajoutés et le mélange est placé sous agitation pendant 15 minutes. 8 mL de $CF_3SO_3CH_3$ (70,7 mmol) sont alors introduits (réaction exothermique), puis l'agitation est maintenue la nuit. Après ajout d'eau, le milieu réactionnel est acidifié avec HCl 2M, le précipité obtenu est filtré et placé au dessiccateur. Une recristallisation dans le méthanol permet d'isoler 2,75 g du produit **C29a** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 55%)

Méthode B : Utilisation de Bu_4NOH comme base.
A une solution de 270 mg de **C28a** (1 mmol) dans 3 mL de DMF, sont ajoutés goutte à goutte, 2 mL d'une solution de Bu_4NOH 1M (2 mmol) dans le méthanol, puis après 5 min d'agitation 0,3 mL de MeI (3 mmol) sont ajoutés. Le mélange est laissé une nuit à 60°C sous agitation puis 10 mL d'une solution d'acide sulfurique 2M et 50 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange est extrait avec de l'acétate d'éthyle. Après séchage sur sulfate de magnésium, filtration et évaporation, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour isoler 90 mg de **C29a** (29% - solide blanc) et 114 mg de **C33a** (36% - huile brune).

Solide blanc **C29a**
PF : 178°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.89 (s, 6H, H_9) ; 4.09 (s, 6H, H_8)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 52.3 (C_8) ; 63.3 (C_9) ; 118.8 (C_2) ; 133.4 et 143.1 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 155.2 (C_3) ; 161.3 (C_7)
SM (EI^{+}): $C_{12}H_{12}O_6S_2$ m/z = 316 [$M^{+\cdot}$]



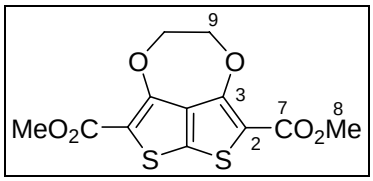
2,5-Diméthoxycarbonyl-3-méthoxy-5-méthyl-4-oxo-5H-dihydrothiéno[2,3-b]thiophène **C33a**

Huile brune **C33a**

RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 1.88 (s, 3H, H_{10}) ; 3.75 (s, 3H, H_9) ; 3.86 (s, 3H, H_{12}) ; 4.21 (s, 3H, H_8)

RMN ^{13}C($CDCl_3$): 21.6 (C_{10}) ; 52.2 et 53.7 (C_8 et C_{12}) ; 63.2 (C_9) ; 69.3 (C_5) ; 116.0 (C_2) ; 128.2 ($C_{3'}$) ; 157.4 (C_3) ; 160.9 ($C_{6'}$); 168.7 et 169. 1 (C_7 et C_{11}) ; 188.9 (C_4)

SM (EI^+): $C_{12}H_{12}O_6S_2$ m/z = 316 [$M^{+\cdot}$]



2,5-diméthoxycarbonyl-3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène **C29b**

1,9 g du composé **C28a** (6,59 mmol) sont mis en suspension dans 40 mL de DMF sec. 2,75 mL de triéthylamine (19,8 mmol), puis rapidement 0,74 mL de 1,2-dibromoéthane (8,57 mmol) sont introduits et le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 8h. Après acidification avec 100 mL d'une solution de HCl 4M, le précipité formé est filtré. Le solide isolé est lavé deux fois à l'eau, puis au méthanol pour donner 1,31 g de composé **C29b** sous la forme d'un solide beige. (Rdt: 63%)

PF : > 266°C

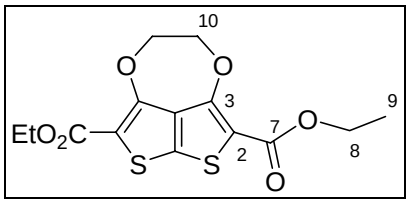
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.87 (s, 6H, H_8) ; 4.72 (s, 4H, H_9)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): Solubilité trop faible

SM (EI^+): $C_{12}H_{10}O_6S_2$ m/z = 314 [$M^{+\cdot}$]

Analyse: calculée C: 45.85, H: 3.21, O: 30.54

trouvée C: 47.24, H: 3.63, O: 32.41



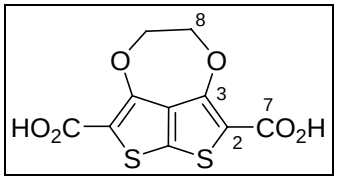
2,5-diéthoxycarbonyl-3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène **C29c**

Même protocole que précédemment avec 1,5 g de **C28b** (4,74 mmol), 0,76 mL de 1,2-dibromoéthane (8,5 mmol) et 2 mL de Et_3N (14,2 mmol). Après filtration et séchage 1,16 g de composé **C29c** est isolé sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 71%)

PF: > 260 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 1.35 (t, 6H, H_9, ^{3}J = 7.15 Hz) ; 4.33 (q, 4H, H_8, ^{3}J = 7.15 Hz) ; 4.72 (s,

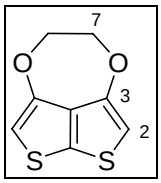
4H, H_{10})
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 14.3 (C_9) ; 61.0 (C_8) ; 74.2 (C_{10}) ; 110.3 (C_2) ; 129.2 ($C_{3'}$) ; 143.3 ($C_{6'}$) ; 153.5 (C_3); 161.1 (C_7)
SM (EI^+): $C_{14}H_{14}O_6S_2$ m/z = 342 [$M^{+\cdot}$] , 297 $(M - CO_2Et)^+$



Acide 3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène-2,5-dicarboxylique **C30b**

A 1,124 g de diester **C29b** (3,57 mmol) en suspension dans 40 mL de THF, est ajouté une solution de 5,85 g de NaOH (0,146 mol) dans 270 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant la nuit. Après acidification avec une solution de HCl 2M, le solvant est évaporé sous pression réduite, le solide résiduel est lavé sur fritté à l'eau, à l'éthanol puis à l'éther. 615 mg de composé **C30b** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 71%)

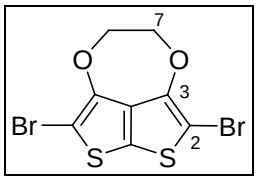
PF : > 260°C
RMN ^1H (DMSO): 4.67 (s, 4H, H_8) ; 13.02 (s, 2H, CO_2H)
RMN ^{13}C(DMSO): 73.8 (C_8) ; 110.5 (C_2) ; 129.5 et 142.4 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 153.1 (C_7) ; 162.3 (C_3)
SM (EI^+): $C_{10}H_6O_6S_2$ m/z = 242 [M - CO_2]$^{+\cdot}$; 198 [M – 2 CO_2]$^{+\cdot}$



3,4-Ethylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène (EDOThT) **C31b**

Dans un tube pour micro-onde, 250 mg de diacide **C30b** (0,87 mmol) sont dissous dans 1 mL de quinoléine distillée et 142 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,45 mmol) sont ajoutés. La séquence "décarboNH181" (250 W, 200 °C, 3min, 14 bars) est appliquée. Après ajout d'eau, le mélange est acidifié avec H_2SO_4 2M, extrait 2 fois à Et_2O. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec H_2SO_4, et à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2) pour donner 129 mg du composé **C31b** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 75%)

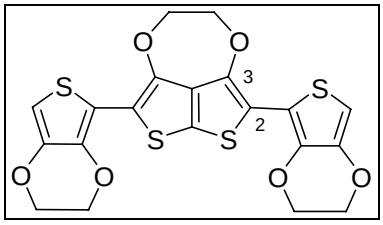
PF: 74°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 4.47 (s, 4H, H_7) ; 6.35 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 73.7 (C_7) ; 101.9 (C_2) ; 130.0 et 135.2 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 147.9 (C_3)
SM (EI^+): $C_8H_6O_2S_2$ m/z = 198 [$M^{+\cdot}$]
Analyse: calculée C: 48.46, H: 3.05
trouvée C: 48.18, H: 2.98
UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 299.68 ; 309.70



2,5-dibromo-3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène **C34b**

A une solution de 120 mg de **C31b** (0,6 mmol) dans 7 mL de DMF, sont ajouté à 0°C, à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte (N_2), 215 mg de NBS (1,2 mmol) par petites portions. Le mélange est agité pendant 12h en laissant remonter lentement à température ambiante. 70 mL d'eau sont additionnés, le mélange est extrait 3 fois à l'Et_2O. La phase organique est lavée 6 fois avec des petites quantités d'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis concentrée sous pression réduite. 169 mg du produit **C34b** sont isolés sous la forme d'un solide beige. (Rdt: 78%)

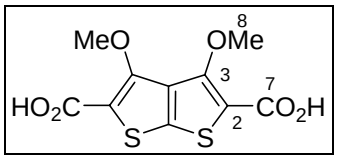
PF : fond et se dégrade entre 220 et 223°C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 4.57 (s, 4H, H_7)
RMN ^{13}C($CDCl_3$): 73.7 (C_7) ; 88.2 (C_2) ; 127.4 et 130.3 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 145.7 (C_3)
HRMS (EI): $C_8H_4Br_2O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 353.8020 - trouvée 353.8036 (5 ppm)



2,5-Bis(3,4-éthylènedioxy-2-thiényl)-3,4-éthylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène **C35b**

50 mg de **C34b** (0,14 mmol) et 148 mg de 2-tributylstannio-3,4-éthylènedioxythiophène **B22** (0,35 mmol) sont solubilisés dans 2 mL de toluène sec. Le milieu réactionnel est dégazé à N_2 pendant 10 minutes, puis 16 mg de $Pd(PPh_3)_4$ sont introduits. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 4h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur hyflosupercel et dilué au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée 4 fois à l'eau, séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: Ep/CH_2Cl_2 2/1) permet d'obtenir 12 mg de trimère **C35b** sous la forme d'un solide jaune pâle. (Rdt: 18%)

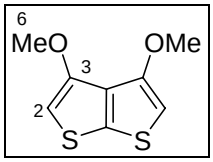
PF décomposition à partir de 150°C
RMN ^1H (CD_2Cl_2): 4.21 (m, 4H, $CH_{2/EDOT}$) ; 4.31 (m, 4H, $CH_{2/EDOT}$) ; 4.62 (s, 4H, $CH_{2/EDOThT}$) ; 6.25 (s, 2H, H_{ar})
HRMS (EI): $C_8H_4Br_2O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 477.9668 - trouvée 477.96769 (2 ppm)
UV (CH_2Cl_2) : λ_{max} = 332 nm (348 nm)



Acide 3,4-diméthoxythiéno[2,3-b]thiophène-2,5-dicarboxylique **C30a**

A une solution de 1,73 g de diester **C29a** (5.47 mmol) dans 30 mL d'éthanol, est ajouté une solution de 1,64 g de NaOH (41 mmol) dans 60 mL d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 3h. Après acidification avec H_2SO_4 concentré, le précipité obtenu est filtré et séché au dessiccateur pour donner 1,34 g de diacide **C30a** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 85%)

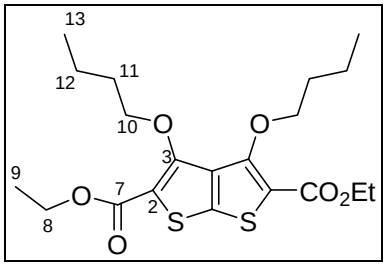
PF : > 260 °C
RMN ^{1}H (DMSO): 3.97 (s, 6H,H_8) ; 13.19 (s, 2H, CO_2H)
SM (EI^+): $C_{10}H_8O_6S_2$ m/z = 288 [$M^{+\cdot}$] ; 244 [M-CO_2]$^{+\cdot}$; 200 [M-2CO_2]$^{+\cdot}$



3,4-Diméthoxythiéno[2,3-b]thiophène **C31a**

Dans un tube pour micro-onde, 350 mg de diacide **C30a** (1,21 mmol) sont dissous dans 1 mL de quinoléine distillée et 190 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,6 mmol) sont ajoutés. La séquence "décarboNH181" (250 W, 200 °C, 3min, 14 bars) est appliquée. Après ajout d'eau, le mélange est acidifié avec H_2SO_4 2M, extrait 2 fois à Et_2O. Les phases organiques sont lavées avec H_2SO_4, puis à l'eau, séchées sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: pentane/ CH_2Cl_2 1/1) pour donner 158 mg du composé **C31a** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 65%)

PF : 141°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$): 3.91 (s, 6H, H_6) ; 6.16 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C($CDCl_3$): 57.7 (C_6) ; 97.7 (C_2) ; 129.2 et 136.0 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 150.5 (C_3)
HRMS (EI): $C_8H_8O_2S_2$ [$M^{+\cdot}$] calculée 199.9966 - trouvée 199.9969 (1 ppm)
Analyse: calculée C: 47.98, H: 4.03
trouvée C: 47.59, H: 3.92

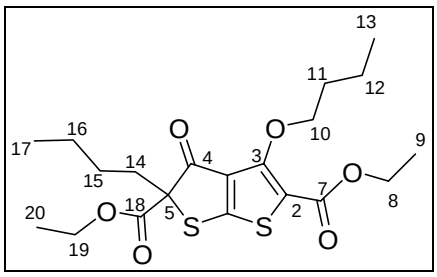


3,4-Dibutoxy-2,5-diméthoxycarbonylthiéno[2,3-b]thiophène **C29e**

A une suspension de 500 mg de **C28b** (1.58 mmol) dans 10 mL de DMF sont ajoutés successivement 0.7 mL de triéthylamine (5 mmol) et 0.7 mL de bromobutane (6.3 mmol). Le

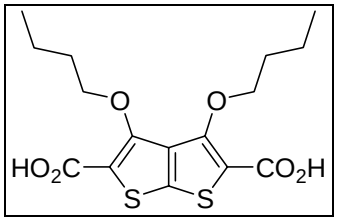
mélange est agité à 80°C pendant 12h. Après retour à température ambiante, 80 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 4M sont additionnés, puis la phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (2 x 20 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. La purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Ep 2/1) permet d'isoler 410 mg du composé **C29e** (61%) et 60 mg de composé **C33e** (9%).

C29e : solide blanc
PF: 155 °C
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.96 (t, 6H, H_{13}) ; 1.38 (t, 6H, H_9) ; 1.48 (m, 4H, H_{12}) ; 1.81 (m, 4H, H_{11}) ; 4.25 (t, 4H, H_{10}) ; 4.35 (t, 4H, H_8)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 13.9 et 14.3 (C_9 et C_{13}) ; 19.0 (C_{12}) ; 32.0 (C_{11}) ; 61.2 (C_8) ; 76.6 (C_{10}) ; 119.2 (C_2) ; 134.0 et 143.0 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 154.5 (C_6) ; 161.1 (C_3)
SM (EI^+): $C_{20}H_{28}O_6S_2$ m/z = 428 [$M^{+\cdot}$]



3-Butoxy-5-butyl-2,5-diéthoxycarbonyl-4-oxo-5H-dihydrothiéno[2,3-b]thiophène **C33e**

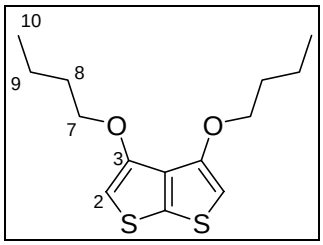
C33e: huile jaune pale
RMN ^1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, 3H, H_{13} ou H_{17}) ; 0.94 (t, 3H, H_{13} ou H_{17}) ; 1.22 (t, 3H, H_9 ou H_{20}) ; 1.345 (t, 3H, H_9 ou H_{20}) ; 1.39 à 1.51 (m, 6H, H_{12}, H_{15} et H_{16}) ; 1.75 (m, 2H, H_{11}) ; 2.25 (m, 2H, H_{14}) ; 4.20 (m, 2H, H_{10}) ; 4.33 (q, 2H, H_8 ou H_{19}) ; 4.42 (q, 2H, H_8 ou H_{19})
SM (EI^+): $C_{20}H_{28}O_6S_2$ m/z = 428 [$M^{+\cdot}$]



Acide 3,4-dibutoxythiéno[2,3-b]thiophène-2,5-dicarboxylique **C30e**

A une suspension de 250 mg du diester **C29e** (0,58 mmol) dans 7 mL d'éthanol est ajouté une solution de 930 mg de NaOH (23,2 mmol) dans 45 mL d'eau. Le mélange est chauffé à 80°C pendant la nuit. Le milieu réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis acidifié avec H_2SO_4 concentré jusqu'à pH = 1 pour former un précipité. Le solide est filtré et lavé à l'eau, au méthanol puis à l'éther diéthylique. Le composé **C30e** est isolé sous la forme d'un solide blanc. Il est seulement caractérisé par son spectre de masse.

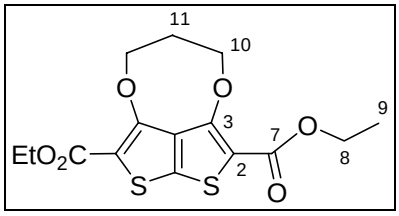
SM (EI^+): $C_{16}H_{20}O_6S_2$ m/z = 328 [M - CO_2]$^{+\cdot}$



3,4-dibutoxythiéno[2,3-b]thiophène **C31e**

100 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,32 mmol) sont additionnés à un mélange de 250 mg de diacide **C30e** (0.67 mmol) dans 1 mL de quinoléine dans un réacteur à micro-ondes. La réaction est irradiée pendant 3 min (T = 200°C, P =13 bars, Power = 250 W). Le mélange est versé dans 20 mL d'une solution d'H_2SO_4 (2M) avant d'être extraite à l'Et_2O (2 x 15 mL). La phase organique est lavée deux fois avec 20 mL d'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Ep 2/1) pour isoler 121 mg de **C31e** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 63%)

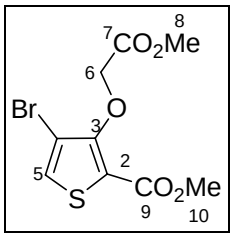
PF:	78°C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$):	0.98 (t, 6H, H_{10}) ; 1.53 (m, 4H, H_9) ; 1.81 (m, 4H, H_8) ; 4.01 (t, 4H, H_7) ; 6.12 (s, 2H, H_2)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$):	13.9 (C_{10}) ; 19.2 (C_9) ; 31.2 (C_8) ; 70.0 (C_7) ; 98.2 (C_2) ; 130.1 et 135.42 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$); 150.1 (C_3)
SM (EI^+):	$C_{14}H_{20}O_2S_2$ m/z = 284 [$M^{+\cdot}$]
Analyse:	calculée C: 59.12, H: 7.09
	trouvée C: 58.67, H: 6.85



2,5-Diméthoxycarbonyl-3,4-propylènedioxythiéno[2,3-b]thiophène **C29d**

0,5 g de diester **C28b** (1,58 mmol) sont mis en suspension dans 5 mL de DMF sec. 670 µL de triéthylamine (4,74 mmol) sont ajoutés puis rapidement 290 µL de 1,3-dibromopropane (2,84 mmol) sont introduits. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant la nuit. Après acidification avec H_2SO_4 2M, de l'eau est ajoutée. Le précipité obtenu est filtré puis lavé au méthanol pour donner 290 mg du compose **C29d** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 71%)

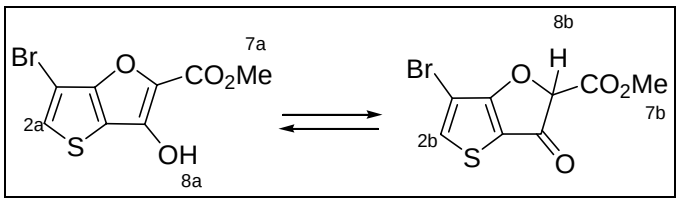
PF:	243-245 °C
RMN ^{1}H ($CDCl_3$):	1.36 (t, 6H, H_9) ; 2.22 (q, 2H, H_{11}, ^3J = 5.5 Hz) ; 4.33 (q, 4H, H_8) ; 4.47 (t, 4H, H_{10}, ^3J = 5.5 Hz)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$):	14.3 (C_9) ; 29.8 (C_{11}) ; 61.0 (C_8) ; 70.9 (C_{10}) ; 113.5 (C_2) ; 129.2 et 143.6 ($C_{3'}$ et $C_{6'}$) ; 155.4 (C_3); 161.1 (C_7)
SM (EI^+):	$C_{15}H_{16}O_6S_2$ m/z = 356 [$M^{+\cdot}$]
Analyse:	calculée: C: 47.55, H: 3.68, O: 29.24
	trouvée C: 47.01, H: 4.32, O: 29.36



4-Bromo-2-méthoxycarbonyl-3-méthoxycarbonylméthyloxythiophène **C36**

A une solution de 3,3 g de **B5** (13,9 mmol) dans 25 mL de DMF, sont ajoutés 2,4 g de K_2CO_3 (18 mmol) puis 1,7 mL de bromoacétate de méthyle (18 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant 6h. Après acidification avec H_2SO_4 1M, le précipité est filtré, lavé 3 fois à l'eau et placé au dessiccateur. 3,2 g du composé **C36** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 75%)

PF : 76°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.82 ; 3.86 (2s, 6H, H_{10} et H_8) ; 4.88 (s, 2H, H_6); 7.40 (s, 1H, H_5)
SM (EI^+) : $C_9H_9BrO_5S$ m/z = 308 [$M^{+\cdot}$]

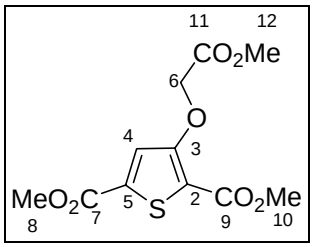


3-Bromo-6-hydroxy-5-méthoxycarbonylthiéno[3,2-b]furane **C37a**
3-Bromo-5-méthoxycarbonyl-6-oxo-5,6-dihydro-2H-thiéno[3,2-b]furane**C37b**

A une solution de 3,1 g de **C36** (10 mmol) dans 40 mL de THF sec refroidie à 0°C sont ajoutés goutte à goutte 6,8 mL d'une solution de tBuOK (20% en masse dans le THF, 10,4 mmol). La solution devient jaune et il se forme un précipité. On laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante sous agitation pendant une heure. La solution est acidifiée avec 100 mL de H_2SO_4 1M. Après extraction au CH_2Cl_2, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. On récupère 2,4 g du composé **C37** comme un solide blanc. (Rdt: 85%)
Le spectre RMN ^1H dans le chloroforme montre la présence de la forme énol **C379a** et de la forme cétone **C37b** (voir texte).

C37a
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.96 (s, 3H, H_{7a}) ; 7.41 (s, 1H, H_{2a}), 8.4 (s élargi, 1H, H_{8a})

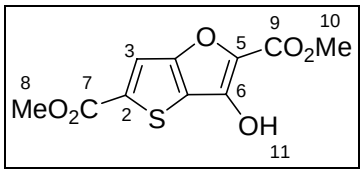
C37b
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.86 (s, 3H, H_{7b}) ; 5,51 (s, 1H, H_{8b}); 7.89 (s, 1H, H_{2b})



2,5-Diméthoxycarbonyl-3-méthoxycarbonylméthyloxythiophène **C38**

A une solution de 6,0 g de **C21** (27,8mmol) dans 20 mL de DMF, sont ajoutés 4,8 g de K_2CO_3 (36 mmol) puis 3,4 mL de bromoacétate de méthyle (36 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant 6h. Après acidification avec H_2SO_4 1M, le précipité est filtré, lavé 3 fois à l'eau et placé au dessiccateur. 6,4 g du composé **C38** sont isolés sous la forme d'un solide blanc. (Rdt : 80%)

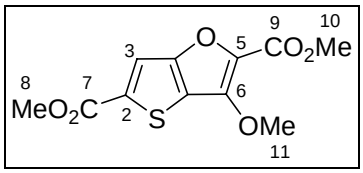
PF : 122°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.81 ; 3.87 et 3.89 (3s, 9H, H_8, H_{10} et H_{12}) ; 4.77 (s, 2H, H_6); 7.36 (s, 1H, H_4)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.2 ; 52.5 et 52.7 (C_8, C_{10} et C_{12}) ; 68.3 (C_6) ; 117.2 (C_2) ; 121.7 (C_4) ; 135.3 (C_5); 158.4 (C_3); 161.2 ; 161.6 et 168.4 (C_7, C_9 et C_{11})
SM (EI^+) : $C_{11}H_{12}O_7S$ m/z = 288 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-hydroxythiéno[3,2-b]furane **C39**

A une solution de 2,9 g de **C38** (10 mmol) dans 40 mL de THF sec refroidie à 0°C sont ajoutés goutte à goutte 6,8 mL d'une solution de tBuOK (20% en masse dans le THF, 10,4 mmol). La solution devient jaune et il se forme un précipité. On laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante sous agitation pendant une heure. La solution est acidifiée avec 100 mL de H_2SO_4 à 10%. Après extraction au CH_2Cl_2, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis le solvant est évaporé sous pression réduite. On récupère 2,4 g du composé **C39** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 93%)

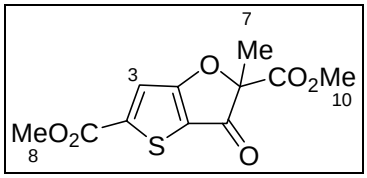
PF : 220°C dec.
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.93 et 4.00 (2s, 6H, H_8 et H_{10}); 7.67 (s, 1H, H_3), 8.2 (s élargi, 1H, H_{11})
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.3 et 52.7 (C_8 et C_{10}) ; 92.1, 116.8, 117.6, 119.6, 123.3, 127.4, 138.7 (C_5) ; 162.4 (C_7 et C_9)
SM (EI^+) : $C_{10}H_8O_6S$ m/z = 256 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-méthoxyxythiéno[3,2-b]furane **C40**

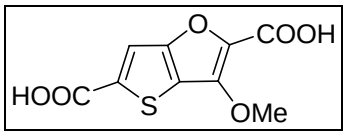
A une solution de 1,3 g de **C39** (5 mmol) dans 10 mL de DMF, sont ajoutés 1 g de K_2CO_3 (10 mmol) puis 0,38 mL de MeI (6 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C sous agitation pendant 6h. Après acidification avec 20 mL de H_2SO_4 1M, la solution est extraite avec CH_2Cl_2 et la phase organique est lavée deux fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$, le solvant est évaporé sous pression réduite puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2) pour isoler 0,88 g de **C40** (66%, solide blanc) et 0,29 g de **C41** (2l%, huile jaune).
Remarque : Après acidification, le précipité obtenu peut-être filtré, lavé plusieurs fois à l'eau puis avec un peu de méthanol. Le solide correspond à **C40** pur (0,63 g, 46%).

PF 182 – 184 °C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.93 et 3.94 (2s, 6H, H_8 et H_{10}) ; 4.22 (s, 3H, H_{11}) ; 7.67 (s, 1H, H_3)
SM (EI^+) : $C_{11}H_{10}O_6S$ m/z = 270 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonyl-5-méthyl-6-oxo-5,6-dihydro-2H-thiéno[3,2-b]furane **C41**

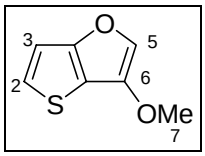
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 1.81 (s, 3H, CH_3) ; 3.78 et 3.94 (2s, 6H, H_8 et H_{10}) ; 7.46 (s, 1H, H_3)
SM (EI^+) : $C_{11}H_{10}O_6S$ m/z = 270 [$M^{+\cdot}$]



Acide 6-méthoxythiéno[3,2-b]furane-2,5-dicarboxylique **C42**

A une suspension de 540 mg du diester **C40** (2 mmol) dans 7 mL d'éthanol est ajouté une solution de 930 mg de NaOH (23,2 mmol) dans 45 mL d'eau. Le mélange est chauffé à 80°C pendant la nuit. Le milieu réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis acidifié avec H_2SO_4 concentré jusqu'à pH 1 pour former un précipité. Le solide est filtré et lavé à l'eau, au méthanol puis à l'éther diéthylique. Le composé **C42** est isolé sous la forme d'un solide blanc très peu soluble. Il est seulement caractérisé par son spectre de masse.

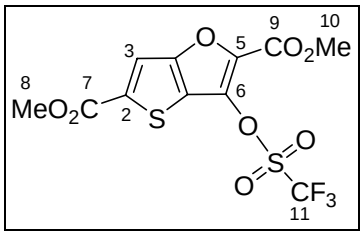
SM (EI^+) : $C_9H_6O_6S$ m/z = 198 [$M^{+\cdot}$ –CO_2], 154 [$M^{+\cdot}$ –2 CO_2].



6-Méthoxythiéno[3,2-b]furane **C43**

100 mg de $Cr_2Cu_2O_5$ (0,32 mmol) sont additionnés à un mélange de 170 mg de diacide **C42** (0,70 mmol) dans 1 mL de quinoléine dans un réacteur à micro-ondes. La réaction est irradiée pendant 3 min (T = 200°C, P =13 bars, Power = 250 W). Le mélange est versé dans 20 mL d'une solution d'H_2SO_4 2M avant d'être extraite à l'Et_2O (2 x 15 mL). La phase organique est lavée deux fois avec 20 mL d'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant: CH_2Cl_2/Ep 2/1) pour isoler 30 mg de **C43** sous la forme d'une huile jaune pale. (Rdt: 27%)

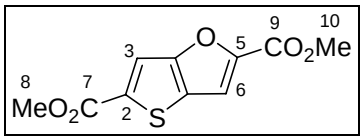
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.85 (s, 3H, H_7); 6,96 (d, 1H, 3J = 5,3 Hz, H_2) ; 7,18 (d, 1H, 3J = 5,3 Hz, H_3); 7.24 (s élargi, 1H, H_5)
Ce produit évolue lentement dans le tube pour donner **C44** (voir texte).



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-trifluorométhylsulfonyloxyfuro[3,2-b]thiophène **C45**

A une solution de 2,56 g de **C39** (10 mmol) dans 40 mL de CH_2Cl_2 anhydre sous azote et refroidie à 0°C, sont ajoutés 1 mL de Et_3N puis 1,8 mL d'anhydre frifluorométhanesulfonique (10,5 mmol). La solution jaune se décolore petit à petit. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 1 h puis y est ajoutée 70 mL d'une solution saturée de $NaHCO_3$. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une flash chromatographie sur gel de silice du résidu huileux (éluant CH_2Cl_2) permet d'isoler le composé 3,8 g de composé **C45** comme une huile qui cristallise lentement pour donner un solide blanc cassé. (Rdt: 99%).

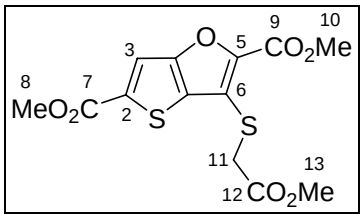
PF : se décompose à 217°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.95 et 4.01 (2s, 6H, H_8 et H_{10}) ; 7.06 (s, 1H, H_3)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 52.8 et 52.9 (C_8 et C_{10}) ; 116.6 (C_3) ; 117.2 (q, CF_3, $^1J_{C-F}$ = 321 Hz) ; 120.5 ($C_{3'}$); 136.7, 138.8 et 139.3 (C_2, C_6, et C_5); 155.5 (C_6) ; 157.2 et 161.7 (C_7 et C_9)
SM (EI^+) : $C_{11}H_7F_3O_8S_2$ m/z = 388 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonylthiéno[3,2-b]furane **C46**

A une suspension de 40 mg de NaH (1,5 mmol) dans 8 mL de THF sec sous azote est ajouté par petite portion 0,39 g du composé **C45** (1 mmol). Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min. Une CCM révèle la présence du composé hydroxy **C39** et du produit attendu. Après addition de 25 mL d'eau, la solution est extraite avec de l'éther éthylique (2 x 20 mL). La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous vide. Le résidu solide est chromatographié sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2) pour donner 0,16 g du composé **C46** comme un solide blanc. (Rdt: 44%)

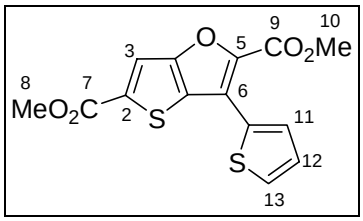
PF : 112°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.93 et 3.97 (2s, 6H, H_8 et H_{10}) ; 7.52 et 7.58 (2s, 2H, H_3 et H_6)
SM (EI^+) : $C_{10}H_8O_5S$ m/z = 240 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-méthoxycarbonylméthylsulfanylthiéno[3,2-b]furane **C47**

A une solution de 0,19 g de **C45** (0,5 mmol) dans 5 mL de THF sec est ajouté 0,1 mL de thioglycolate de méthyle (0,6 mmol). La solution est refroidie à -5°C et y est ajouté 0,23 mL de DBU (1,5 mmol). La solution devient jaune instantanément. Après 20 minute d'agitation à -5°C, on laisse le mélange revenir à température ambiante. Une solution de H_2SO_4 1M est ajoutée et la solution est extraite avec du CH_2Cl_2. Après lavage de la phase organique, séchage sur $MgSO_4$ et évaporation des solvants, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant CH_2Cl_2 – AcOEt 10/2) pour donner 42 mg du composé **C47** (25%) et 43 mg de **C39** (30%).

PF : 131-132°C
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.75 (s, 3H, H_{13}) ; 3.93 (s, 2H, H_{11}) ; 3.93 (s, 1H, H_8 ou H_{10}); 3.98 (s, 1H, H_8 ou H_{10}), 7.73 (s, 1H, H_3)
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 34.7 (C_{11}) ; 52.4 ; 52.7 et 53.0 (C_8, C_{10} et C_{13}) ; 116.5 et 124.8 (C_6 et $C_{3'}$) ; 129.5 ; 137.8 et 143.5 (C_2, $C_{6'}$ et C_3), 156.4 (C5) ; 159.0 ; 162.2 et 168.8 (C_7, C_9 et C_{12})
SM (EI^+) : $C_{13}H_{12}O_7S_2$ m/z = 344 [$M^{+\cdot}$]



2,5-Diméthoxycarbonyl-6-(2-thiényl)thiéno[3,2-b]furane **C48**

Un mélange de 33 mg de LiCl, de 20 mg de $AsPh_3$ et de 24 mg de catalyseur $\{Pd_2(dba_2)_2\}$ est dissous dans 3 mL en faisant barboter de l'azote pendant environ 3 min. 110 mg du dérivé stannique (0,3 mmol) puis 100 mg de **C45** (0,26 mmol). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 8h puis après refroidissement, 20 mL d'eau sont ajoutés. Après extraction avec de l'éther éthylique, la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu solide est chromatographié sur gel de silice pour donner 63 mg du composé **C48** sous la forme d'un solide blanc. (Rdt: 75%)

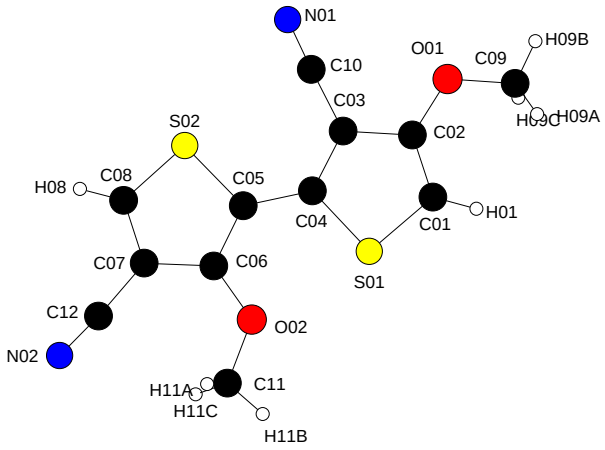
PF : 157 °C

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3.95 et 4.02 (s, 2H, H_8 et H_{10}); 7.20 (dd, 1H, ^3J = 5.2 Hz, ^3J = 3.7 Hz, H_{12}); 7.53 (d, 1H, ^3J = 5.2 Hz, H_{13}), 7.78 (s, 1h, H_3), 7.89 (d, 1H, ^3J = 3.7 Hz, H_{11}),

SM (EI^+) : $C_{14}H_{10}O_5S_2$ m/z = 322 [$M^{+\cdot}$]

Données cristallographiques

Les études par diffraction des rayons X ($\lambda_{MoK\alpha}$ = 0.71073 Å) sur monocristaux ont été réalisés sur un diffractomètre 4 cercles ENRAF-NONIUS MACH3.



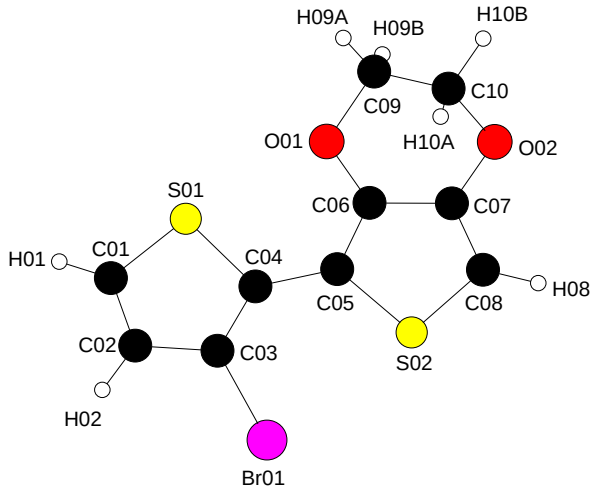
B11

Formule brute		$C_{12}H_8N_2O_2S_2$
Système cristallin		Monoclinic
Groupe d'espace		P 1 21/c 1
Paramètres de la maille	**a (Å)**	7.5727(8)
	b (Å)	22.554(2)
	c (Å)	7.8420(8)
	α	90
	β	112.260(10)
	γ	90
Volume (Å^3)		1239.6(2)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		1172
Nombre de paramètres affinés		165
Reliabilité	**R**	0.0402
	Rw	0.0918
	G.O.F.	0.851

At 1	At2	Distance
C(1)	C(2)	1.352(4)
C(1)	S(1)	1.708(3)
C(2)	O(1)	1.352(3)
C(2)	C(3)	1.429(4)
C(3)	C(4)	1.373(4)
C(3)	C(10)	1.430(4)
C(4)	C(5)	1.451(4)
C(4)	S(1)	1.722(3)
C(5)	C(6)	1.370(4)
C(5)	S(2)	1.732(3)
C(6)	O(2)	1.360(4)
C(6)	C(7)	1.433(4)
C(7)	C(8)	1.362(5)
C(7)	C(12)	1.428(5)
C(8)	S(2)	1.675(3)
C(9)	O(1)	1.437(4)
C(10)	N(1)	1.136(4)
C(11)	O(2)	1.413(4)
C(12)	N(2)	1.133(4)

At1	At2	At3	Angle
C(2)	C(1)	S(1)	111.7(2)
O(1)	C(2)	C(1)	129.6(3)
O(1)	C(2)	C(3)	118.2(2)
C(1)	C(2)	C(3)	112.2(3)
C(4)	C(3)	C(2)	113.5(2)
C(4)	C(3)	C(10)	125.6(3)
C(2)	C(3)	C(10)	120.9(3)
C(3)	C(4)	C(5)	128.9(2)
C(3)	C(4)	S(1)	109.6(2)
C(5)	C(4)	S(1)	121.5(2)
C(6)	C(5)	C(4)	127.8(3)
C(6)	C(5)	S(2)	109.8(2)
C(4)	C(5)	S(2)	122.4(2)
O(2)	C(6)	C(5)	118.7(3)
O(2)	C(6)	C(7)	127.9(3)
C(5)	C(6)	C(7)	113.3(3)
C(8)	C(7)	C(12)	121.1(3)
C(8)	C(7)	C(6)	110.9(3)
C(12)	C(7)	C(6)	127.9(3)

At1	At2	At3	Angle
C(7)	C(8)	S(2)	113.4(2)
N(1)	C(10)	C(3)	178.3(3)
N(2)	C(12)	C(7)	176.2(4)
C(2)	O(1)	C(9)	116.3(2)
C(6)	O(2)	C(11)	120.7(3)
C(1)	S(1)	C(4)	92.94(13)
C(8)	S(2)	C(5)	92.50(15)



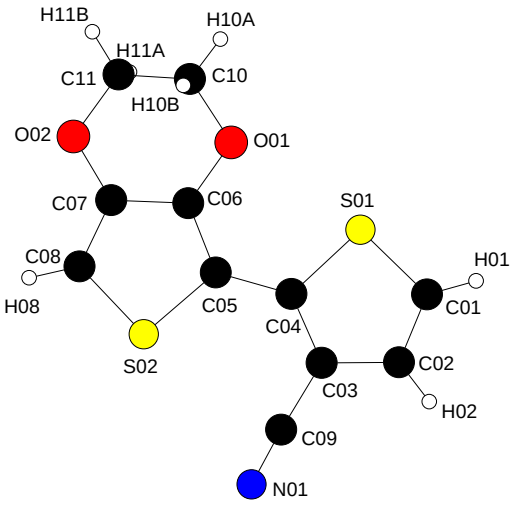
B28

Formule brute		$C_{10}H_7BrO_2S_2$
Système cristallin		Orthorhombic
Groupe d'espace		P 21 21 21
Paramètres de la maille	**a (Å)**	4.1115(4)
	b (Å)	14.6880(10)
	c (Å)	17.247(2)
	α	90
	β	90
	γ	90
Volume (Å^3)		1041.54(17)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		1738
Nombre de paramètres affinés		164
Reliabilité	**R**	0.0292
	Rw	0.0693
	G.O.F.	0.975

At 1	At2	Distance
C(1)	C(2)	1.338(6)
C(1)	S(1)	1.712(4)
C(1)	H(1)	0.95(2)
C(2)	C(3)	1.417(6)
C(2)	H(2)	0.99(4)
C(3)	C(4)	1.377(5)
C(3)	Br(1)	1.885(3)
C(4)	C(5)	1.448(5)
C(4)	S(1)	1.746(4)
C(5)	C(6)	1.368(5)
C(5)	S(2)	1.745(3)
C(6)	O(1)	1.368(4)
C(6)	C(7)	1.420(5)
C(7)	C(8)	1.351(6)
C(7)	O(2)	1.371(5)
C(8)	S(2)	1.721(4)
C(8)	H(8)	0.98(2)
C(9)	O(1)	1.461(5)
C(9)	C(10)	1.489(6)
C(9)	H(9A)	0.96(5)
C(9)	H(9B)	0.94(5)
C(10)	O(2)	1.434(5)
C(10)	H(10A)	0.87(5)
C(10)	H(10B)	1.05(5)

At1	At2	At3	Angle
C(2)	C(1)	S(1)	112.9(3)
C(2)	C(1)	H(1)	129(3)
S(1)	C(1)	H(1)	117(3)
C(1)	C(2)	C(3)	111.6(4)
C(1)	C(2)	H(2)	126(2)
C(3)	C(2)	H(2)	122(2)
C(4)	C(3)	C(2)	115.0(3)
C(4)	C(3)	Br(1)	124.7(3)
C(2)	C(3)	Br(1)	120.3(3)
C(3)	C(4)	C(5)	131.8(3)
C(3)	C(4)	S(1)	108.3(3)
C(5)	C(4)	S(1)	119.9(2)
C(6)	C(5)	C(4)	127.4(3)
C(6)	C(5)	S(2)	108.8(3)
C(4)	C(5)	S(2)	123.8(3)
C(5)	C(6)	O(1)	123.4(3)
C(5)	C(6)	C(7)	114.3(3)
O(1)	C(6)	C(7)	122.3(3)
C(8)	C(7)	O(2)	124.2(4)
C(8)	C(7)	C(6)	113.0(3)
O(2)	C(7)	C(6)	122.7(3)
C(7)	C(8)	S(2)	111.0(3)
C(7)	C(8)	H(8)	127(3)
S(2)	C(8)	H(8)	122(3)

At1	At2	At3	Angle
O(1)	C(09)	C(10)	110.7(4)
O(1)	C(09)	H(9A)	103(3)
C(10)	C(09)	H(9A)	108(2)
O(1)	C(09)	H(9B)	106(3)
C(10)	C(09)	H(9B)	112(3)
H(9A)	C(09)	H(9B)	116(4)
O(2)	C(10)	C(9)	110.7(3)
O(2)	C(10)	H(10A)	100(3)
C(9)	C(10)	H(10A)	112(3)
O(2)	C(10)	H(10B)	104(3)
C(9)	C(10)	H(10B)	111(3)
H(10A)	C(10)	H(10B)	119(4)
C(6)	O(01)	C(9)	111.4(3)
C(7)	O(02)	C(10)	112.2(3)
C(1)	S(01)	C(4)	92.17(19)
C(8)	S(02)	C(5)	92.81(19)



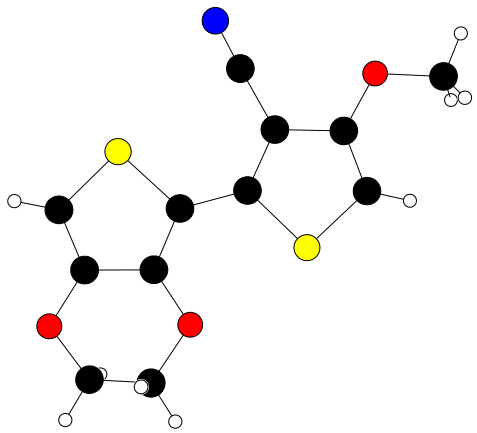
B21

Formule brute		$C_{11}H_7NO_2S_2$
Système cristallin		Monoclinic
Groupe d'espace		P 21/n
Paramètres de la maille	**a (Å)**	9.9897(9)
	b (Å)	4.1977(3)
	c (Å)	25.828(2)
	α	90
	β	99.250(10)
	γ	90
Volume (Å^3)		1068.98(15)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		1468
Nombre de paramètres affinés		173
Reliabilité	**R**	0.0363
	Rw	0.0887
	G.O.F.	0.967

At 1	At2	Distance
C(1)	C(2)	1.346(4)
C(1)	S(1)	1.708(3)
C(1)	H(1)	0.93(3)
C(2)	C(3)	1.419(4)
C(2)	H(2)	0.92(3)
C(3)	C(4)	1.386(3)
C(3)	C(9)	1.431(3)
C(4)	C(5)	1.444(3)
C(4)	S(1)	1.727(2)
C(5)	C(6)	1.374(3)
C(5)	S(2)	1.740(2)
C(6)	O(1)	1.367(2)
C(6)	C(7)	1.413(3)
C(7)	C(8)	1.352(3)
C(7)	O(2)	1.364(3)
C(8)	S(2)	1.716(3)
C(8)	H(8)	0.95(3)
C(9)	O(1)	1.143(3)
C(10)	N(1)	1.462(3)
C(10)	C(11)	1.489(4)
C(10)	H(10A)	0.95(2)
C(10)	H(10B)	0.99(3)
C(11)	O(2)	1.443(3)
C(11)	H(11A)	1.03(3)
C(11)	H(11B)	0.96(3)

At1	At2	At3	Angle
C(2)	C(1)	S(1)	112.0(2)
C(2)	C(1)	H(1)	127.6(16)
S(1)	C(1)	H(1)	120.4(16)
C(1)	C(2)	C(3)	112.7(2)
C(1)	C(2)	H(2)	120.3(18)
C(3)	C(2)	H(2)	127.0(18)
C(4)	C(3)	C(2)	113.3(2)
C(4)	C(3)	C(9)	125.1(2)
C(2)	C(3)	C(9)	121.5(2)
C(3)	C(4)	C(5)	129.7(2)
C(3)	C(4)	S(1)	109.29(18)
C(5)	C(4)	S(1)	121.02(15)
C(6)	C(5)	C(4)	127.6(2)
C(6)	C(5)	S(2)	109.17(18)
C(4)	C(5)	S(2)	123.20(16)
O(1)	C(6)	C(5)	123.3(2)
O(1)	C(6)	C(7)	122.90(19)
C(5)	C(6)	C(7)	113.85(19)
C(8)	C(7)	O(2)	124.0(2)
C(8)	C(7)	C(6)	113.1(2)
O(2)	C(7)	C(6)	122.93(19)
C(7)	C(8)	S(2)	111.3(2)
C(7)	C(8)	H(8)	127.7(16)
S(2)	C(8)	H(8)	120.9(16)
N(1)	C(09)	C(3)	177.1(3)

At1	At2	At3	Angle
O(1)	C(10)	C(11)	110.6(2)
O(1)	C(10)	H(10A)	103.5(14)
C(11)	C(10)	H(10A)	111.0(14)
O(1)	C(10)	H(10B)	105.8(16)
C(11)	C(10)	H(10B)	111.3(18)
H(10A)	C(10)	H(10B)	114(2)
O(2)	C(11)	C(10)	110.7(2)
O(2)	C(11)	H(11A)	111.5(16)
C(10)	C(11)	H(11A)	107.1(17)
O(2)	C(11)	H(11B)	106.6(17)
C(10)	C(11)	H(11B)	109.9(17)
H(11A)	C(11)	H(11B)	111(2)
C(6)	O(01)	C(10)	111.64(17)
C(7)	O(02)	C(11)	111.14(19)
C(1)	S(01)	C(4)	92.77(12)
C(8)	S(02)	C(5)	92.58(12)



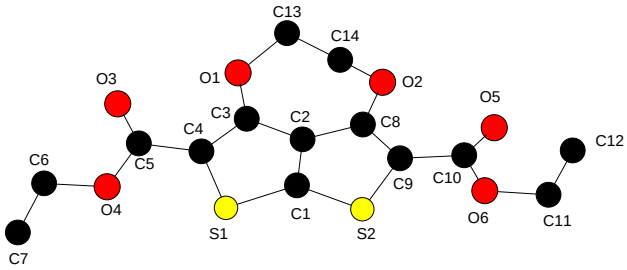
B20

Formule brute		$C_{12}H_9NO_3S_2$
Système cristallin		triclinic
Groupe d'espace		P -1 (2)
Paramètres de la maille	**a (Å)**	7.5458(10)
	b (Å)	8.2165(10)
	c (Å)	10.256(2)
	α	83.10(1)
	β	70.55(1)
	γ	88.10(1)
Volume (Å^3)		595.23(224)
Z		2
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		
Nombre de paramètres affinés		165
Reliabilité	**R**	0.0402
	Rw	0.0918
	G.O.F.	0.851

At 1	At2	Distance
S(1)	C(9)	1.7085(1)
S(1)	C(14)	1.7353(6)
S(2)	C(15)	1.7186(1)
S(2)	C(12)	1.7232(6)
O(3)	C(13)	1.3589(7)
O(3)	C(11)	1.4571(1)
O(4)	C(10)	1.3540(8)
O(4)	C(18)	1.4286(8)
O(5)	C(16)	1.3630(9)
O(5)	C(17)	1.4355(7)
N(6)	C(8)	1.1036(6)
C(7)	C(12)	1.3804(8)
C(7)	C(10)	1.4387(8)
C(7)	C(8)	1.4461(8)
C(9)	C(16)	1.3487(8)
C(10)	C(15)	1.3447(7)
C(11)	C(17)	1.4969(7)
C(12)	C(14)	1.4465(1)
C(13)	C(14)	1.3745(9)
C(13)	C(16)	1.4251(8)
C(10)	C(7)	1.4387(8)
C(8)	C(7)	1.4461(8)
C(12)	C(7)	1.3804(8)
C(15)	C(10)	1.3447(7)
C(14)	C(13)	1.3745(9)
O(3)	S(2)	2.9095(2)
S(2)	S(2)	4.8528(3)
S(2)	C(15)	4.4545(2)

At 1	At2	Distance
O(4)	S(2)	4.0326(2)
O(4)	O(3)	4.0374(1)
O(4)	C(14)	3.8505(1)
S(1)	S(2)	3.8709(2)
S(2)	S(1)	3.8709(2)
O(4)	O(5)	3.6621(2)
C(10)	C(13)	3.5232(1)
C(9)	C(10)	3.9874(2)
C(7)	C(13)	3.6316(2)
C(12)	C(14)	3.7293(2)
C(12)	C(13)	4.2004(2)
C(12)	C(12')	3.5491(0)

At1	At2	At3	Angle
C(9)	S(1)	C(14)	92.703(1)
C(15)	S(2)	C(12)	92.998(9)
C(13)	O(3)	C(11)	111.713(1)
C(10)	O(4)	C(18)	116.228(2)
C(16)	O(5)	C(7)	111.671(2)
C(12)	C(7)	C(10)	113.112(2)
C(12)	C(7)	C(8)	125.948(2)
C(10)	C(7)	C(8)	120.937(2)
N(6)	C(8)	C(7)	178.112(2)
C(16)	C(9)	S(1)	111.685(1)
C(15)	C(10)	O(4)	129.937(2)
C(15)	C(10)	C(7)	112.556(1)
O(4)	C(10)	C(7)	117.506(2)
O(3)	C(11)	C(17)	110.266(2)
C(7)	C(12)	C(14)	128.991(2)
C(7)	C(12)	S(2)	109.678(1)
C(14)	C(12)	S(2)	121.329(1)
O(3)	C(13)	C(14)	123.519(2)
O(5)	C(13)	C(16)	123.204(2)
C(14)	C(13)	C(16)	113.276(2)
C(13)	C(14)	C(12)	128.036(2)
C(13)	C(14)	S(1)	109.486(1)
C(12)	C(14)	S(1)	122.478(1)
C(10)	C(15)	S(2)	111.654(1)
C(9)	C(16)	O(5)	124.898(2)
C(9)	C(16)	C(13)	112.833(2)
O(5)	C(16)	C(13)	122.265(2)
O(5)	C(17)	C(11)	111.004(2)



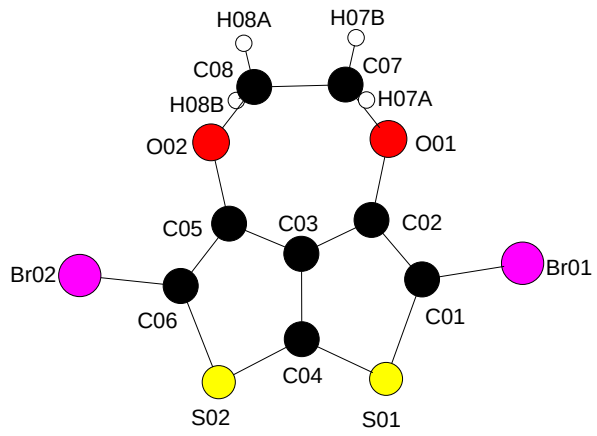
C29c

Formule brute		$C_{14}H_{14}O_6S_2$
Système cristallin		Monoclinic
Groupe d'espace		P 1 21/c 1
Paramètres de la maille	**a (Å)**	5.098(1)
	b (Å)	14.076(2)
	c (Å)	20.831(7)
	α	90
	β	92.82(2)
	γ	90
Volume (Å^3)		1493.0(6)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		1522
Nombre de paramètres affinés		201
Reliabilité	**R**	0.0851
	Rw	0.1403
	G.O.F.	1.064

At 1	At2	Distance
C(1)	C(2)	1.380(7)
C(1)	S(1)	1.716(5)
C(1)	S(2)	1.719(5)
C(2)	C(3)	1.433(7)
C(2)	C(8)	1.436(7)
C(3)	O(1)	1.345(6)
C(3)	C(4)	1.374(7)
C(4)	C(5)	1.468(7)
C(4)	S(1)	1.758(5)
C(5)	O(3)	1.201(7)
C(5)	O(4)	1.343(7)
C(6)	C(7)	1.292(12)
C(6)	O(4)	1.462(7)
C(8)	O(2)	1.354(6)
C(8)	C(9)	1.370(7)
C(9)	C(10)	1.467(8)
C(9)	S(2)	1.752(6)
C(10)	O(5)	1.193(7)
C(10)	O(6)	1.346(7)
C(11)	C(12)	1.462(10)
C(11)	O(6)	1.467(7)
C(13)	O(1)	1.448(6)
C(13)	C(14)	1.484(8)
C(14)	O(2)	1.450(7)

At1	At2	At3	Angle
C(2)	C(1)	S(1)	113.8(4)
C(2)	C(1)	S(2)	113.8(4)
S(1)	C(1)	S(2)	132.4(3)
C(1)	C(2)	C(3)	111.7(4)
C(1)	C(2)	C(8)	111.1(5)
C(3)	C(2)	C(8)	137.2(5)
O(1)	C(3)	C(4)	122.7(5)
O(1)	C(3)	C(2)	125.3(5)
C(4)	C(3)	C(2)	111.9(5)
C(3)	C(4)	C(5)	126.6(5)
C(3)	C(4)	S(1)	112.5(4)
C(5)	C(4)	S(1)	120.9(4)
O(3)	C(5)	O(4)	123.5(5)
O(3)	C(5)	C(4)	125.5(6)
O(4)	C(5)	C(4)	111.0(5)
C(7)	C(6)	O(4)	112.8(7)
O(2)	C(8)	C(9)	122.5(4)
O(2)	C(8)	C(2)	125.0(5)
C(9)	C(8)	C(2)	112.5(5)
C(8)	C(9)	C(10)	126.6(5)
C(8)	C(9)	S(2)	112.3(4)
C(10)	C(9)	S(2)	121.1(4)
O(5)	C(10)	O(6)	124.3(5)
O(5)	C(10)	C(9)	126.4(6

At1	At2	At3	Angle
O(6)	C(10)	C(9)	109.2(5)
C(12)	C(11)	O(6)	112.4(6)
O(1)	C(13)	C(14)	114.1(5)
O(2)	C(14)	C(13)	115.5(5)
C(3)	O(1)	C(13)	115.6(4)
C(8)	O(2)	C(14)	115.9(4)
C(5)	O(4)	C(6)	115.2(5)
C(10)	O(6)	C(11)	116.6(5)
C(1)	S(1)	C(4)	90.0(3)
C(1)	S(2)	C(9)	90.2(3)



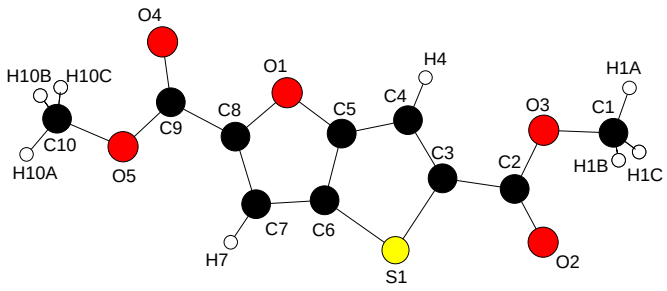
C36b

Formule brute		$C_8H_4Br_2O_2S_2$
Système cristallin		Monoclinic
Groupe d'espace		P 1 21/c 1
Paramètres de la maille	**a (Å)**	12.291(2)
	b (Å)	5.2327(3)
	c (Å)	15.961(2)
	α	90
	β	93.430(10)
	γ	90
Volume (Å^3)		1024.7(2)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		1527
Nombre de paramètres affinés		143
Reliabilité	**R**	0.0408
	Rw	0.0758
	G.O.F.	1.114

At 1	At2	Distance
C(1)	C(2)	1.348(7)
C(1)	S(1)	1.738(5)
C(1)	Br (1)	1.873(5)
C(2)	O(1)	1.352(6)
C(2)	C(3)	1.424(7)
C(3)	C(4)	1.378(6)
C(3)	C(5)	1.436(7)
C(4)	S(1)	1.715(5)
C(4)	S(2)	1.718(5)
C(5)	C(6)	1.357(7)
C(5)	O(2)	1.360(6)
C(6)	S(2)	1.721(5)
C(6)	Br(2)	1.873(5)
C(7)	O(1)	1.450(7)
C(7)	C(8)	1.489(9)
C(7)	H(7A)	0.92(5)
C(7)	H(7B)	0.95(6)
C(8)	O(2)	1.448(7)
C(8)	H(8A)	0.88(5)
C(8)	H(8B)	0.95(5)

At1	At2	At3	Angle
C(2)	C(1)	S(1)	114.2(4)
C(2)	C(1)	Br(1)	125.9(4)
S(1)	C(1)	Br(1)	119.9(3)
C(1)	C(2)	O(1)	122.8(5)
C(1)	C(2)	C(3)	111.3(4)
O(1)	C(2)	C(3)	125.9(4)
C(4)	C(3)	C(2)	112.0(4)
C(4)	C(3)	C(5)	111.3(4)
C(2)	C(3)	C(5)	136.7(4)
C(3)	C(4)	S(1)	113.2(4)
C(3)	C(4)	S(2)	113.3(4)
S(1)	C(4)	S(2)	133.6(3)
C(6)	C(5)	O(2)	123.0(5)
C(6)	C(5)	C(3)	111.3(4)
O(2)	C(5)	C(3)	125.7(4)
C(5)	C(6)	S(2)	114.1(4)
C(5)	C(6)	Br(2)	126.8(4)
S(2)	C(6)	Br(2)	119.1(3)
O(1)	C(7)	C(8)	114.0(6)
O(1)	C(7)	H(7A)	107(3)

At1	At2	At3	Angle
C(8)	C(7)	H(7A)	114(3)
O(1)	C(7)	H(7B)	104(4)
C(8)	C(7)	H(7B)	107(4)
H(7A)	C(7)	H(7B)	111(5)
O(2)	C(8)	C(7)	115.9(5)
O(2)	C(8)	H(8A)	104(3)
C(7)	C(8)	H(8A)	103(4)
O(2)	C(8)	H(8B)	107(3)
C(7)	C(8)	H(8B)	114(3)
H(8A)	C(8)	H(8B)	113(5)
C(2)	O(1)	C(7)	115.4(4)
C(5)	O(2)	C(8)	114.2(4)
C(4)	S(1)	C(1)	89.4(2)
C(4)	S(2)	C(6)	89.9(2)



C46

Formule brute		$C_{10}H_8O_5S$
Système cristallin		Orthorhombic
Groupe d'espace		P b c m
Paramètres de la maille	**a (Å)**	13.5456(8)
	b (Å)	11.5419(9)
	c (Å)	6.6921(4)
	α	90
	β	90
	γ	90
Volume (Å^3)		1046.26(12)
Z		4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		
Nombre de paramètres affinés		98
Reliabilité	**R**	0.0523
	Rw	0.1106
	G.O.F.	0.892

At 1	At2	Distance
C(1)	O(3)	1.427(6)
C(2)	O(2)	1.195(6)
C(2)	O(3)	1.327(6)
C(2)	C(3)	1.484(7)
C(3)	C(4)	1.340(7)
C(3)	S(1)	1.747(5)
C(4)	C(5)	1.392(7)
C(5)	O(1)	1.362(6)
C(5)	C(6)	1.381(6)
C(6)	C(7)	1.409(6)
C(6)	S(1)	1.736(5)
C(7)	C(8)	1.397(6)
C(8)	O(1)	1.391(5)
C(8)	C(9)	1.472(7)
C(9)	O(4)	1.207(6)
C(9)	O(5)	1.338(6)
C(10)	O(5)	1.448(6)

At1	At2	At3	Angle
O(2)	C(2)	O(3)	124.1(5)
O(2)	C(2)	C(3)	125.8(5)
O(3)	C(2)	C(3)	110.2(5)
C(4)	C(3)	C(2)	128.5(5)
C(4)	C(3)	S(1)	114.6(4)
C(2)	C(3)	S(1)	116.9(4)
C(3)	C(4)	C(5)	109.3(5)
O(1)	C(5)	C(6)	110.5(5)
O(1)	C(5)	C(4)	132.4(5)
C(6)	C(5)	C(4)	117.2(5)
C(5)	C(6)	C(7)	109.3(5)
C(5)	C(6)	S(1)	108.7(4)
C(7)	C(6)	S(1)	141.9(4)
C(8)	C(7)	C(6)	102.8(4)
O(1)	C(8)	C(7)	112.9(4)
O(1)	C(8)	C(9)	113.4(4)
C(7)	C(8)	C(9)	133.6(4)

At1	At2	At3	Angle
O(4)	C(9)	O(5)	124.9(5)
O(4)	C(9)	C(8)	124.2(5)
O(5)	C(9)	C(8)	110.9(4)
C(5)	O(1)	C(8)	104.5(4)
C(2)	O(3)	C(1)	116.3(4)
C(9)	O(5)	C(10)	115.9(4)
C(6)	S(1)	C(3)	90.2(2)