

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE LARBI TEBESSI -TEBESSA-
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA
VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE.



MÉMOIRE DE MASTER

Option: Chimie organique et matériaux organiques

THÈME:

MACROMOLÉCULES PRÉCURSEURS DE
MATÉRIAUX POUR LES APPLICATIONS DANS
L'OPTOÉLECTRONIQUE

Présenté par:

DJABALI AMIRA

Devant le jury :

Abdelkrim Gouasmia	Professeur	U. Tébessa	Président
Sabrina Bouguessa	MCA	U. Tébessa	Rapporteur
Amel Zitouni	MAA	U. Tébessa	Examineur

Soutenue le : 23 /05/2017

Note : 18,50...Mention : ...EXCELLENT

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Djabali Amira*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la matière*

N° de carte d'étudiant : *2012/40.20070/12*

Année universitaire : *2016/2017*

Domaine : *science de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique et matériaux organique*

Intitulé du mémoire : *macromolécules précurseurs de matériaux pour les applications dans l'optoélectronique*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le *10/06/2017*

Signature de l'étudiant(e) :



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicaces



*A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible*

*Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre*

*Quand il y a le souci de réaliser un dessein
Tout devient facile pour arriver à nos fins*

*Malgré les obstacles qui s'opposent
En dépit des difficultés qui s'interposent*

*Les études sont avant tout
Notre unique et seul atout*

*Ils représentent la lumière de notre existence
L'étoile brillante de notre réjouissance*

*Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal
Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal*

*Espérant des lendemains épiques
Un avenir glorieux et magique*

*Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri*

*Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Nous prions dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance
Et que nous serions enchantés
Par notre travail honoré*

Je dédie cette mémoire à...



A mes très chers parents :

Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Vos prières et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et jusqu'à ma jeunesse.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes frères : Karim, Lamine.

A mes sœurs : Rym, Nabila, Lilia.

A mes neveux : Louai, Iris, Lourisse.

A mes cousines : Ibtissem, Yousra, Nihad, Nisrine.

A tout ma famille

A mes amies intimes : Nour El Houda, Chaima, Sara.S.

A mes proches : Souad, Radia, Sara.

A toute la promotion 2016 de chimie organique.



Remerciements



"يارب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك"

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie à l'université Larbi Tébessi- Tébessa, sous la direction du Dr. Sabrina Bouguessa.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma directrice de mémoire Dr. Sabrina Bouguessa, pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail.

J'ai eu le grand plaisir de travailler sous votre direction, et ai trouvé auprès de vous le conseiller et le guide qui j'ai reçu en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance.

Votre compétence professionnelle incontestable ainsi que vos qualités humaines vous valent l'admiration et le respect de tous.

Vous êtes et vous serez pour nous l'exemple de rigueur et de droiture dans l'exercice de la profession.

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de ma haute considération, de mon sincère reconnaissance et de mon profond respect.

*Je n'oublie pas de remercier vivement **Dr. Sameh Boudiba**. Je ne le remercierai jamais assez pour son soutien, ses conseils judicieux et son aide précieuse, merci infiniment.*

Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger mon mémoire :

Monsieur le **Professeur Abdelkrim Gouasmia directeur de Laboratoire des Matériaux Organique et Hétérochimie pour son accueil.*

Vous m'avez fait l'honneur d'accepter de présider le jury de mon mémoire.

J'ai été touché par votre sympathie et votre amabilité. Je saisis cette occasion pour vous exprimer mon profond respect.

Veillez trouver dans ce travail un modeste témoignage de mon admiration et de ma gratitude pour la qualité de l'enseignement que vous nous avez dispensé durant nos années d'études chimie organique.

Mes vifs remerciements vont à Mademoiselle **Amel Zitouni, vous me faites l'honneur d'accepter avec une très grande amabilité de siéger parmi mon jury de mémoire.*

Veillez trouver ici l'expression de mon grand respect et mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous mes Enseignants qui m'ont enrichi avec leurs connaissances précieuses tout le long de mon parcours d'étude.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. A tous ceux qui m'ont soutenu, guidé, conseillé, orienté, aidé.

A toutes et à tous

Je dis

Merci

ملخص

أحد الأهداف الحالية والأكثر اهتماما هو تصنيع البوليمرات أشباه النواقل مع الخصائص الضوئية ملحوظة.

في هذا السياق اخترنا تركيب سلسلة جديدة من الجزيئات المشتقة من البوليمرات أشباه النواقل المترافقة.

بعد ان قدمنا موجز للمفاهيم الأساسية في مجال البوليمرات العضوية أشباه النواقل، ثم عرض اهداف هذا العمل المتمثلة في تصنيع نوعين من الجزيئات المشتقة : النوع الاول اريل الدهيد مترافق و الثاني ثنائي فوسفونات، حيث تم الاستناد في تركيب هذه الجزيئات على دراسة اعادة التركيب.

خلال هذا الدراسة، تم استخدام عدة أنواع من التفاعلات، من بينها اقتران سونوجاشيرا المحفز بالبالاتيوم.

و في الاخير و من أجل التأكد من بنية الجزيئات جديدة التي تم الحصول عليها، استخدمنا تقنيات التحليل الطيفية المعتادة مثل الرنين المغناطيسي النووي و الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية.

الكلمات المفتاح: المواد العضوية شبه الناقلة البوليمرات المترافقة، الأنتراسين ، الإلكترونيات الضوئية، حلقات عطرية غير المتجانسة.

Abstract

One of the most attractive current objectives is to create semiconductor polymers with remarkable optoelectronic properties.

In this context, we are interested in the synthesis of a new series of target molecules derived from conjugated semiconductor polymers.

After a brief review of the basic concepts of the field of semiconductor organic polymers, followed by the presentations of the objectives, two types of target molecules were retained: π -conjugated dialdehydes and bisphosphonate aryls. The synthesis of the precursors, as well as that of the target molecules, was based on a retrosynthetic study.

During this synthesis, several types of reactions were used, among which the palladium-catalyzed Sonogashira coupling.

In order to confirm the structure of new molecules obtained, we used the usual analysis techniques such as UV-Visible, Infrared and ^1H NMR.

Key words: organic semiconductor materials, conjugated polymers, anthracene, aromatic heterocycle, optoelectronics.

Résumé

L'un des objectifs actuels les plus attractifs est de créer des polymères semi-conducteurs présentant des propriétés optoélectroniques remarquables.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés de la synthèse d'une nouvelle série de molécules cibles dérivées des polymères semi-conducteurs conjugués.

Après un bref rappel bibliographique sur les notions de base du domaine des polymères organiques semi-conducteurs, suivi des présentations des objectifs, deux types de molécules cibles ont été retenues : les dialdéhydes à système π -conjugués et des aryles bisphosphonates. La synthèse des précurseurs, ainsi que celle des molécules cibles a été basée sur une étude rétrosynthétique.

Au cours de ces synthèses, nous avons utilisé plusieurs types de réactions parmi les quelles le couplage de Sonogashira catalysé au palladium.

Afin de confirmer la structure de nouvelles molécules obtenues, nous avons utilisé les techniques d'analyses usuelles comme UV-Visible, Infra rouge et l'RMN ^1H .

Mots clés : matériaux organiques semi-conducteurs, polymères conjugués, anthracène, hétérocycle aromatique, optoélectronique.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1-INTRODUCTION	4
I.2-SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	4
I.3-HISTORIQUE DES POLYMÈRES CONJUGUES	6
I.4-DÉFINITION DES POLYMÈRES	9
I.5-LA STRUCTURE CHIMIQUE DES POLYMÈRES CONJUGUÉS	9
I.6- LES POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS CONJUGUÉS	11
I.6.1-Définition	11
I.6.2-Système conjuguées	11
I.6.3-Structure électronique	15
I.7-DOPAGE DES POLYMÈRES CONDUCTEURS	16
I.7.1-Méthodes de dopage	19
I.7.2-Les porteurs des charges	21
I.8-LES MÉCANISME DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	24
I.9-TRANSPORT DE CHARGES	28
I.9.1-Le transport intramoléculaire (ou intra-chaîne)	28
I.9.2- Le transport intermoléculaire (ou inter-chaîne)	29
I.10-MODULATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	30
I.10.1-Conception rationnelle de polymères conjugués : ajout de chaines alkyle	30

I.10.2- Conception rationnelle de polymères conjugués : forme quinoïde	31
I.10.3- Conception rationnelle de polymères conjugués : ajout de groupements modifiant la densité électronique du squelette conjugué	32
I.10.4- Conception rationnelle de polymères conjugués : copolymères et construction « accepteur-donneur »	33
I.11-APPLICATION DES MATÉRIAUX POLYMÈRES	34
I.11.1-Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)	34
I.11.2-Batteries organiques	35
I.11.3-Les cellules photovoltaïques organiques	36
I.11.4-Transistors à effet de champs organiques (OFET)	36
I.12-ORIENTATION DE RECHERCHES ACTUELLES	38
I.13-PRESENTATION DES OBJECTIFS	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES MOLÉCULES CIBLES	
II.1-INTRODUCTION	44
II.2-LES DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE DES POLYMÈRES	45
II.2.1- Voie synthétique de la métathèse d'alcyne catalysée par Mo(CO) ₆	45
II.2.2- Oléfination de Horner - Wadsworth –Emmons	47
II.2.3- Polycondensation de Knoevenagel	48
II.2.4- Polycondensation de Sonogashira catalysée par palladium	49
II.3-CHOIX DE LA STRATÉGIE DE SYNTHÈSE	50
II.4- SYNTHÈSE DES MOLÉCULES CIBLES	53
II.4.1- Synthèse des dialdéhydes de type I	53
Dialdéhyde de type A ₁	53

A. Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène a₄	54
a) Synthèse de 2,5-dibromohydroquinone a ₁	54
b) Synthèse de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène a ₂	55
c) Synthèse de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène a ₃	56
d) Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène a ₄	58
Synthèse de 2,5-dinonyloxy-1,4-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] benzène A ₁	59
Dialdéhyde de type A ₂	61
B. Synthèse de 9.10-diéthynyl anthracène a₆	62
a) Synthèse de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène a ₅	62
b) Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène a ₆	63
Synthèse de 9.10-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] anthracène A ₂	63
Dialdéhyde de type B	65
Synthèse de 2,5-bis[(4-formyl-2,5-dinonyloxy)phényléthynyl]-3,4-dinitrothiophène B	65
Dialdéhyde de type C	66
Synthèse de 5-[(4-formyl-2,5-dinonyloxy) phényléthynyl]-3-pyridine carboxaldéhyde C	67
II.4.1- Synthèse des bisphosphonates de type II	68
Bisphosphonate de type D	68
a) Synthèse des 2,5-dinonyloxybenzène d ₁	68
b) Synthèse de 1,4-bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène d ₂	69
c) Synthèse de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) D	71
Bisphosphonate de type E	72

a) Synthèse des 9,10-bis(diéthylphosphorylméthyl) anthracène E	72
II.5- CARACTÉRISTIQUE SPECTRALES	74
II.5.1-Etude par spectroscopie UV-visible	74
II.5.2- Etude par spectroscopie IR	78
II.5.3-Etude par spectroscopie RMN ¹ H	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86
CONCLUSION	87
PARTIE EXPÉRIMENTALE	89

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Désignation	Abréviation	Désignation
PTCDA	Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxy Lique dianhydride	sp²	Type d'hybridation d'atomes
Me-PTCDI	<i>N,N'</i> -Diméthyl-3,4,9,10-Perylentétracarboxylic diimide	p_z	Orbitales moléculaire
C₆₀	Fullerène	HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée
PF	Polyfluorène	LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée
PFDTBT	Poly[2,7-(9,9-bis-(2-octyl)-fluorene)]-alt- [5,5-(4,7-di-20-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)]	Liaison σ	Liaison simple
PPV	Poly(phénylène-vinylène)	Liaison π	Liaison double
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène	S	Siemens
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl octyloxy)]-1,4-phénylène vinylène	cm	Centimètre
PDTGTPD	Poly[dithièno[3,2-b:2',3'-d]germole [thièno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione	eV	Électronvolt
PCDTBT	Poly[N- 9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole]	OPV	Cellule photovoltaïque organique
PTB7	Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl	OFET_s	Transistor organique à effet de champ
μ	La mobilité de charge	OLED	Diode électroluminescentes organique
BV	Bande de valence	E_g	Énergie de gap
BC	Bande de conduction	AE	Affinité électronique
PI	Potentiel d'ionisation	π^*	Orbitale anti-liante
G	Grille	HWE	Honer-wadsworth-emmons
D	Drain	E	Champ électrique
S	Source	V	Vitesse

R/OR	Chaines latérales alkyles ou alkyloxy	CDCl₃	Chloroform-deuteré
RMN	Résonances magnétique nucléaire	DMSO	Le diméthylsulfoxyde
UV	Ultra-violet	I₂	Iode
IR	Infrarouge	Pd⁰	Palladium zéro
PAEs	Poly(arylène-éthynylène)	MHz	Méga-hertz
THF	Le tétrahydrofurane	NaBr	Bromure de sodium
CCM	Chromatographie sur couche mince	Ppm	Partie par million
CuI	Iodure de cuivre	KOH	Hydroxyde de potassium
tBuOK	Tertbutylate de potassium	Pd(PPh₃)₄	Tétrakis (triphenylphosphine) palladium
FC	Formule chimique	PAV	Polyarylène-vinylène
PPE	Poly(phénylène-éthynylène)	ITO	Oxyde d'indium-étain
PdCl₂(PPh₃)₂	Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride	P(OEt)₃	Triéthylphosphite

LISTE DES FIGURES

N°	Figure	Page
01	L'alternance des liaisons simples permet le transport de charges à travers la molécule.	11
02	Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.	12
03	Représentation du carbone hydride sp^3	12
04	Représentation du carbone hybride sp^2	13
05	Le recouvrement de deux orbitales sp^2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* .	14
06	Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.	15
07	Conductivité de divers polymères conducteurs (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.	18
08	Processus du dopage chimique réversible.	19
09	Dopages p et n électrochimique d'un polymère.	20
10	Dopage p du polythiophène.	22
11	Dopage du polyacétylène.	23
12	Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un Semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (E_g) pour chacun d'eux	24
13	Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron).	26
14	a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin.	26
15	Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques	27

16	Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques.	28
17	Schéma des mécanismes de transfert intra/interchaîne suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du poly (phénylène)	29
18	Illustration de l'effet accepteur-donneur sur la largeur de bande interdite et les niveaux HOMO/LUMO.	33
19	Cellule typique de l'OLED.	35
20	Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.	36
21	Structure d'un transistor organique en films minces de type grille en bas et source/drain au-dessus.	38
22	Spectre UV-Visible des composés a, c, C.	74
23	Spectre UV-Visible des compose c, b, B.	76
24	Spectre UV-Visible des composés a, a ₄ , A ₁	77
25	Spectres infrarouge des composés a ₁ , a ₂ , d ₂ .	78
26	Spectre RMN de proton de nouvelle molécule cible de type bisphosphonate D .	85

LISTE DES SCHÉMAS

N°	Schéma	page
01	Exemples de petites molécules conjuguées.	5
02	Exemples de polymères conjugués (à droite les dérivés).	6
03	Dopage du polyacétylène par I ₂ .	7
04	Polymères conjugués de première génération les plus importants: a) polyacétylène, b) polypyrrole, c) polyaniline, d) polythiophène	7
05	Polymères conjugués de deuxième génération les plus importants : a) les poly(alkylthiophène)s, b) les poly(alkyl-p-phénylène vinylène)s.	8
06	Exemples importants de polymères conjugués de troisième génération performants en dispositifs optoélectroniques. a) PDTGTPD b) PCDTBT c) PTB7.	8
07	Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vénylène).	11
08	Exemples de dérivés du polythiophène	30
09	Importance des formes aromatiques et quinoïdes de trois polythiophènes et l'énergie de résonance des cycles aromatiques qui y est associée	31
10	Exemples de groupements fréquemment utilisés pour la modulation des niveaux électroniques.	32
11	Exemple de polymères de type (PAE-PAV).	39
12	Présentation générale des polymères organiques π -conjugués.	44
13	Approche rétrosynthèse des PAE-PAVs .	45
14	Synthèse polymères hybrides PAE-PAV par la métathèse d'alcyne.	46
15	Exemple de synthèse de PPE-PAVs par l'oléfination de HWE.	48
16	Synthèse des systèmes contenant du CN par la réaction de polycondensation Knoevenagel.	49
17	Polymères hybrides (PPE-PPV) synthétisés par polycondensation de Sonogashira.	50
18	Rétrosynthèse du polymère.	51
19	Les molécules de type I.	52
20	Les molécules de type II.	52
21	Rétrosynthèse de dialdéhyde A₁	53
22	Rétro-synthèse du composé a₄ .	54
23	Synthèse de 2,5-dibromohydroquinone a₁ .	54
24	Mécanisme réactionnel de 2,5-dibromohydroquinone a₁ .	55
25	Synthèse de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène a₂ .	55

26	Mécanisme réactionnel de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène a₂ .	56
27	Synthèse de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène a₃ .	56
28	Cycle catalytique de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène a₃ .	57
29	Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène a₄ .	58
30	Mécanisme réactionnel de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène a₄ .	58
31	Synthèse de molécule cible de type A₁ .	59
32	Cycle catalytique de dialdéhyde de type A₁ .	60
33	Rétrosynthèse de dialdéhyde A₂ .	61
34	Rétrosynthèse du composé a₆ .	62
35	Synthèse de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl) anthracène a₅ .	62
36	Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène a₆ .	63
37	Synthèse de molécule cible de type A₂ .	64
38	Rétrosynthèse de dialdéhyde B .	65
39	Synthèse de molécule cible de type B .	66
40	Rétrosynthèse de molécule cible de type C .	67
41	Synthèse de molécule cible de type C .	67
42	Rétrosynthèse de bisphosphonates de type D .	68
43	Synthèse de 2,5-dinonyloxybenzène d₁ .	69
44	Mécanisme réactionnel 2,5-dinonyloxybenzène d₁ .	69
45	Synthèse de 1,4-bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène d₂ .	70
46	Mécanisme réactionnel de 1,4-bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène d₂ .	70
47	Synthèse de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) D .	71
48	Mécanisme réactionnel de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) D .	71
49	Rétrosynthèse de bisphosphonates E	72
50	Synthèse de 9,10-bis(diéthylphosphorylméthyl) anthracène E	73

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	page
01	Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués.	10
02	Les résultats obtenus au cours de l'alkylation de a ₁ .	55
03	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de a ₂ .	56
04	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de a ₃ .	57
05	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de a ₄ .	59
06	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de A ₁ .	59
07	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de a ₅ .	63
08	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de a ₆ .	63
09	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de B .	66
10	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de C .	68
11	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de d ₁ .	69
12	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de d ₂ .	70
13	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de D .	72
14	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de E .	73
15	Les résultats des analyses spectroscopiques par IR .	79
16	Les résultats des analyses spectroscopiques par RMN 1 H .	81

Introduction

Générale



Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, les colles. Ils ont également investis des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques et se sont positionnés en sérieux concurrents des métaux et semi-conducteurs une fois modifiés.

La recherche sur les polymères organiques conducteurs s'est beaucoup développée depuis les travaux de Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa ^[1] concernant la mise en oeuvre du polyacétylène dopé par l'iode, travaux pour lesquels ces trois chercheurs ont reçu le prix Nobel en 2000 ^[2]. Après être demeuré pendant près de dix ans un domaine de recherche très confidentiel, l'électronique organique connaît, actuellement une formidable montée en puissance.

Suite à cette découverte, de nombreuses entreprises et de nombreux centres de recherche fournissent un effort important dans le domaine de l'électronique base de matériaux composites de polymères pour améliorer les propriétés semi-conductrices, conductrices et électroluminescentes des matériaux organiques en général et des polymères en particulier.

Les polymères organiques conjugués sont des macromolécules particulières, se comportant généralement d'un point de vue conduction électrique, comme des semi-conducteurs, voire comme des métaux en particulier lorsqu'ils sont dopés.

Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit comporter alternativement des liaisons simples et des liaisons doubles entre ses atomes de carbone. Il doit aussi être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité ^[3].



Dernièrement, les structures développées se regroupent essentiellement autour de systèmes polyaromatiques comme des polymères construits à partir de cycles benzènes ou des hétérocycles ^[4] pour construire des composants optoélectroniques à faible coût sur des supports souples comme des films polymères.

Les nombreuses applications concernent les systèmes d'affichage avec les diodes électroluminescentes, la microélectronique avec les transistors à effet de champ et la conversion de l'énergie solaire avec les cellules photovoltaïques.

Dans nos recherches, nous nous sommes intéressés plus spécialement à la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules précurseurs des polymères conjugués de type (**PPE - PAV**), (**PAE- PPV**) contenant de l'antracène d'une part et des hétérocycles aromatiques de type pyridine et thiophène d'autre part.

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les polymères organiques conducteurs, nous avons traité la définition des polymères et des semi-conducteurs, la théorie de conduction, la notion de dopage et les applications de ces polymères. Ce chapitre se termine par un bref aperçu concernant l'orientation des recherches actuelles et présentation des objectifs de ce travail.
- Le 2ème chapitre est entièrement consacré à la synthèse des différents précurseurs et des nouvelles molécules cibles, ainsi que leurs caractérisations.
- Enfin le travail se termine par une conclusion générale.
- Les protocoles opératoires employés dans la synthèse des molécules cibles sont présentés dans la partie expérimentale.



- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. CHEM, Commun.*, **1977**, 16, 578.
- [2] L. Lamiri, *Mémoire de magister de l'université Ferhat Abbas-Sétif*, **2011**.
- [3] A. Bahloul, *Thèse de Doctorat en science de l'université Ferhat Abbas-Sétif*, **2011**.
- [4] C. Mallet, *Thèse de Doctorat de l'université d'Angers*, **2010**.

Chapitre I

*Etude bibliographique
et présentation des
objectifs*



I.1-INTRODUCTION

Les polymères conjugués font partie de l'une des familles de polymères fonctionnels les plus prometteuses. Ils possèdent une structure moléculaire constituée d'une alternance de liaisons insaturées. Cette architecture particulière confère une structure électronique qui permet la délocalisation des électrons au sein du squelette conjugué sur une grande distance. La mobilité des électrons dans ce type de polymères leur donnent des propriétés optoélectroniques de semi-conducteurs. Par conséquent, les polymères conjugués allient les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés électroniques des semi-conducteurs.

I.2-SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

Les semi-conducteurs inorganiques comme le germanium ou le silicium, sont caractérisés par de fortes liaisons entre atomes et une structure cristalline. Ceci entraîne une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces intermoléculaires de type Van der Waals sont beaucoup plus faibles et leur confèrent des propriétés d'élasticité intéressantes. Ceci implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques ^[1].

On distingue deux catégories de matériaux semi-conducteurs organiques : les polymères et les petites molécules (oligomères).

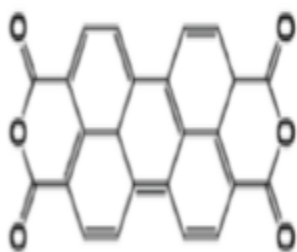
Bien que la structure chimique de polymères et des petites molécules soit sensiblement différente, un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (les monomères), par contre les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Les propriétés expliquent les caractéristiques des composants organiques sont similaires pour les deux familles.



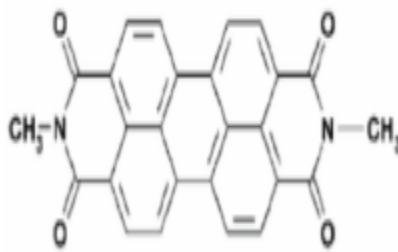
Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches, on peut différencier entre les petites molécules et les polymères par la technique de dépôt.

Dans les deux cas, les matériaux organiques ont un avantage majeur : ils offrent, du moins en théorie, la possibilité de contrôler à volonté leurs propriétés optoélectroniques par la modification de leur structure chimique.

Par exemple, l'ajout de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère, et donc ses propriétés (largeur de bande interdite, affinité électronique, etc.). Des groupes latéraux volumineux permettent de réduire les interactions entre les différentes chaînes, donc d'améliorer le rendement de photoluminescence ^[2].



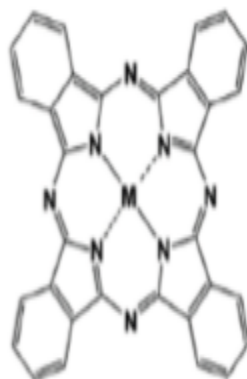
PTCDA



Me-PTCDI



C₆₀



Phthalocyanine de métal



Pentacène

Schéma1: Exemples de petites molécules conjuguées.

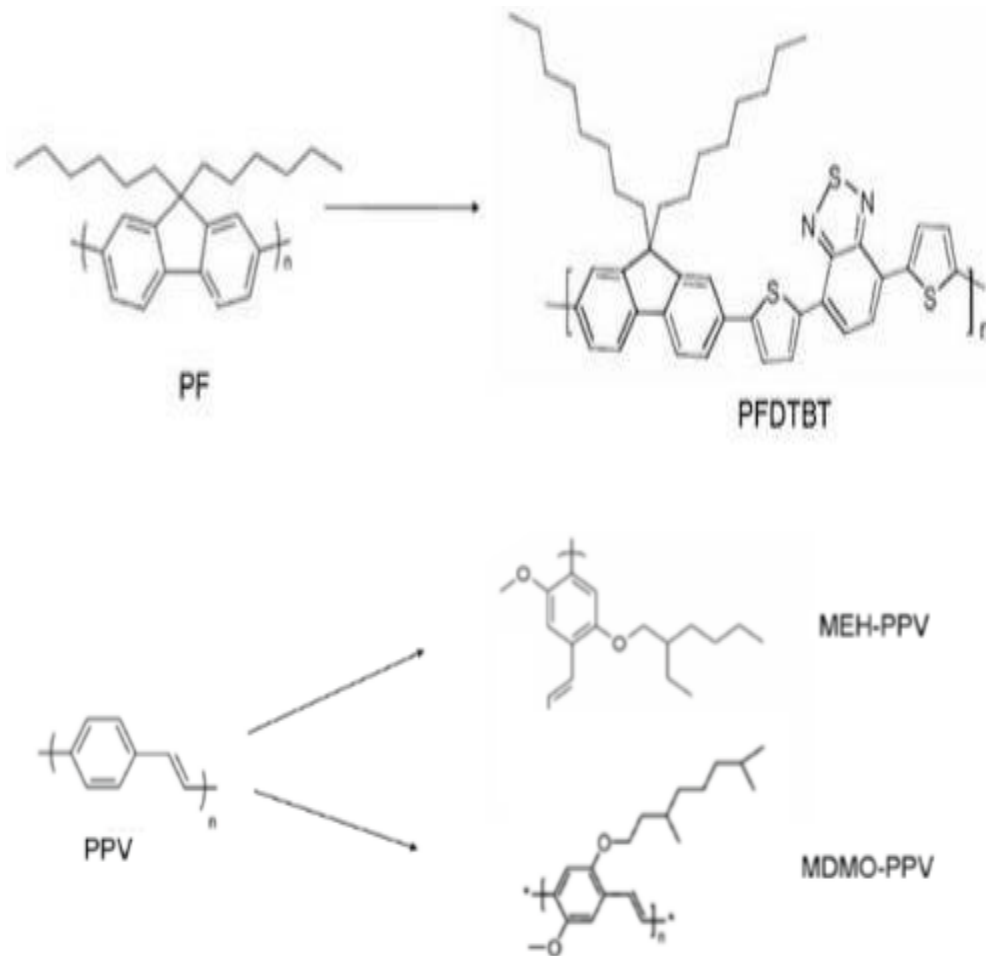


Schéma 2: Exemples de polymères conjugués (à droite les dérivés).

I.3-HISTORIQUE DES POLYMERES CONJUGUES

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle, il est possible de retracer le premier exemple d'un polymère conjugué en 1862, Henry Letheby avait synthétisé sans le savoir la polyaniline à partir de l'aniline [3].

Nonobstant les travaux de Letheby, l'étude des polymères conjugué a vraiment pris naissance au cours du vingtième siècle, plus particulièrement dans les années 1960 et ce, suite à la découverte de la conductivité électrique du polypyrrole par Weiss et coll [4]. Les travaux de Weiss ont été suivis par ceux de De Surville, en 1968, sur la polyaniline. Ces recherches ont établi que la polyaniline avait des propriétés électroniques similaires aux semi-conducteurs [5].



En 1977, Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger ^[6,7] ont montré que le dopage de le polyacétylène par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, cette découverte valut à leurs auteurs, en 2000, l'attribution du prix Nobel de chimie car elle marque la naissance d'une nouvelle classe de polymères : les polymères organiques conducteurs.

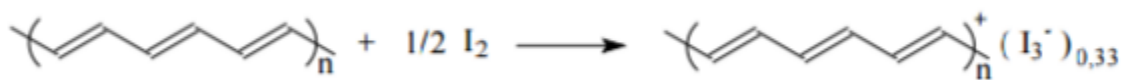


Schéma 3: Dopage du polyacétylène par I₂.

En 1979 Diaz et al ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole une grande conductivité (100 s.cm⁻¹). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique dans l'acétonitrile ^[8]. De même, des films polythiophène (PTH) et de polyfurane (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère ^[9].

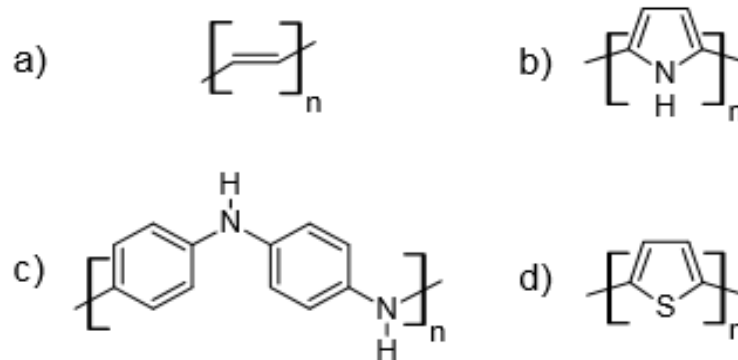


Schéma 4: Polymères conjugués de première génération les plus importants :

a) polyacétylène, b) polypyrrole, c) polyaniline, d) polythiophène.

Pendant les années 1980 et 1990, une multitude de travaux ont permis la création d'une deuxième génération de polymères conjugués comme les poly(alkylthiophène)s et les poly(alkyl-p-phénylène vinylène)s^[10].

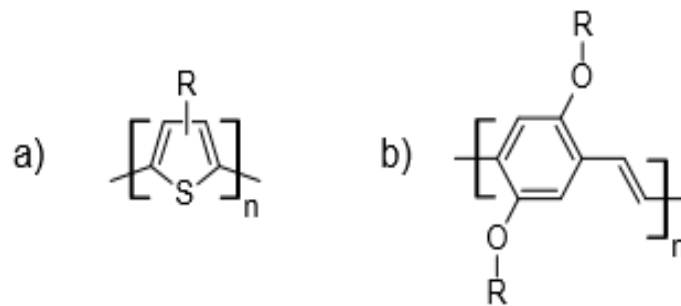


Schéma 5: Polymères conjugués de deuxième génération les plus importants :

a) les poly(alkylthiophène)s, b) les poly(alkyl-p-phénylène vinylène)s.

À partir de ces polymères, il est possible de créer des films minces uniformes pour la fabrication de dispositifs électroniques. Parmi les travaux qui ont démontré l'importance de cette nouvelle génération de polymères, on retrouve : le premier transistor à effet de champ en 1986^[11], la première diode électroluminescente polymère en 1990^[12] et la première cellule solaire organique polymère en 1995^[13].

Au cours de ces dernières décennies, les efforts de recherche ont porté sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon de contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration des dispositifs électroniques conduit à la création de la troisième génération des polymères^[14,15].

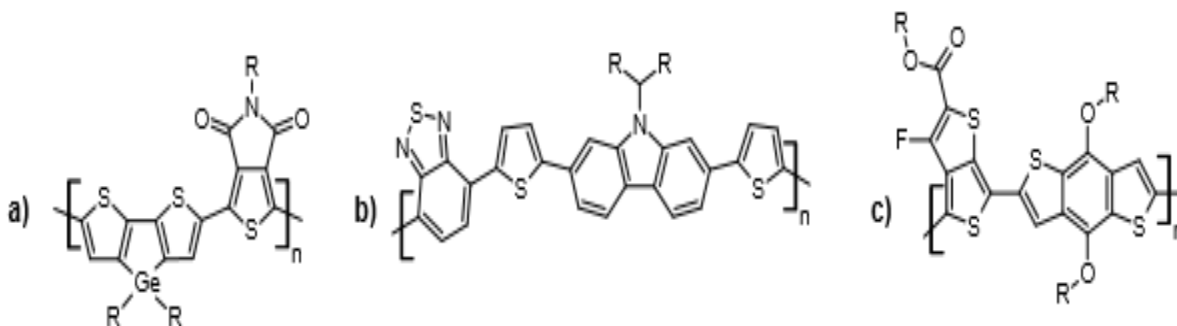


Schéma 6 : Exemples importants de polymères conjugués de troisième génération performants en dispositifs optoélectroniques. a) PDTGTPD b) PCDTBT c) PTB7



I.4-DEFINITION DES POLYMERES

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives, qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs), tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». La combinaison la plus simple de monomères amène à une grande variété de macromolécules. Il existe plusieurs types de polymérisation, influençant le nombre d'unités, d'où les propriétés physiques et chimiques du polymère final. On distingue deux grandes familles de polymères :

- Des monomères éthyléniques (le squelette final étant uniquement carboné).
- Des hétéroatomes qui peuvent servir de jonctions des monomères.

Mais il existe également une autre façon de classer les polymères :

- Homopolymère: sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité -A-A-A-A-A-
- Les copolymères : sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.
 - ✓ Copolymère linéaire alterné : -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
 - ✓ Copolymère linéaire statistique : -A-A-A-B-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-B-
 - ✓ Copolymère linéaire séquencé : -A-A-A-B-B-B-B -A-A-A-B-B-B-B -A-A-A-

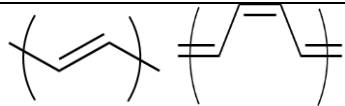
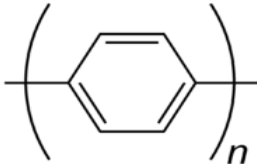
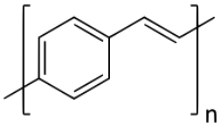
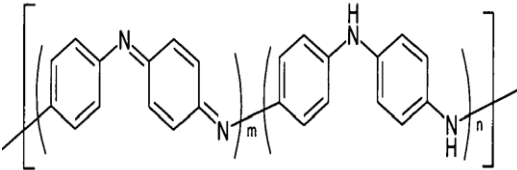
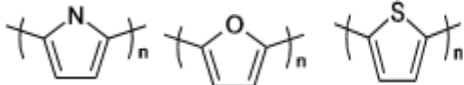
I.5-LA STRUCTURE CHIMIQUE DES POLYMERES CONJUGUÉS

Les polymères conjugués non substitués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- ❖ systèmes polyéniques, comme le polyacétylène.
- ❖ systèmes aromatiques, comme le poly(p-phénylène).
- ❖ systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène).
- ❖ systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.
- ❖ systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane.



Tableau 1: Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués.

Familles des polymères conjugués	
Systèmes	Exemples
Polyèniques	 Trans-polyacétylène cis-polyacétylène
Aromatiques	 Poly(<i>p</i> -phénylène) (PPP)
mixtes aromatiques-vinyléniques	 Poly(<i>p</i> -phénylène-vinylène)
hétéroatomes dans la chaîne principale	 Polyaniline
hétérocycliques aromatiques	 Poly(pyrrole) Poly(furane) Poly(thiophène)



I.6-LES POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS CONJUGUÉS

I.6.1-Définition

Les polymères semi-conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

I.6.2-Système conjugués

Les polymères semi-conducteurs sont des polymères conjugués. Ils se caractérisent par une alternance de simple et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Comme il sera détaillé par la suite.

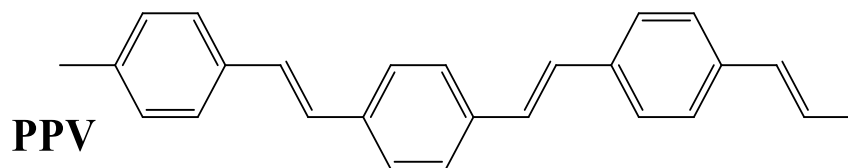


Schéma 7: Exemple de polymère conducteur, le PPV (poly-phényl vénylène).

Lorsqu'une molécule comporte une alternance de liaisons simples et doubles, les électrons engagés dans des liaisons π sont fortement délocalisés. Les liaisons π sont alors conjuguées. Les barrières énergétiques entre sites sont diminuées et les électrons π peuvent se déplacer d'un site à l'autre : ceci explique les propriétés semi conductrices des matériaux conjugués^[16].

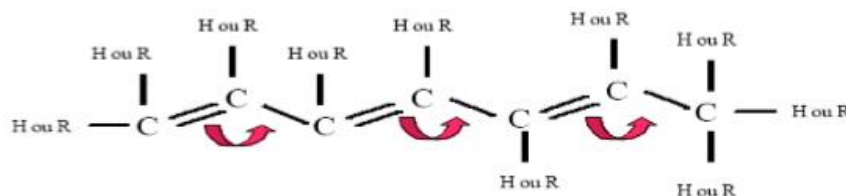


Figure 1: L'alternance des liaisons simples permet le transport de charges à travers la molécule.



Pour comprendre la notion de conjugaison, il est intéressant de raisonner à partir de l'atome de carbone et de la liaison carbone – carbone. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone est ($2s^2 2p^2$) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, est très instable (Figure 2). Ainsi à l'état excité, un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$ (Figure 2)^[17].

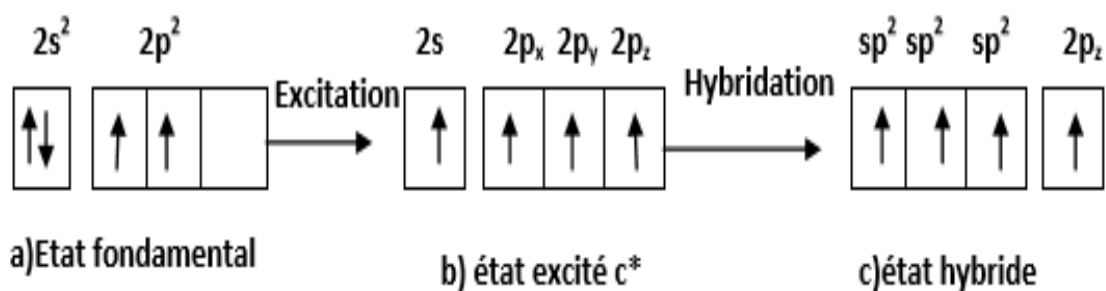


Figure 2: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques $2s$ avec les orbitales atomiques $2p$ (hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides. Quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 4 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^3 . Les extrémités des 4 liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone formant chacune un angle de $109,5^\circ$.

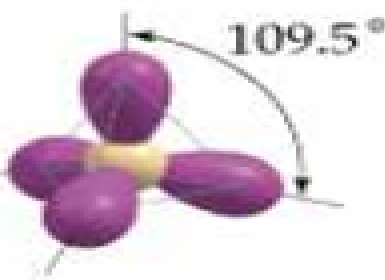


Figure 3: Représentation du carbone hydride sp^3 .



Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 3 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales sont coplanaires et sont, chacune, séparées par un angle de 120° .

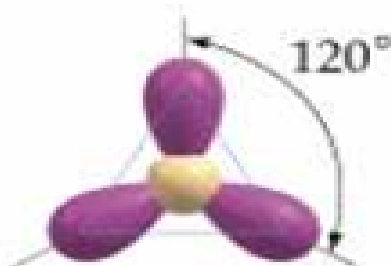


Figure 4: Représentation du carbone hybride sp^2

Le quatrième électron ne participe pas aux 3 liaisons précédentes, se trouve alors dans une orbitale p_z qui est perpendiculaire au plan des liaisons sp^2 . Ainsi, lorsque deux atomes de carbone hybrides sp^2 sont liés par une liaison σ , les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette du plan saturé de la molécule.

Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction. L'orbitale $2p_z$, perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forment la liaison π . La double liaison est donc constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne. Ce système continuant d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques ^[18].

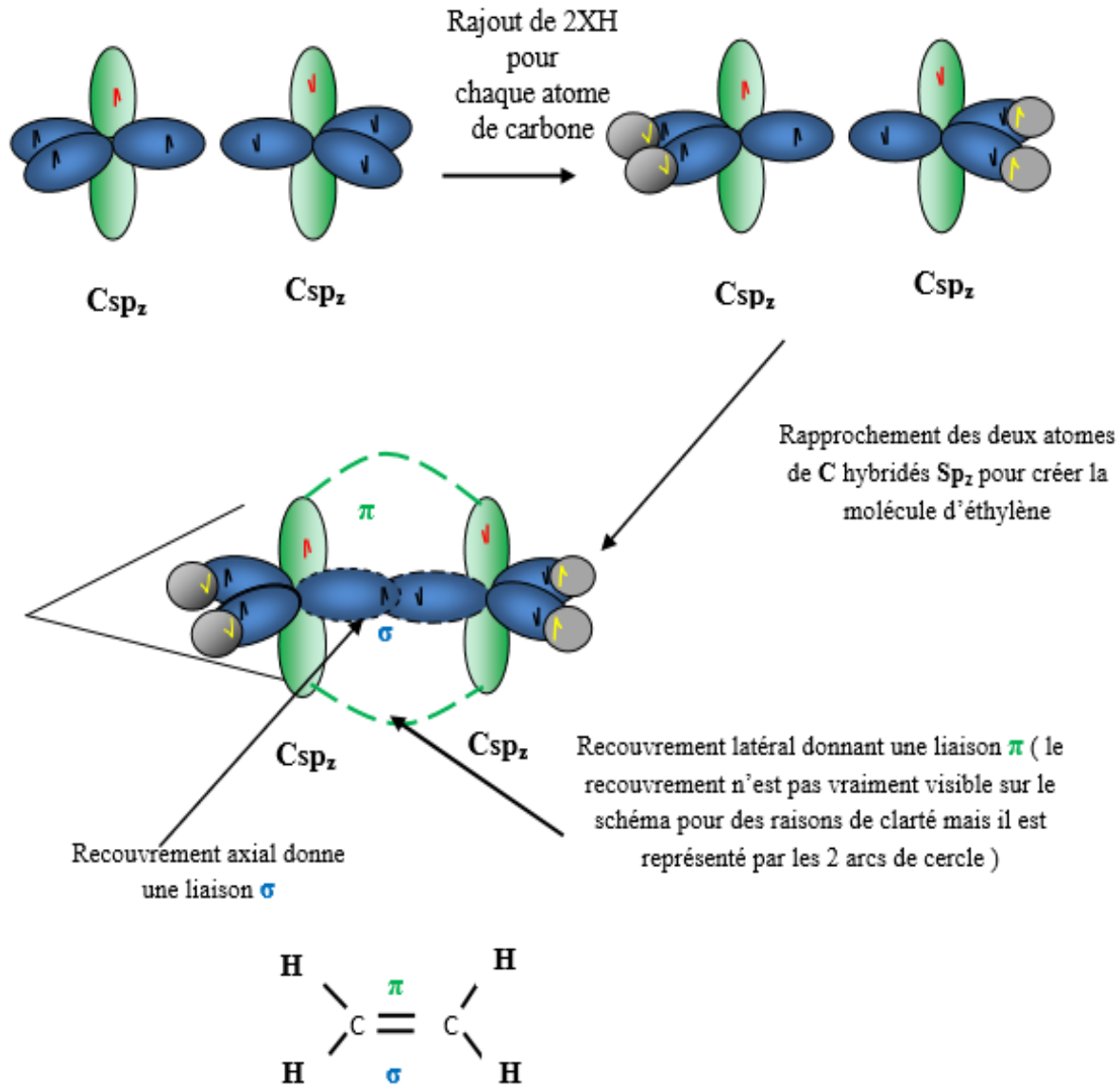


Figure 5: Le recouvrement de deux orbitales sp^2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* .



I.6.3-Structure électronique

La structure électronique des polymères-conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la figure 6. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitélaire.

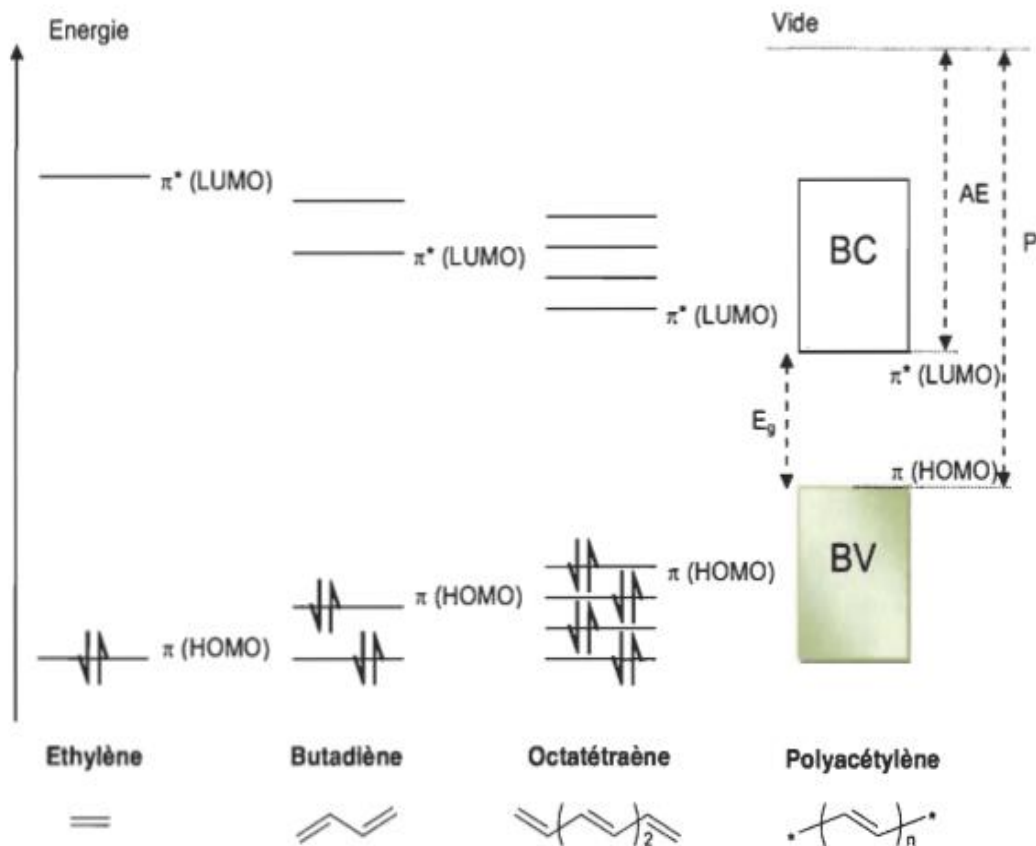


Figure 6: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués.



Quand le nombre de motifs est élevé, le niveau liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques: la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC) ^[19]. La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou « gap ». Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO) ^[18].

Cette structure de bande est à l'origine des propriétés particulières des polymères conjugués. Leur comportement peut être comparé dans une certaine mesure à celui des semi-conducteurs inorganiques. Le gap énergétique dont nous venons de parler est compris typiquement entre 1 et 4 eV ^[20]. Il est donc possible comme dans les semi-conducteurs de fournir une énergie suffisante à un électron de la HOMO pour le faire passer dans la LUMO. Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les électrons excités vers la LUMO ne sont pas des électrons libres comme les électrons de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. L'évolution d'un polymère conjugué à l'injection de charges est différente de celle des semi-conducteurs inorganiques ^[21].

Avant d'introduire la théorie admise pour expliquer le mécanisme de conductivité électrique, nous allons nous intéresser d'abord à la notion de dopage.

I.7-DOPAGE DES POLYMERES CONDUCTEUR

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-6} S/cm à 1 S/cm. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Ce processus est appelé « dopage » par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques ^[22].



Le dopage des semi-conducteurs inorganiques consiste à l'introduction d'impuretés donneuses (dopage n) ou accepteuses (dopage p) dans les matériaux par substitution des atomes d'origine.

Ce qui se traduit par l'adjonction d'un électron dans la BC (dopage n) ou d'un trou dans la BV (dopage p), car le réseau cristallin est très rigide ^[23].

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les impuretés dopantes, appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques. L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant. Outre l'augmentation de la conductivité, le dopage peut avoir un rôle important dans la mise en solution du polymère et dans l'organisation structurale de celui-ci.

Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible. Ceci peut conduire à un dé-dopage (non-dopée) du matériau et avoir des effets sur la stabilité dans le temps de la conductivité.

Les conductivités des principaux polymères conjugués à l'état neutre et à différents taux de dopage sont données dans la (figure 7) et comparées à celles des matériaux références ^[24].

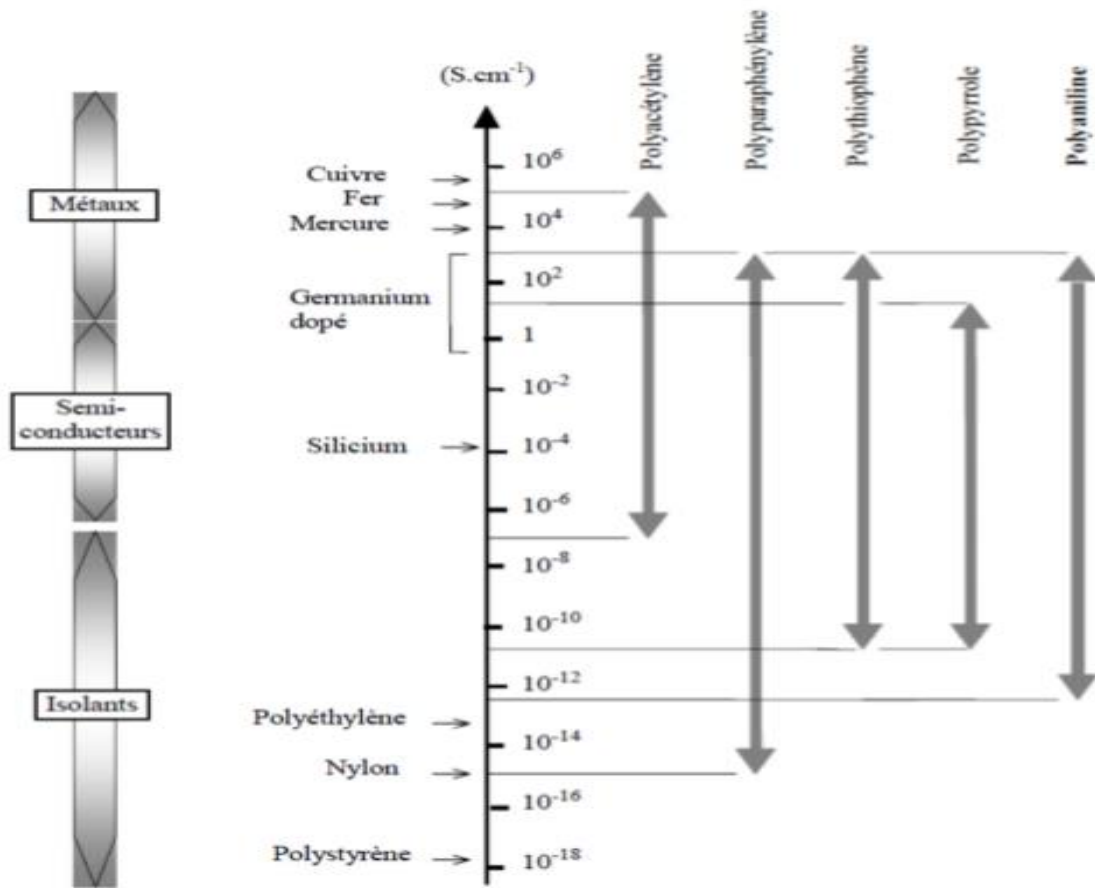


Figure 7: conductivité de divers polymères conducteurs (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.

Il existe deux types de dopage :

a. Dopage de type p

Ce type de dopage constitue une oxydation du polymère. L'application d'une charge sur la chaîne conjuguée ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande de conduction^[25]. Aussi, dans ce cas, les éléments dopants sont les halogènes, F, Cl, Br et I ou des sels de métaux de transition (FeCl₃).



b. Dopage de type n

Le dopage de type n correspond au polymère réduit, ce type de dopage a lieu lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les métaux alcalins, les composés organo-alcalins. Il s'agit de contre-ions du type Li^+ , Na^+ , K^+ .

Notons que les polymères dopés p sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type n.

I.7.1-Méthodes de dopage

a. Dopage par voie chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre (Figure 8). Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée). Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible [26].

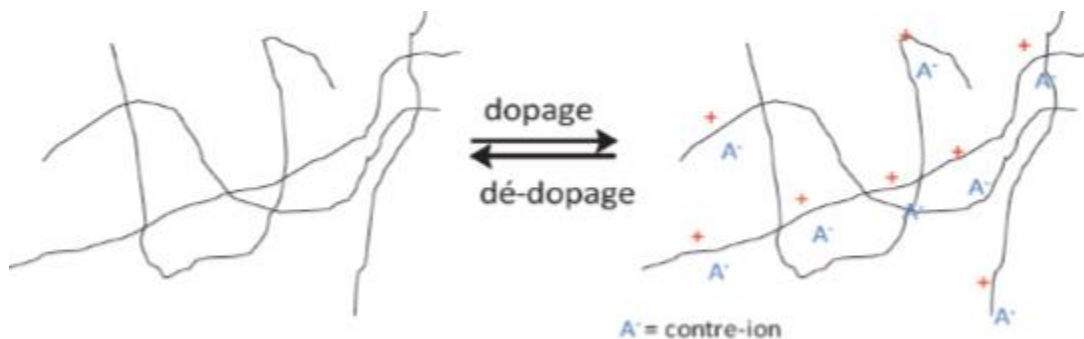


Figure 8: Processus du dopage chimique réversible.



Le dopage chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de dopage introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité.

Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur.

b. Dopage électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par différence de potentiel.

Le dopage électrochimique est visible en voltamétrie cyclique sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction. Il provient de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère, qui crée la conductivité du matériau. On distingue trois régions: une zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n (figure 9).

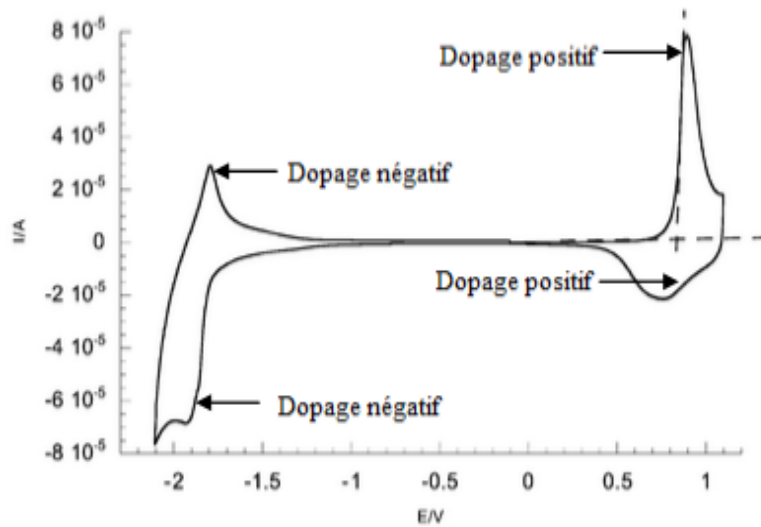


Figure 9: Dopages p et n électrochimique d'un polymère.

- ✓ Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant-métal.

I.7.2-Les porteurs des charges

a) Les polarons / les bipolarons

Le Polaron est le défaut créé par l'injection d'une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère qui passe de la forme aromatique à la forme quinonique. Il est localisé sur un nombre fini d'unité de répétition. Le polaron présente une relation charge spin (ion-radical). Il est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin, le spin de l'électron correspond à la rotation de l'électron sur lui-même, ce qui engendre également un moment magnétique. Le déplacement (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la macromolécule (contribution intrachaîne) ou de chaîne à chaîne (contribution interchaîne) contribue au transport électronique dans le matériau.



On enlève un électron supplémentaire au polaron existant. Une nouvelle espèce peut se créer. Le bipolaron, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne.

Il porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul. Un exemple de dopage p du polythiophène est représenté dans la (figure 10).

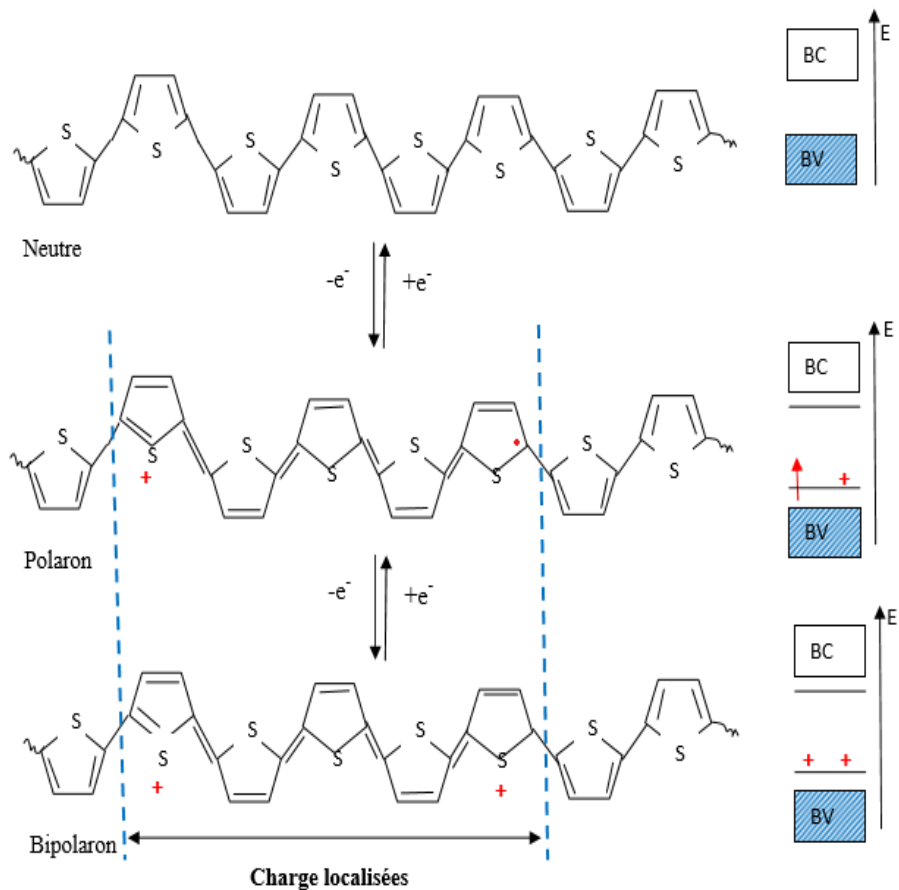


Figure 10: Dopage p du polythiophène.

b. Les soliton

Le soliton chargé apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (figure 11).



Il se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons. Les solitons présentent une relation spin-charge différente de celle des polarons.

Le soliton chargé possède une charge ($\pm e$) avec un spin nul alors qu'un soliton neutre ($q=0$) possède un spin. Les solitons assurant le transport électronique peuvent former à fort taux de dopage une bande de solitons.

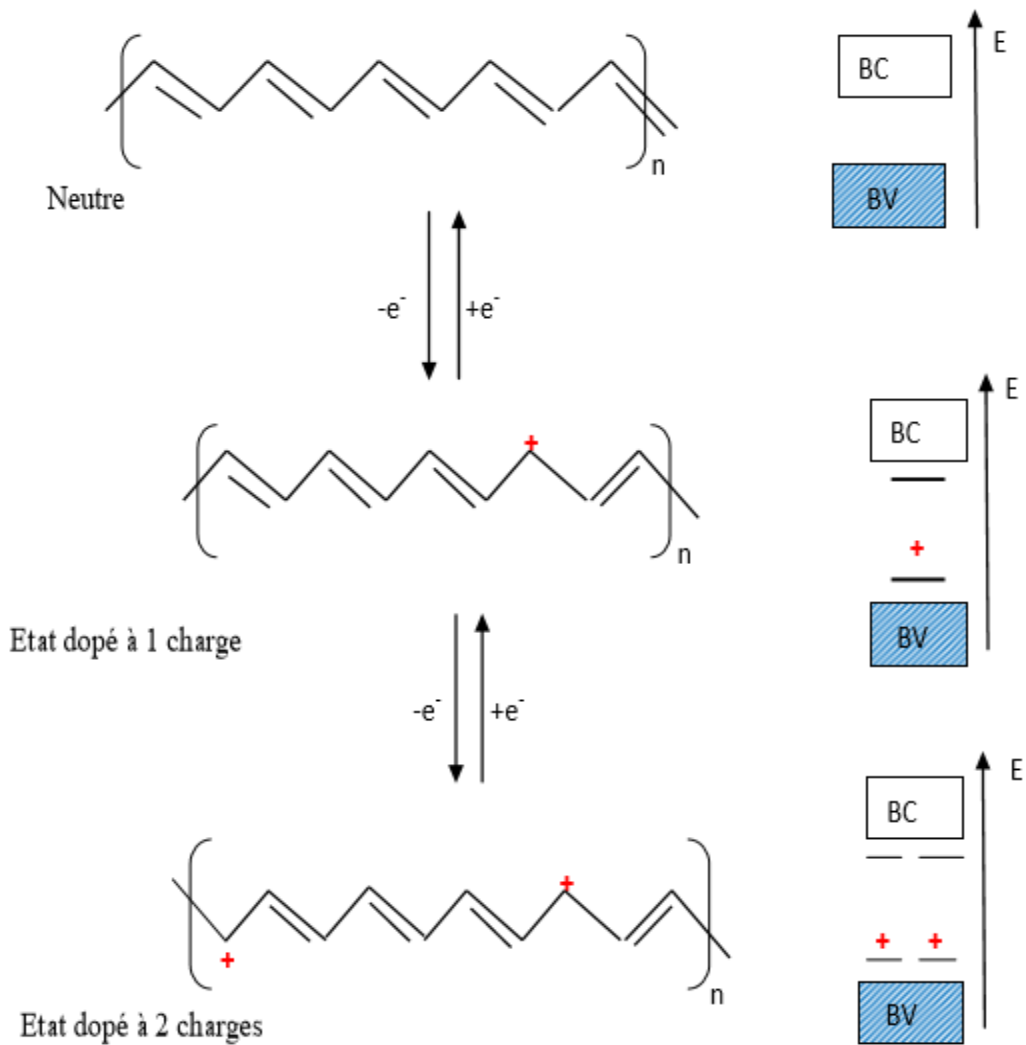


Figure 11: Dopage du polyacétylène.



I.8-LES MECANISMES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau (voir Figure 12).

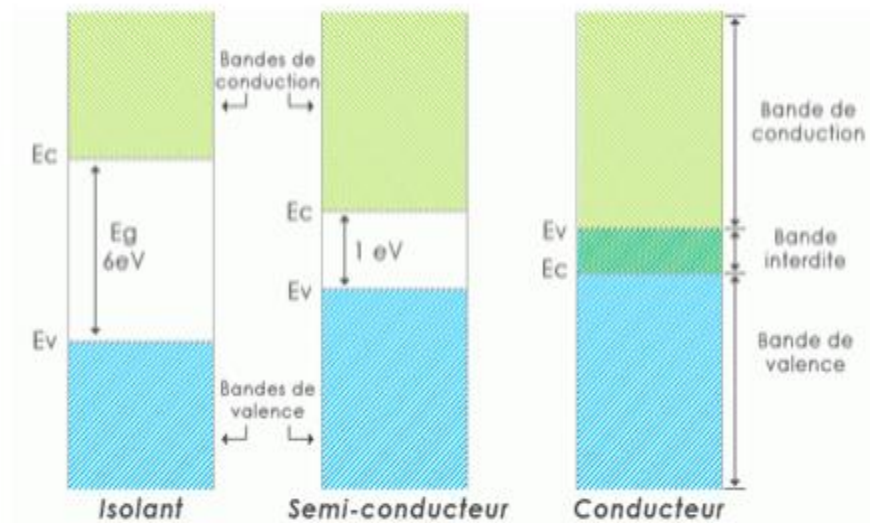


Figure 12: Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un Semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (E_g) pour chacun d'eux

La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la façon dont les bandes de valence et de conduction sont remplies par les électrons. Le facteur qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction est la largeur de la bande interdite.

Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3,0\text{ eV}$), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.

Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque la bande interdite est étroite ($0,5\text{ eV} < E_g < 3,0\text{ eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.



Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ($E_g = 0$). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Initialement, le modèle de l'injection des charges dans les polymères conjugués a été considéré comme identique à celui établi pour les semi-conducteurs inorganiques. Injection des électrons dans la LUMO du polymère et injection des trous dans la HOMO, créant des bandes d'énergie non remplies dans lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres.

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage.

Dans un semi-conducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre pas de relaxation ni de distorsion du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semi-conducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement.

En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage ΔE de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap. Si cette énergie ΔE est supérieure à l'énergie nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement.

D'après les calculs de Brédas et al ^[27], la formation de polarons est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de polarons, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide. Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.

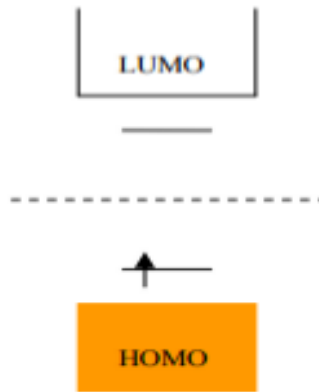


Figure 13: Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron).

On peut maintenant considérer le cas où l'on enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas sont possibles : soit l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne, ce qui aboutit à la création d'un deuxième polaron, soit il est pris sur l'état polaronique déjà existant, menant à la création d'un bipolaron. La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la structure est supérieure à la répulsion coulombienne entre les deux charges de même signe confinées au même point ^[21].

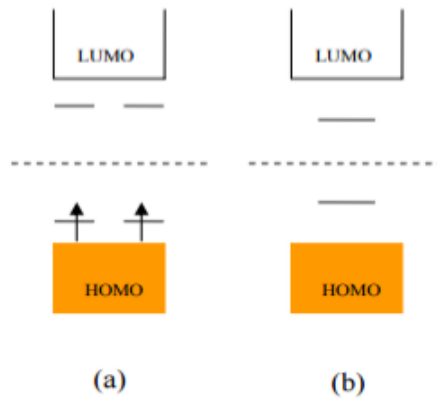


Figure 14: (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin.



La relaxation de la structure autour de deux charges est plus forte qu'autour d'une seule charge, c'est pourquoi les états bipolaroniques sont plus proches du centre du gap que les états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al ^[27] le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.

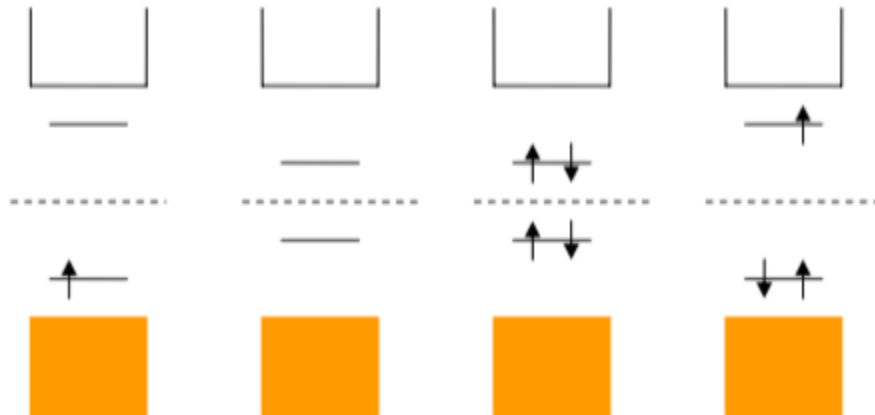


Figure 15: Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques

Lorsqu'un grand nombre de charges est ajouté dans la structure, le recouvrement des niveaux bipolaroniques aboutit à la formation de bandes bipolaroniques dans le gap. Ainsi, les bipolarons peuvent devenir mobiles sous l'application d'un champ électrique, expliquant le caractère conducteur des polymères conjugués ainsi que le fait que les porteurs de charge soient sans spin, les bipolarons étant sans spin.

D'autre part ces niveaux bipolaroniques étant des niveaux d'énergie pris dans la HOMO et la LUMO, il y a un élargissement du gap HOMO-LUMO du polymère lors de la formation de bandes bipolaroniques.

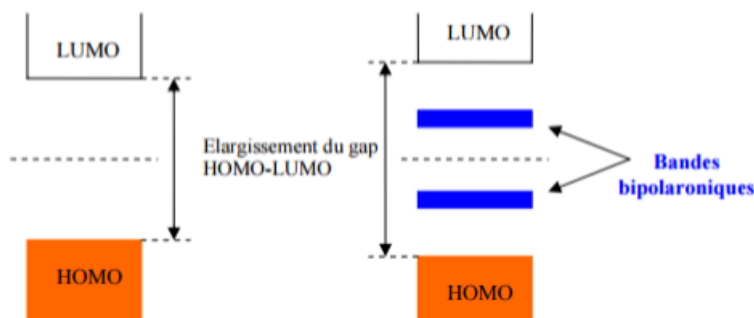


Figure 16: Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques.

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation de polarons et de bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué.

I.9- TRANSPORT DE CHARGES

Le transport de charges dans les matériaux organiques est un phénomène très complexe. Leur comportement peut varier suivant de nombreux paramètres physiques comme la température, la densité de porteurs, l'intensité du champ électrique, la distribution en énergie des porteurs, la présence de sites pièges pour les porteurs. Il se fait principalement selon un mécanisme par sauts successifs ou « hopping » entre états localisés.

On peut définir deux types de transports de charges dans ces matériaux : le transport intramoléculaire et le transport intermoléculaire (figure 17).

I.9.1- Le transport intramoléculaire (ou intra-chaîne)

Il se fait le long de la chaîne conjuguée. Du fait de l'existence de défauts structuraux (torsions, ruptures de doubles liaisons, repliement de la chaîne...), ce transport intramoléculaire n'est pas suffisant pour permettre le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.



I.9.2- Le transport intermoléculaire (ou inter-chaîne)

Ce transport permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié au couplage entre orbitales π de deux chaînes voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Les polymères étant généralement amorphes ou semi-conducteurs, la mobilité des charges généralement limitée par ce transport inter-chaîne [28]. Le transport de charge est caractérisé par une grandeur macroscopique : la mobilité de charges est une propriété particulière des porteurs, définie selon l'équation :

$$\mu = \frac{v}{E}$$

Où v est la vitesse de dérive d'un porteur de charge sous un champ électrique appliqué E . Les mobilités de charges dans les polymères semi-conducteurs sont très inférieures à celles observées dans le silicium ($1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et sont généralement plus faibles que celles mesurées dans les semi-conducteurs moléculaires ($\sim 10^{-15} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [29].

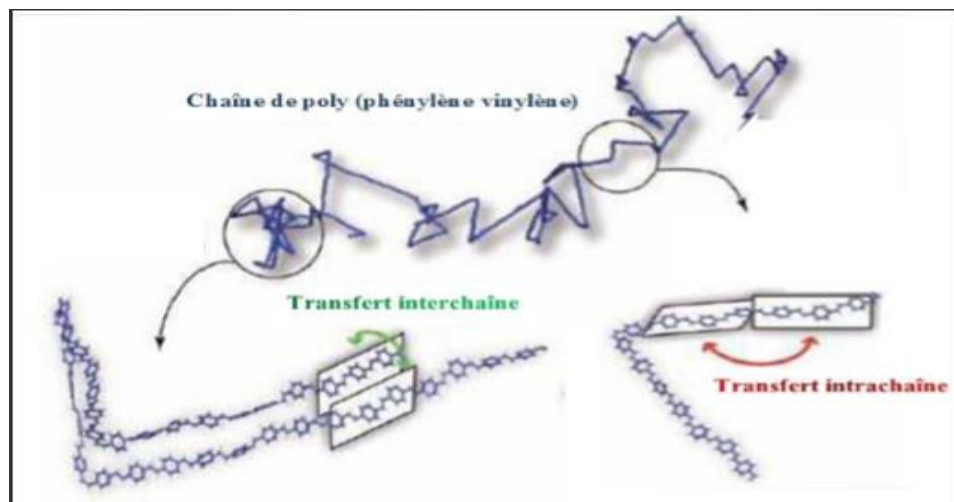


Figure 17: Schéma des mécanismes de transfert intra/interchaîne suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du poly (phénylène) [30].



I.10- MODULATION DES PROPRIETES ELECTRONIQUE

L'intérêt pour les polymères conjugués provient en grande partie des applications pour la confection de dispositifs électroniques. En modulant la structure chimique d'un polymère, il est possible d'ajuster ses propriétés électroniques et optiques. Cela offre donc l'opportunité de créer des matériaux ayant des caractéristiques sur mesure pour les différentes applications optoélectroniques.

On retrouve plusieurs stratégies de conception rationnelle afin de moduler les propriétés des polymères conjugués, tel que: la largeur de bande interdite, la mobilité de charges, la solubilité, etc. Malgré le fait que ces stratégies soient efficaces, il n'en demeure pas moins qu'il est difficile d'anticiper exactement quelle sera chacune des propriétés d'un nouveau polymère. La création de polymères conjugués aux propriétés spécifiques est donc un processus complexe [3].

I.10.1- Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de chaînes alkyle

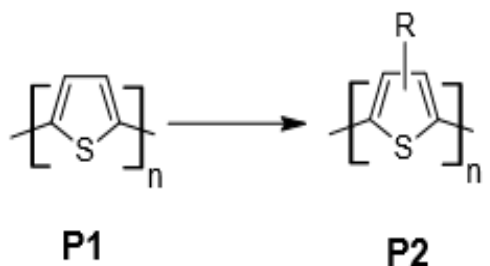


Schéma 8: Exemples de dérivés du polythiophène.

Bien que le polythiophène (Structure P1, Schéma 8) possède des propriétés électroniques intéressantes, la mise en œuvre de ce matériau est difficile en raison de sa faible solubilité [31,32]. Dans le but de faciliter la mise en œuvre, des chaînes latérales flexibles, qui augmentent la solubilité du polymère, sont ajoutées à la structure P2. Cette stratégie est fréquemment adoptée en raison de sa simplicité synthétique et de son efficacité [33]. De façon générale, plus les chaînes sont longues et ramifiées, plus la solubilité du polymère augmente.



I.10.2- Conception rationnelle de polymères conjugués: forme quinoïde

Les polymères conjugués peuvent adopter deux formes mésomères possédant des niveaux énergétiques différents, soit la forme aromatique et la forme quinoïde. Cette dernière confère aux polymères une largeur de bande interdite plus faible que la forme aromatique. Par conséquent, il est possible de moduler l'E_g d'un polymère en favorisant plus ou moins sa forme quinoïde. La construction d'unités ayant une conjugaison périphérique permet dans certain cas d'augmenter le caractère quinoïde du polymère ^[36].

Lorsque la forme quinoïde est atteinte, le cycle à six atomes de carbone fusionné au thiophène s'aromatise, le polythiophène, fusionné en positions 3 et 4 à un cyclohexadiène (Schéma 9, Structure P2) est un exemple classique de stabilisation de l'état quinoïde. Le gain d'énergie associé à la résonance du benzène augmente le caractère quinoïde du polymère. (Schéma 11), montre que les valeurs d'E_g sont significativement plus basses dans les cas de P2 et P3 en raison de leur caractère quinoïde plus fort.

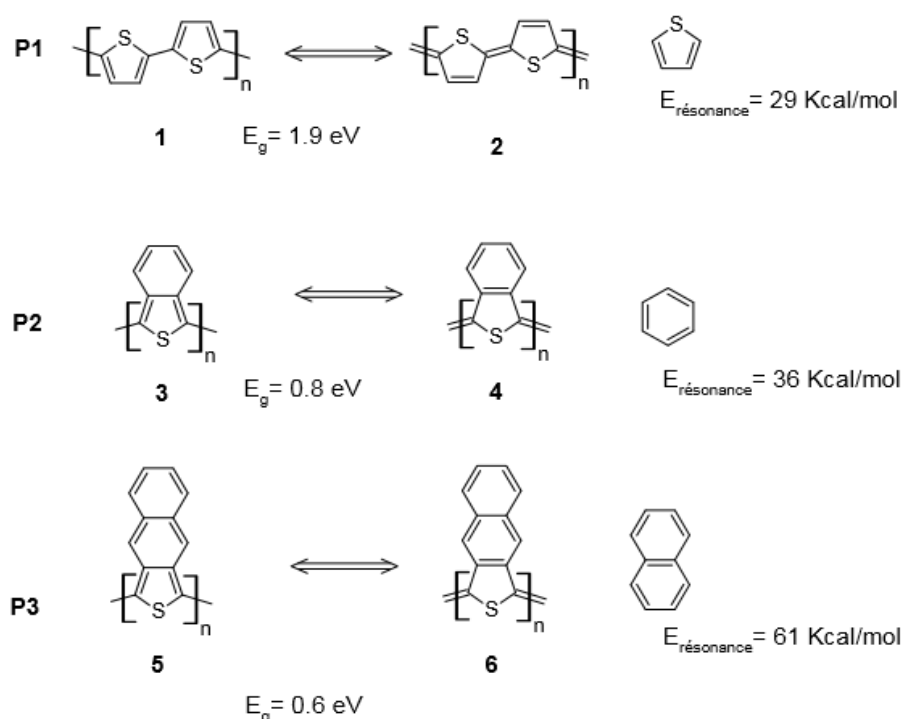


Schéma 9: Importance des formes aromatiques et quinoïdes de trois polythiophènes et l'énergie de résonance des cycles aromatiques qui y est associée ^[3].



I.10.3-Conception rationnelle de polymères conjugués: ajout de groupements modifiant la densité électronique du squelette conjugué

La nature des différentes fonctions à proximité du squelette aromatique d'un polymère conjugué influence les niveaux énergétiques des orbitales HOMO/LUMO. L'insertion ou la modification de ces fonctions est un moyen de moduler les niveaux électroniques du matériau de façon spécifique [35]. Plus un groupement est électro-attracteur, plus il influencera l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO à la baisse. À l'opposé, un groupement électro-donneur augmentera l'énergie des orbitales HOMO et LUMO. Schéma 10 illustre plusieurs groupements fréquemment utilisés dans le but d'ajuster les niveaux HOMO/LUMO à la valeur désirée.

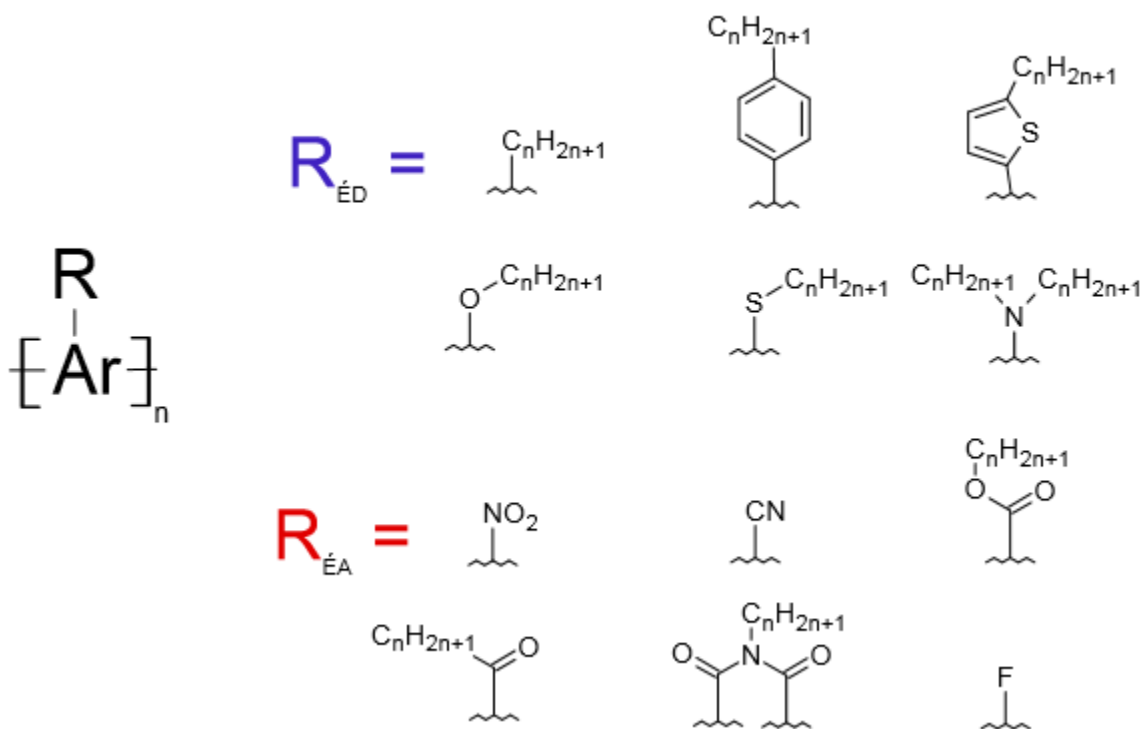


Schéma 10: Exemples de groupements fréquemment utilisés pour la modulation des niveaux électroniques [3].



I.10.4-Conception rationnelle de polymères conjugués: copolymères et construction “accepteur-donneur”

Un polymère de type accepteur-donneur est constitué d’une alternance d’unités riches suivies d’unités pauvres en électrons. La synthèse de polymères possédant cette architecture est la stratégie la plus utilisée pour l’obtention de polymères à faible E_g . Cette faible énergie (E_g) provient de la diminution en énergie de l’orbitale LUMO influencé par l’unité pauvre en électrons et de l’augmentation en énergie de l’orbitale HOMO influencé par l’unité riche en électrons (Figure 18) ^[3].

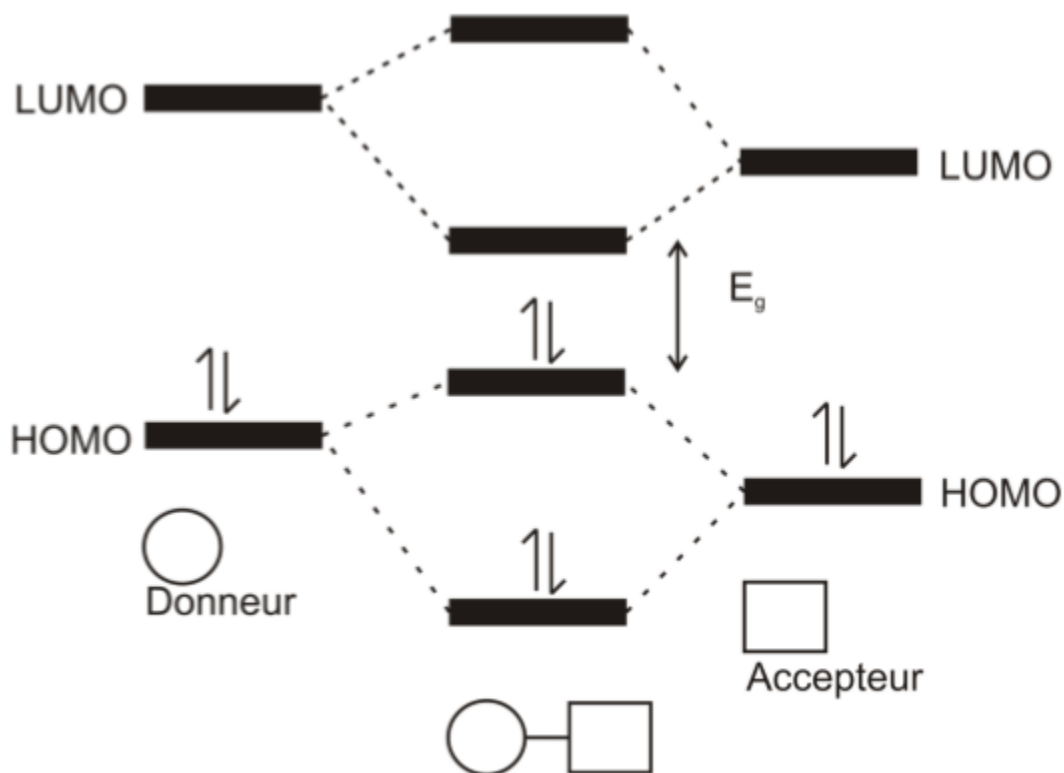


Figure 18: Illustration de l’effet accepteur-donneur sur la largeur de bande interdite et les niveaux HOMO/LUMO.



I.11-APPLICATIONS DES MATERIAUX POLYMERES

Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de fabrication des polymères conjugués, plusieurs applications dans les domaines d'énergies et leur conversion se sont développés comme les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les batteries organiques, les cellules photovoltaïques organiques (OPV) et transistors à effet de champs organiques (OFET).

I.11.1-Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)

Un matériau est dit électroluminescent lorsqu'il émet de la lumière sous excitation électrique, et ce de façon non thermique. L'intérêt porté à la luminescence des matériaux organiques a débuté au cours des années 1960-1970 ^[36,37] avec la découverte de l'électroluminescence de monocristaux d'anthracène, de pyrène et de tétracène.

Les diodes électroluminescentes organiques suscitent un intérêt croissant du fait de leurs applications potentielles dans le domaine de l'affichage et de l'éclairage. Les écrans électroluminescents organiques connaissent en effet depuis les années 90 un développement spectaculaire qui a permis la commercialisation d'afficheurs pour des applications nomades (lecteurs MP3, téléphone mobile, appareils photographiques numériques) ^[23].

Les avantages inhérents à l'utilisation des polymères conjugués pour la réalisation de dispositifs électroluminescents sont doubles. D'une part, la facilité et la rapidité du processus de fabrication rendent le procédé simple et peu coûteux et permettent d'envisager l'élaboration d'écrans d'affichage flexibles de grande surface. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être facilement modulées, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre visible.

Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure 19, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice.



Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière ^[26].

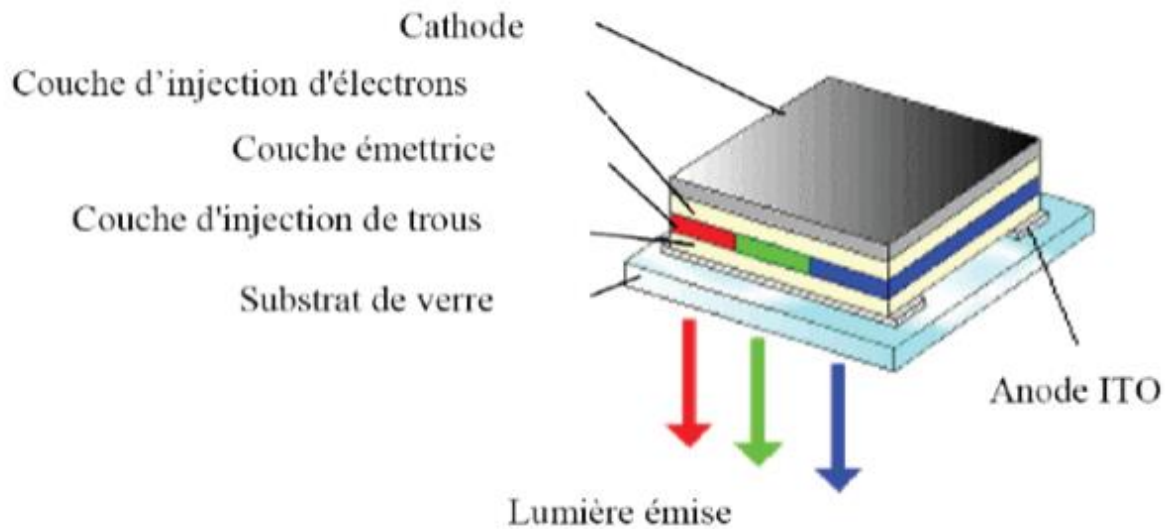


Figure 19: Cellule typique de l’OLED.

I.11.2-Batteries organique

Les batteries organiques c’est une des premières applications des matériaux polymères conducteurs. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l’anode réalisée en polymère conducteur intrinsèque. Ainsi, Brigestone a commercialisé dans les années 80 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu’à 500 S.cm^{-1}) et de leur constante diélectrique “modérée” (inférieure à celle des métaux).



I.11.3-Les cellules photovoltaïques organiques (OPV)

La cellule photovoltaïque est un composant électronique comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

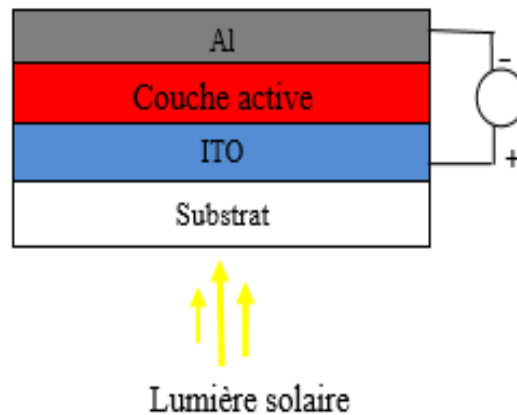


Figure 20: Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO (anode, oxyde d'indium et d'étain $[(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}]$, est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, de l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active qui est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons ^[18].

I.11.4-Transistors à effet de champs organiques (OFET)

L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années 80 ^[38]. Le transistor organique est plus connu sous l'acronyme anglais OTFT (Organic Thin Film Transistor) signifiant transistor organique à films minces ou encore OFET (Organic Field Effect Transistor) pour transistor organique à effet de champ.



Un transistor (venant de “transfer resistor”) est un interrupteur électronique dans lequel une résistance entre deux électrodes est contrôlée par un courant externe. Les transistors organiques (OFET) sont des MISFETs (Metal Isolant Semi-conductor Field Effect Transistor) en couches minces assez similaires au MOSFET (Metal Oxyde Semi-conducteur Field Effect Transistor) en silicium amorphe. Sa structure est bien adaptée aux matériaux à faible conductivité (Si amorphe) [39], c’est la raison pour laquelle on utilise classiquement pour les OTFTs le modèle de fonctionnement des MOSFET.

Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences.

Ils se caractérisent aussi par deux électrodes: la source « S » et le drain « D » ayant pour rôle d’y injecter ou d’y collecter des charges, et d’une troisième électrode: la grille isolée du semi-conducteur par une couche diélectrique permettant de moduler le courant entre la source et le drain.

Cependant, la faible densité de porteurs des semi-conducteurs organiques fait que les OFETs fonctionnent en accumulation et non en inversion.

Un OFET utilise l’effet du champ électrique pour contrôler la densité de porteurs dans le dispositif et ainsi l’intensité du courant le traversant, Il est constitué d’un empilement de couches minces comme illustré dans la figure 21^[40].

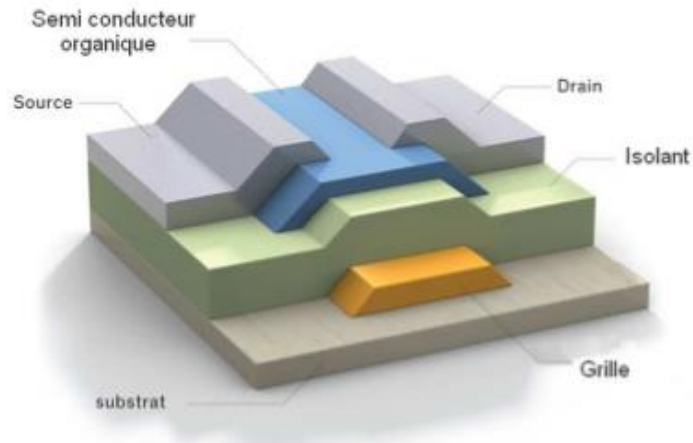


Figure 21: Structure d'un transistor organique en films minces de type grille en bas et source/drain au-dessus.

I.12-ORIENTATION DE RECHERCHES ACTUELLES

Au cours des dernières décennies, de nombreux laboratoires de recherche industriels et universitaire sont portés une grande attention sur les matériaux semi-conducteurs, le regain d'intérêt pour les propriétés électroniques et photo-physique spécifiques de polymères π -conjugué solubles ^[41] en raison de leur facilité d'aptitude au traitement, leurs paramètres électroniques ajustables ainsi que leurs propriétés optiques, leur faible coût de production ^[42,43].

Les polymères conjugués connus sous le nom poly (phénylènevinylène) (PPV) qui ont été plus largement étudiés depuis la découverte de l'électroluminescence de ces composés ^[44].

Cependant leur efficacité électroluminescente est généralement faible à cause de leur faible capacité de transport d'électrons ^[45] résultant d'un faible potentiel d'oxydation et d'un très faible potentiel de réduction ^[46,47].

Dernièrement, l'introduction d'une triple liaison dans le squelette du poly (arylène - vinylène) (PAV) conduit à une nouvelle classe de polymères semi-conducteurs, connu sous le nom de poly(arylène-éthynylène)-alt-poly(arylène-vinylène) (PAE-PAV) présente des propriétés optoélectroniques remarquables.



Les niveaux énergétiques et les bandes interdites des (PAE- PAV)s peuvent être réglés soit par le nombre, la position et la nature (linéaire ou ramifié) des chaînes alkyloxy latérales greffés [48].

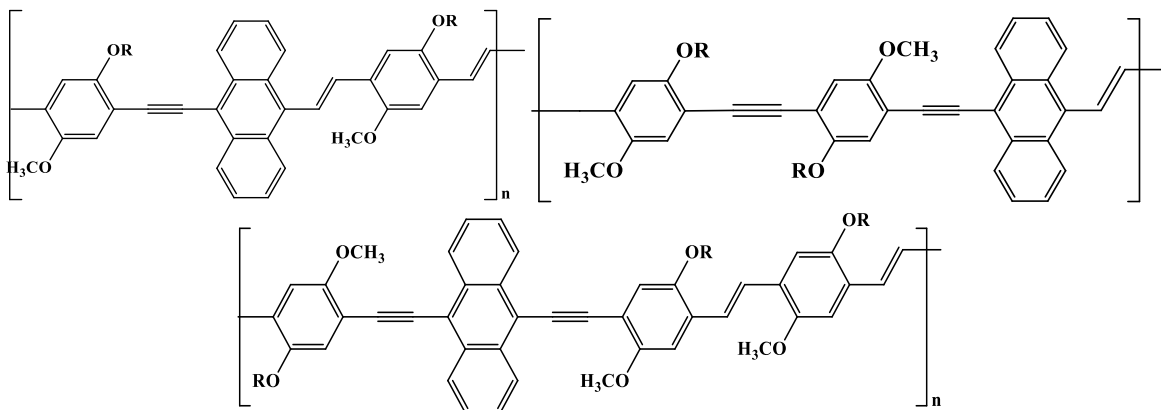


Schéma 11: Exemples de polymères de type (PAE-PAV).

I.13-PRESENTATION DES OBJECTIFS

Dans cette optique, nous avons orienté nos recherches vers la synthèse d'une nouvelle série de molécules cibles dérivées des polymères semi-conducteur conjugués contenant de l'anthracène et le pyridine, pour l'élaboration des polymères correspondants de type (PAE-PPV)s, (PPE-PAV)s présentant des propriétés optoélectroniques remarquables.

Ces molécules de type dialdéhyde ont les caractéristiques suivantes:

- ❖ Elles présentent un système π -conjugué étendu qui doit pouvoir conférer une certaine rigidité dans l'ensemble de la molécule et ainsi limiter désordre possibles au niveau du polymère.
- ❖ Les groupes latéraux greffés alkyloxy non seulement augmentent la solubilité mais permettent l'aptitude à la mise en oeuvre des polymères dans des films minces pour diverses applications, et conduisent également à des changements spectaculaires dans les propriétés optiques, électroniques et de transport dans leur structure moléculaire primaire.
- ❖ Le remplacement des unités du vinylène par des unités d'éthynylène permet d'éliminer l'encombrement stérique.
- ❖



- ❖ L'inclusion des hétérocycles aromatiques de types pyridine ou thiophène dans le squelette de nos polymères afin d'étudier ses effets sur les propriétés optoélectroniques.
- ❖ L'anthracène est un procédé bien connu pour former des molécules coplanaires ce qui devrait permettre l'organisation des molécules dans les couches minces.



- [1] A. Djellouli, *Mémoire de magister de l'université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen*, **2012**.
- [2] B. Sakki, *Mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine*, **2011**.
- [3] P. Berrouard, *Thèse de Philosophiae Doctor de l'université Laval, Québec, Canada*, **2015**.
- [4] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 1056.
- [5] R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Electrochim. Acta.* **1968**, 13, 1451.
- [6] H. Shirakwa, E.J Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [7] C. K. Chiang, A. F. Heeger, Y. W. Park, H. Shirakwa, E.J. Louis, A.G. Mac Diamid, *J.Chem. Phys.* **1978**, 69, 5098.
- [8] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa, G.P.Gardini, *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, **1979**, 635.
- [9] G. Tourilion, F. Garnier, *J. Electroanal, Chem*, **1982**, 135, 173.
- [10] A. J. Heeger, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2354.
- [11] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210
- [12] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*. **1990**, 347, 539.
- [13] G. Yu, J.Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*. **1995**, 270, 1789.
- [14] C. E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C. M. Amb, S.W. Tsang, T.H. Lai, J. R. Reynolds, F. So, *Nature Photon.* **2012**, 6, 115.
- [15] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7792.
- [16] H. Kanaan,, *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse*, **2009**.
- [17] D. Salem, *Mémoire de Magister de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*, **2013**.
- [18] G. Benseba, *Mémoire de Magister de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*, **2013**.
- [19] Y. Bouchareb, *Mémoire de Magister de l'université Mentouri Constantine*, **2012**.
- [20] L. Dai, B. Winkler, L. Dong, L. Tong, A. W. H. Mau « Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications ». *Adv. Mater.* **2001**, 13, 915–925.
- [21] A. Raies, *Thèse de Doctorat de l'université Paris- Saclay*, **2015**.
- [22] H. Shirakawa, Y.X. Zhang, T. Okuda, K. Sakamaki, K. Akagi, « Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacétylène », *Synth. Met*, **1994**, 65, 93–101.



- [23] H. Bejbouji, *Thèse de Doctorat de l'université Hassan Premier*, **2009**.
- [24] P. Renaud, *Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier - Grenoble I*, **2004**.
- [25] D. Belhadji, *Mémoire de magister de l'université d'Oran Es-Senia*, **2010**.
- [26] F. Hamidouche, *Mémoire de magister de l'université M'hamed Bougara-Boumerdes*, **2013**.
- [27] J. L. Bredas, G. B. Street, «Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers», *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309–315.
- [28] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, «Charge Transport in Organic Semiconductors», *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926-952.
- [29] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, «Electron and Ambipolar Transport in organic Field-Effect Transistor», *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323,
- [30] E. Collini, G. D. Scholes, «Coherent Inarching Energy Migration in a Conjugated polymer at Room Temperature», *Science*, **2009**, 323, 369.
- [31] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- [32] J. E. Frommer, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 2.
- [33] K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
- [34] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1761.
- [35] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [36] M. pope, H. P. kallmann, P. Magnante, *Journal of Chemical Physics*, **1963**, 38, 2042.
- [37] W. Helfrich, W.G. Schneider, *Physical Review Letters*, **1965**, 14, 229.
- [38] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, «Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film » *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210-1212.
- [39] W. Brütting, «Physics of Organic Semiconductors », *WILEY-VCH*, **2005**.
- [40] I. Benacer, *Thèse de Doctorat de l'université de Hadj Lakhdar Batna*, **2013**.
- [41] R.E.Martin, F.Diederich, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 1440.
- [42] T. A.Skotheim, R.L.Elsenbaumer, J.R.Reynolds, Eds, «Handbook of Conducting Polymers», *2ed edition*, Dekker, New York **1998**.
- [43] H.Meier, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1425.
- [44] J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.MacKays, R.H.Friend, P.L.Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [45] A.Kraft, A.C.Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 416.



- [46] S.Pfeiffer, H.H.Hörhold, *Macromol, Chem, Phys*, **1999**,200, 1870.
- [47] X.C.Li, A.Kraft, F.Cacialli, G.C.W.Spencer, A. B. Holmes, S.C.Moratti, R.H.Friend, *Synth. Met*, **1996**,76,153.
- [48] D.A.M. Egbe, A. Wild, E. Birckner, U.W. Grummt, U.S. Schubert, «Macromolecular Symposia» **2008**, 268, p 25-27.

Chapitre II

Synthèse des molécules cibles

II.1-INTRODUCTION

Au cours des dernières années, de milliers de publications scientifiques ont été consacrées au domaine des semi-conducteurs organiques, Dans ce nouveau domaine citons trois type de polymères organiques π -conjugués (**schéma 12**) :

- les polymères constitués de noyaux aromatiques directement reliés les uns aux autres de façon linéaire nommés: le poly (arylène)s (**PAs**)^[1, 2].
- les polymères constitués d'un groupe aryle en alternance avec unités d'éthylène nommés : le poly (arylène-vinylène)s (**PAVs**)^[3, 4].
- les polymères constitués de noyaux aromatique en alternance avec des groupements éthylnyles nommés: le poly (arylène-éthynylène)s (**PAEs**)^[5, 6].

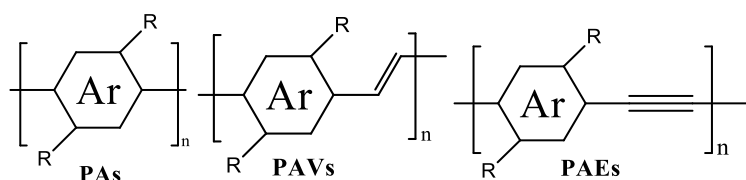


Schéma 12: Présentation générale des polymères organiques π -conjugués

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules précurseurs des polymères conjugués de type (**PPE - PAV**), (**PAE- PPV**) contenant de l'anthracène d'une part et des hétérocycles aromatiques de type pyridine et thiophène d'autre part.

Avant d'aborder la synthèse des molécules cibles, nous rappelons tout d'abord les principales méthodes de synthèse des polymères conjugués de type **PAE-PAV** décrites dans la littérature afin de choisir la voie la plus appropriée pour la préparation des molécules cibles.

II.2-LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE DES POLYMERES DE TYPE (PAE-PAV)s

❖ Approche rétrosynthétique des différents types de polymères (PAE-PAV)s :

En fonction de la liaison-coupée, on note dans la littérature que la conception des polymères de type **PAE-PAV** peut être envisagée selon quatre voies de synthèse comme illustré sur le schéma 13, à savoir la métathèse du diyne acyclique catalysée par $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [7], la réaction de Sonogashira-Hagihara catalysée par le Pd [8], la réaction d'oléfination de Horner- Wadsworth-Emmons [9,10] et la réaction de Knoevenagel [11].

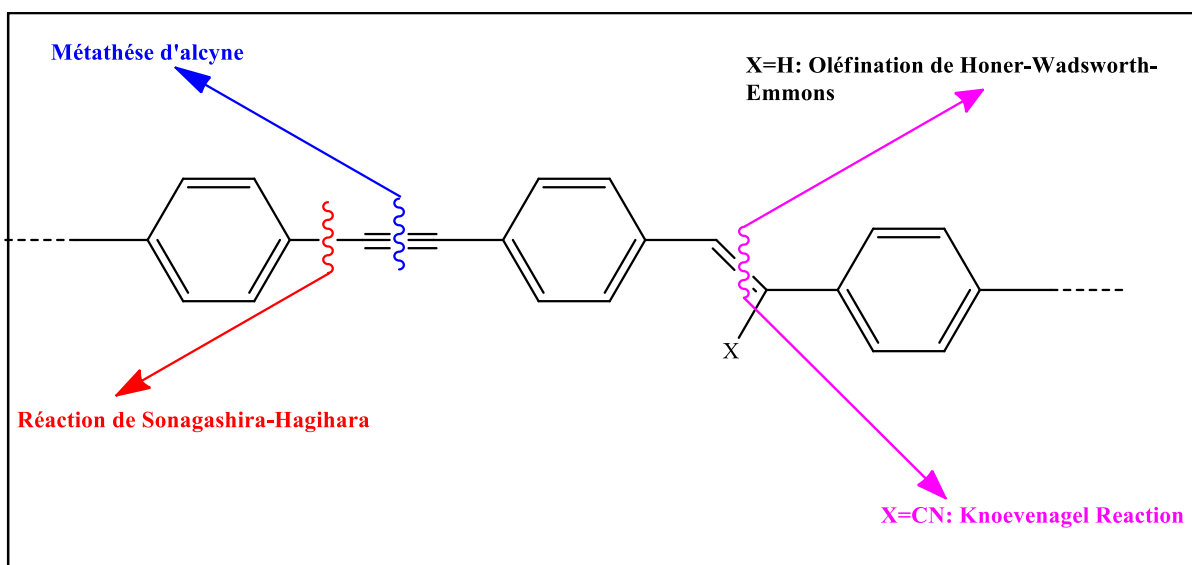


Schéma13: Approche rétrosynthétique des **PAE-PAVs**.

II.2.1-Voie synthétique de la métathèse d'alcyne catalysée par $\text{Mo}(\text{CO})_6$:

La réaction de métathèse est un couplage intermoléculaire d'oléfines et d'alcynes, réalisé pour la première fois entre 1960-1964. Cette réaction utilise les catalyseurs comme le $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et nécessite une activation thermique ou photochimique.

Des polymères hybrides **PPE-PPVs** substitué avec des alkyles **2a-d**, ainsi que des polymères de type **PAE-PAVs** ont été synthétisés par Bunz et al ^[12], le premier contenant des organométalliques **4** et le deuxième **PAE-PAV** contenant de l'antracène **6** ^[13], à partir de leurs monomères correspondants **1**, **3** et **5** basé sur la diyne métathèse acyclique catalysé par $\text{Mo}(\text{CO})_6$, comme illustré sur le schéma 14.

Il y a plusieurs avantages de cette métathèse tels que : l'économie des réactifs utilisés, pas de préparation des partenaires de couplages comme les halogénures de vinyle, les conditions réactionnelles plus douces que ceux de la réaction de G. Wittig par exemple, et notamment peu de produits secondaires ^[7].

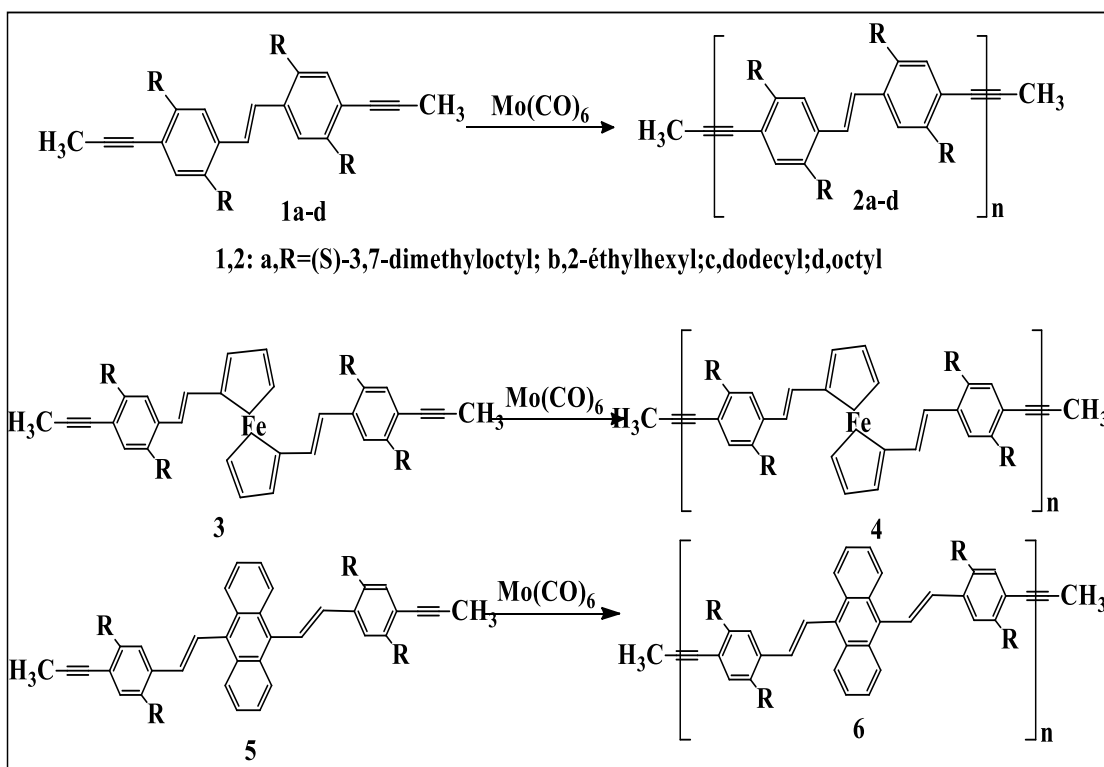


Schéma 14: Synthèse polymères hybrides **PAE-PAV** par la métathèse d'alcyne.



II.2.2 - Oléfination de Horner - Wadsworth -Emmons:

La réaction de Honer-Wadsworth-Emmons (HWE) est une variante de la réaction de Wittig qui conduit exclusivement à un alcène. Il s'agit de l'addition d'un phosphonate sur un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone).

Cette réaction peut cependant s'effectuer qu'avec des aldéhydes ou des cétones comme pour la réaction de Wittig classique. On part d'un phosphite que l'on va transformer en phosphonate.

Cette voie de synthèse présente de nombreux avantages incomparables par rapport à la voie de synthèse de Sonogashira-Hagihara, elle réduit le temps de réaction (de 15 h à 3,5 h) en fonction du type de réactif de départ. Cette réaction caractérisée par une forte réactivité favorise l'obtention de polymères ayant des poids moléculaires élevés comme avec la réaction de métathèse d'alcyne catalysée par le Mo, ce qui nécessite un contrôle permanent de la réaction pour éviter de très grand poids moléculaires et des produits insolubles ^[14].

Le protocole de HWE a été employé dans la synthèse de différents PPE-PPVs avec différents dialdéhydes renfermant des motifs éthylnyles et des bisphosphonates portant différents types de groupements alkyloxy et/ou alkyle comme chaînes latérales ^[15] (**schéma15**).

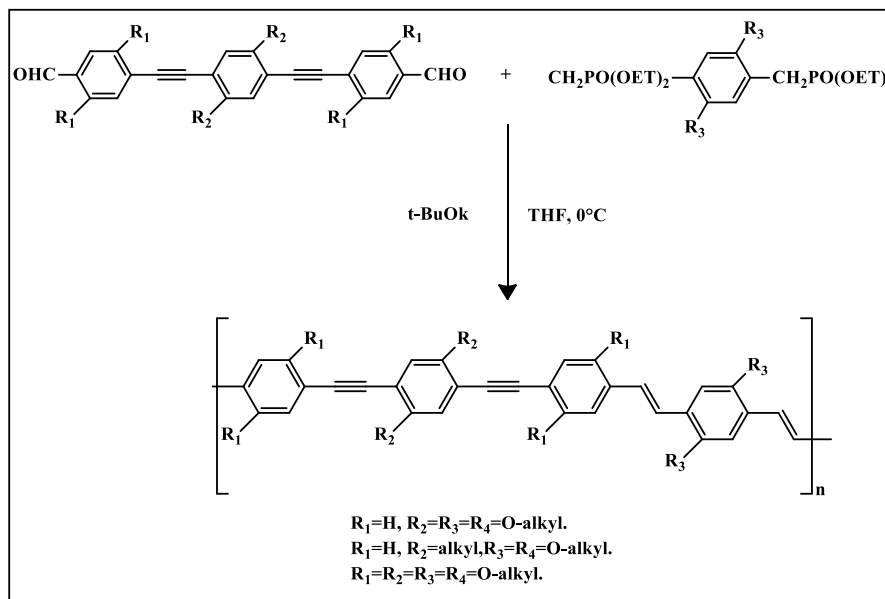


Schéma 15: Exemple de synthèse de PPE-PAVs par l'oléfination de HWE.

II.2.3- Polycondensation de Knoevenagel :

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utile pour la synthèse des composés contenant de la double liaison (C=C), dans cette réaction les aldéhydes et les cétones réagissent avec les composés de méthylène actif en présence d'une base faible, pour avoir les composés α, β insaturés de dicarbone avec libération de l'eau.

Ce procédé a été utilisé pour la préparation des PPE-PPVs contenant un groupement CN, qui sont composants accepteur destinés pour des applications dans les cellules solaires organique.

Deux types de CN-PPE-PPVs ont été réalisés, le premier, **d**, a un rapport 2:2 triple/double liaison avec des cycles phényles substitués alternativement. Le second **e**, a un rapport de 1:2 triple /double liaison qui a été entièrement substitué par des groupements alkyloxy latéraux (schéma 16) [16].

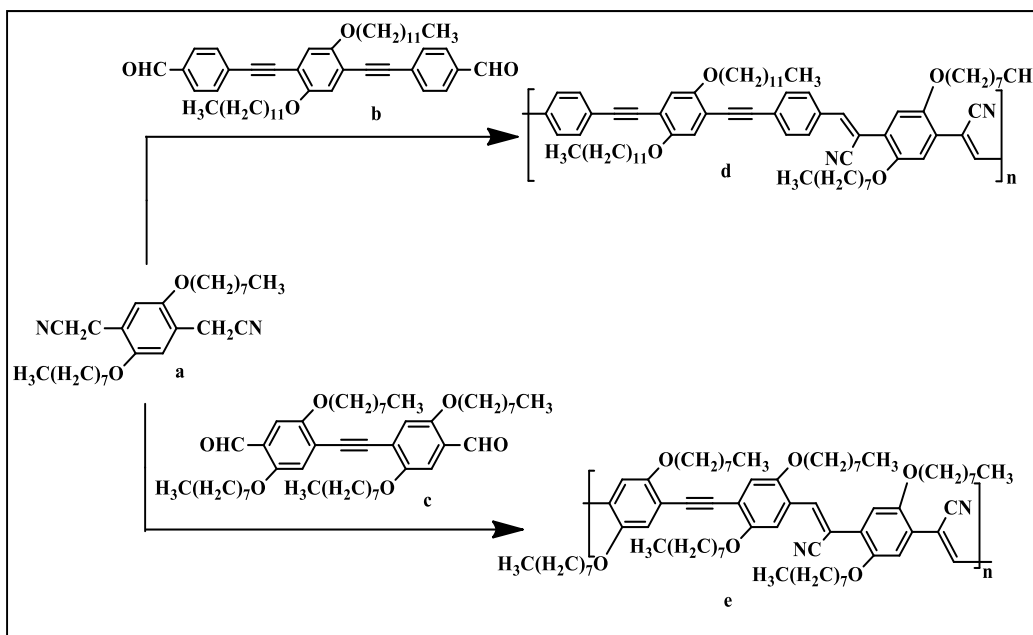


Schéma 16: Synthèse des systèmes contenant du CN par la réaction de polycondensation Knoevenagel.

II.2.4-Polycondensation de Sonogashira catalysée par palladium :

Le couplage de Sonogashira est une réaction de couplage direct entre un alcyne vrai et un dérivé halogéné, catalysée par un complexe de palladium et l'iodure de cuivre(I) en tant que co-catalyseur.

La réaction de Sonogashira-Hagihara de diéthynylarènes avec dihalogénoarènes est une autre voie de synthèse possible pour accéder facilement à la plupart des **PAE-PAVs**, malgré les inconvénients connus, tels que le temps de réaction qui est plus long (24 à 72 h), les faibles poids moléculaires résultants, l'obtention de 1 à 3 % de défaut de structure diyne et la difficulté d'élimination du catalyseur du produit final ^[7]. Quelques exemples de PPE-PPVs reportés en 2002 par le groupe de Bunz ^[17] sont illustrés sur le (**schéma 17**). Ces polymères **3a** ont été préparés par couplage de dérivés de diiodobenzène **1a** avec le 1,4-diéthynyle-2,5-bis (2-éthylhexyle)-benzène **2**, en utilisant du Pd (PPh₃)₂Cl₂/CuI comme catalyseur dans un mélange de toluène/pipéridine ^[16].

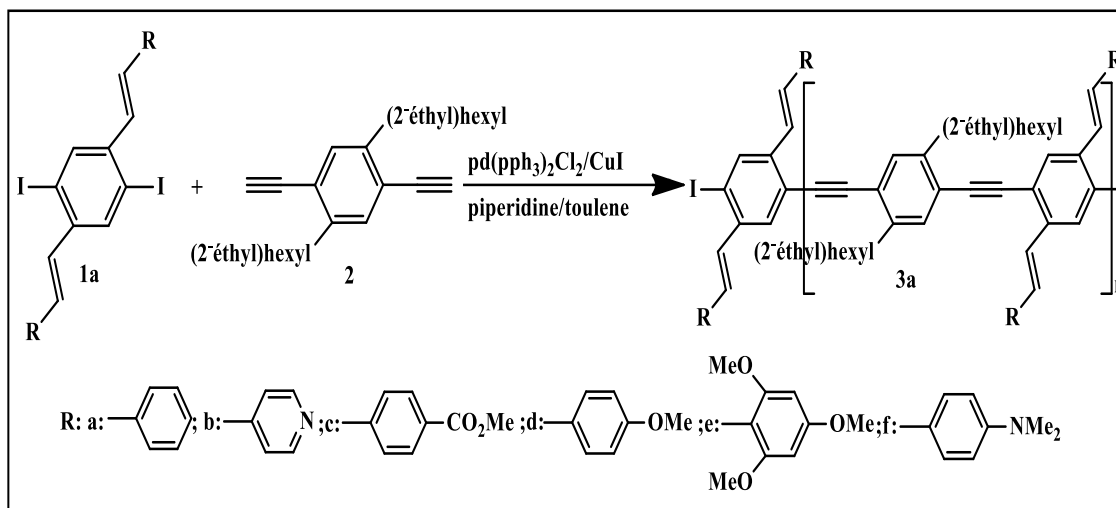


Schéma 17 : Polymères hybrides (**PPE-PPV**) synthétisés par polycondensation de Sonogashira.

II.3-CHOIX DE LA STRATÉGIE DE SYNTHÈSE

Après un bref rappel bibliographique sur les différentes méthodes de synthèse des polymères, et en se basant sur l'analyse rétrosynthétique des polymères de types (**PPE-PAV**) et (**PAE-PPV**), il apparaît que la réaction d'oléfination de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) est la plus efficace pour accéder à ces polymères. Cette réaction peut être réalisée entre deux types de molécules à savoir: les dialdéhyde à système π -conjugués et un aryle bisphosphonate (**schéma 18**).

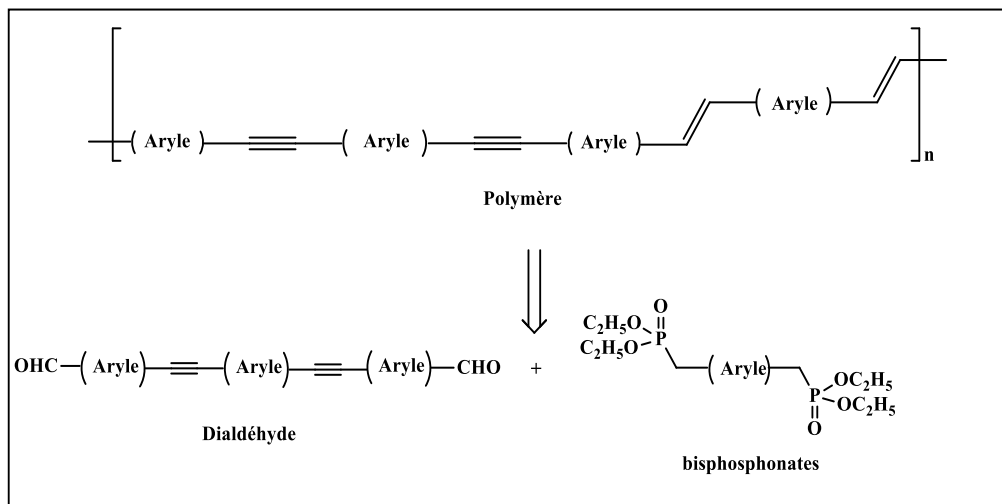


Schéma 18: Rétrosynthèse du polymère.

Pour tenter d'atteindre ces objectifs, deux familles de molécules cibles ont été retenues.

- ✓ les composés de type I: **les dialdéhydes**
- ✓ les molécules de type II: **les bisphosphonates.**
- la première famille implique des macromolécules de type diformylés constituées des groupes aryles, nous avons introduit comme nouveau aryle par rapport aux travaux antérieurs des hétérocycles de type pyridine et thiophène afin de vérifier leurs influences sur les propriétés optoélectroniques des polymères résultants.

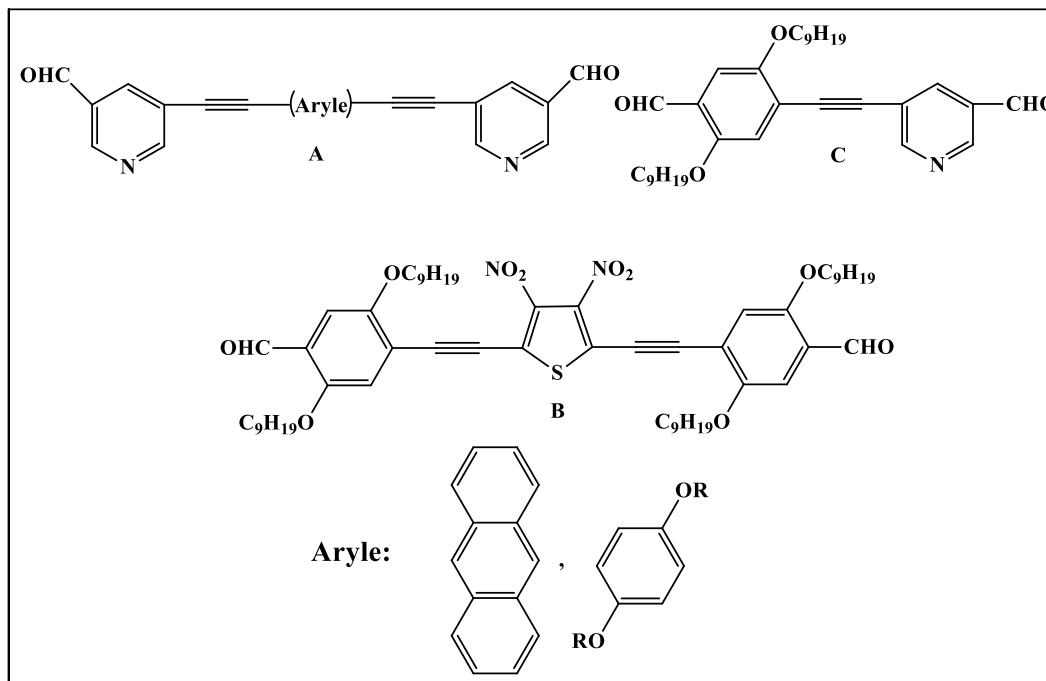


Schéma 19: Les molécules de type I.

- La deuxième concerne des aryles de type benzène ou anthracène substitués par deux fonctions phosphonates.

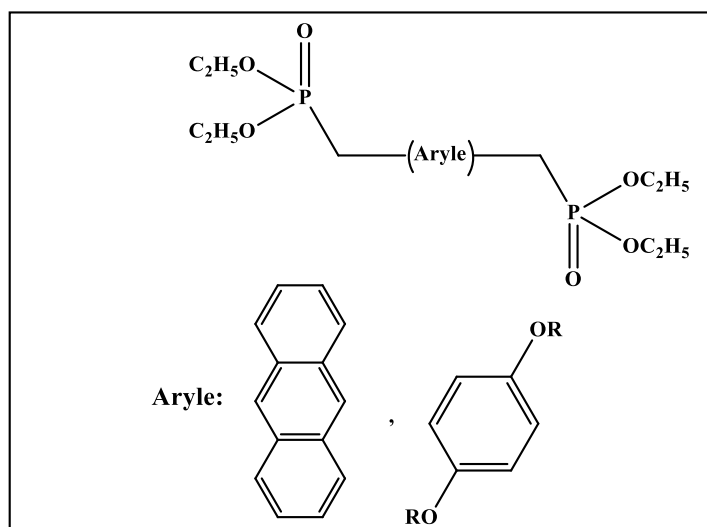


Schéma 20: Les molécules de type II.

II.4-SYNTHESE DES MOLECULES CIBLES

II.4.1- Synthèse des dialdéhydes de type I :

Abordant à présent la préparation des composés de type I

➤ DIALDÉHYDE DE TYPE A₁ :

Rétrosynthèse:

L'analyse rétrosynthétique de ce type de molécule, fait apparaitre comme voie de synthèse possible une réaction classique de *Sonogashira*. Une telle réaction peut être réalisée entre un dérivé diéthynyl notamment le 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène et un 3-bromo-5-pyridine carboxaldéhyde.

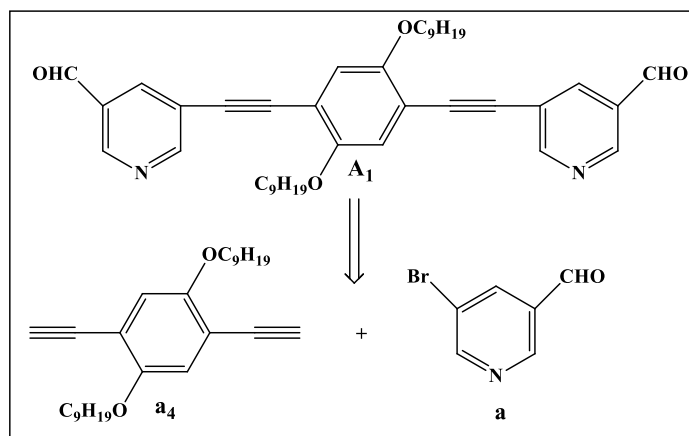


Schéma 21: Rétrosynthèse de dialdéhyde **A₁**.

Synthèse des précurseurs

Disposant du composé **a** comme produit commercial, la mise en œuvre de cette réaction nécessite, cependant, la préparation préalable du composé **a₄**.

A. Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène a_4 :

Le schéma rétrosynthétique, décrit les principales voies de synthèse envisagées pour la préparation des molécules de type a_4 .

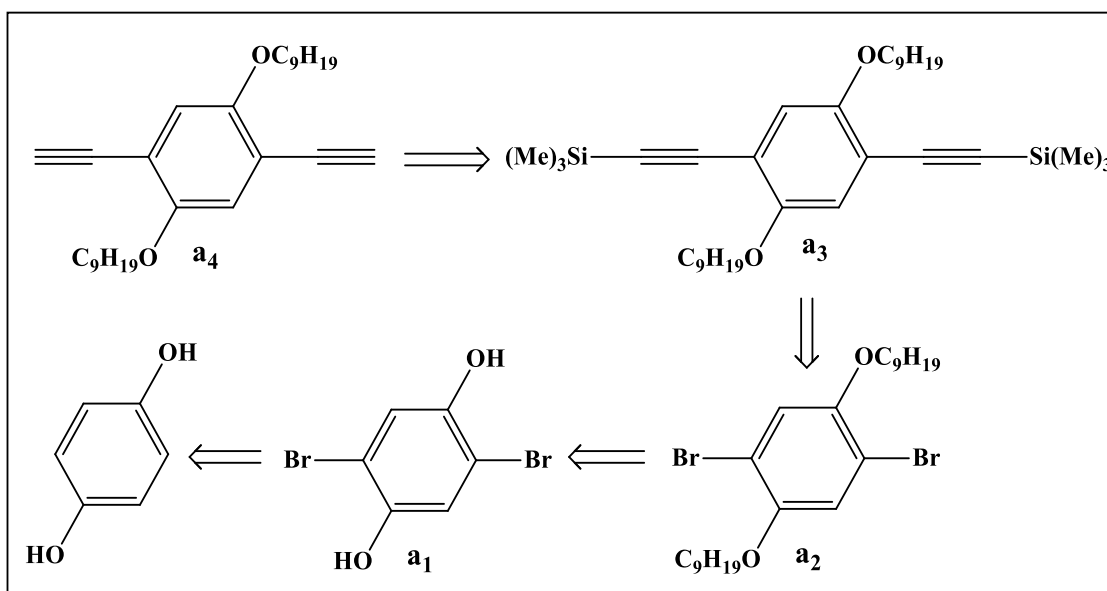


Schéma 22 : Rétrosynthèse du composé a_4 .

a) Synthèse de 2,5-dibromohydroquinone a_1 :

Pour réaliser la dibromation de l'hydroquinone, nous avons employé le mode opératoire décrit dans la littérature ^[18]. L'hydroquinone est traitée pendant 3h par le dibrome dans l'acide acétique glacial à température ambiante. Le composé a_1 est récupéré sous forme d'une poudre blanche pailletée avec un rendement de 47%.

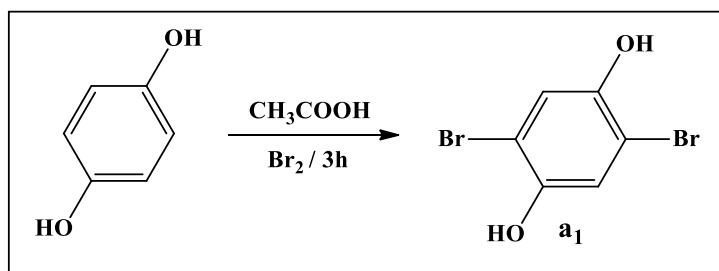


Schéma 23 : Synthèse de 2,5-dibromohydroquinone a_1 .

❖ Mécanisme de la réaction

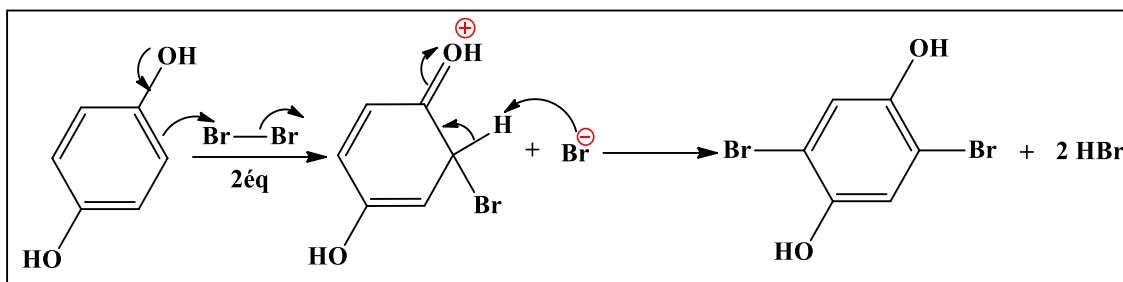


Schéma 24 : Mécanisme réactionnel de 2,5-dibromohydroquinone **a₁**.

Les caractéristiques de ce produit sont regroupées dans le tableau ci-après.

Tableau 2: Les résultats obtenus au cours de l'alkylation de **a₁**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (methanol)
a₁	191	47	0.8

b) Synthèse de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène **a₂:**

La synthèse du composé **a₂** a été réalisée selon les données de la littérature ^[5]. L'utilisation du 1-bromononane comme agent d'alkylation du 2,5-dibromohydroquinone à température ambiante dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence d'hydroxyde de potassium pendant 3 h conduit au produit désiré **a₂**.

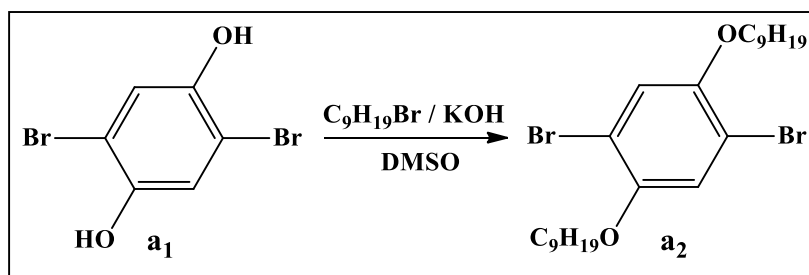


Schéma 25 : Synthèse de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène **a₂**.

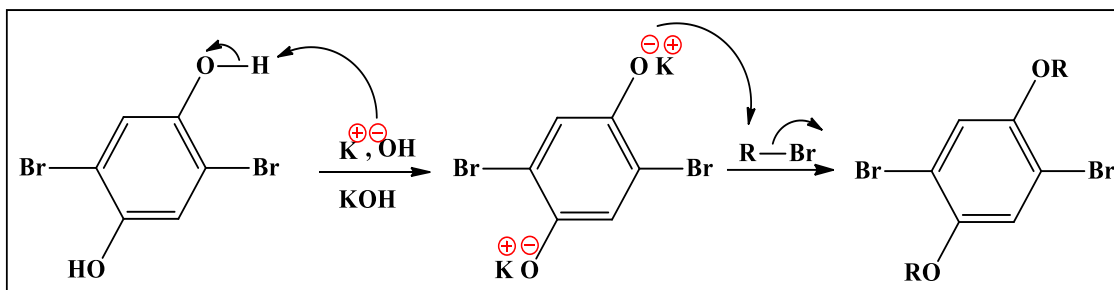
❖ Mécanisme de la réaction


Schéma 26 : Mécanisme réactionnel de 1,4-dibromo-2,5-bis(nonyloxy)benzène **a₂**.

Tableau 3 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **a₂**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (1:1) (hexane/CH ₂ Cl ₂)
a₂	65	66	0.82

 c) Synthèse de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène **a₃** :

La synthèse de [1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène] **a₃** a été réalisée selon les données de la littérature ^[19]. La réaction de double couplage catalysée au palladium réalisée entre le 1,4-dibromo-2,5-dinonyloxybenzène **a₂** et 2 équivalents de triméthylsilylacétylène dans la diisopropylamine anhydre conduit après purification par chromatographie au produit désiré sous forme d'une huile verte foncée.

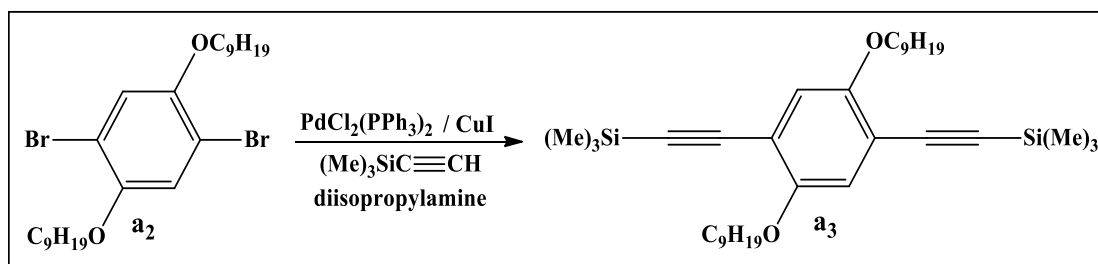


Schéma 27 : Synthèse de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène **a₃**.

Cycle catalytique

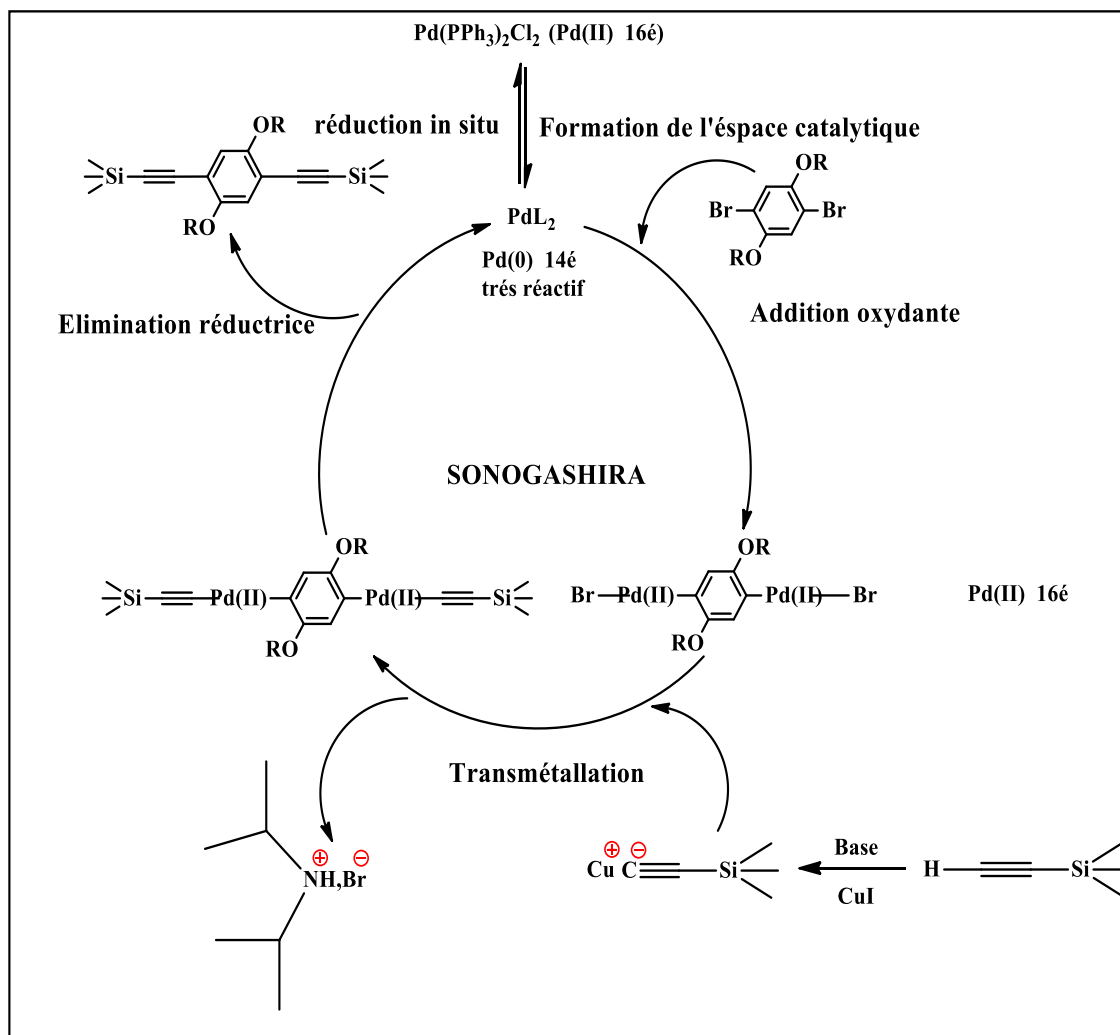


Schéma 28 : Cycle catalytique de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène **a₃**.

Tableau 4 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **a₃**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (toluene)
a₃	-	93	0.8

d) Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène **a**₄ :

La synthèse du précurseur **a**₄ suit le protocole opératoire décrit dans la littérature [20] et cela nécessite l'élaboration préalable de **a**₃ décrit précédemment. Le traitement de ce dernier par un mélange de méthanol et une solution d'hydroxyde de potassium KOH pendant 2 h à température ambiante dans le THF, conduit au diéthynyle **a**₄ désiré (schéma 29).

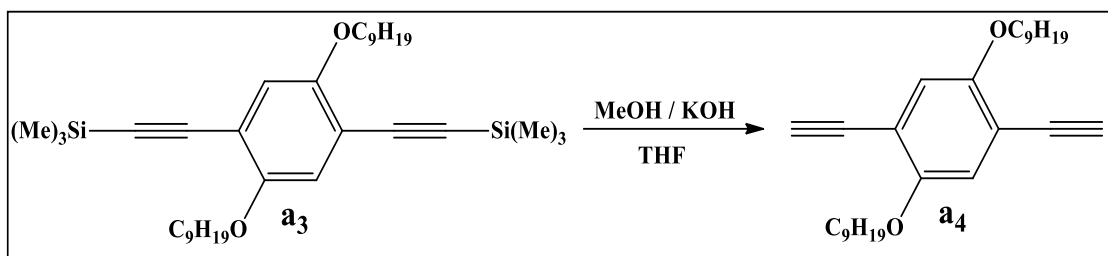


Schéma 29 : Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène **a**₄.

❖ Mécanisme de la réaction

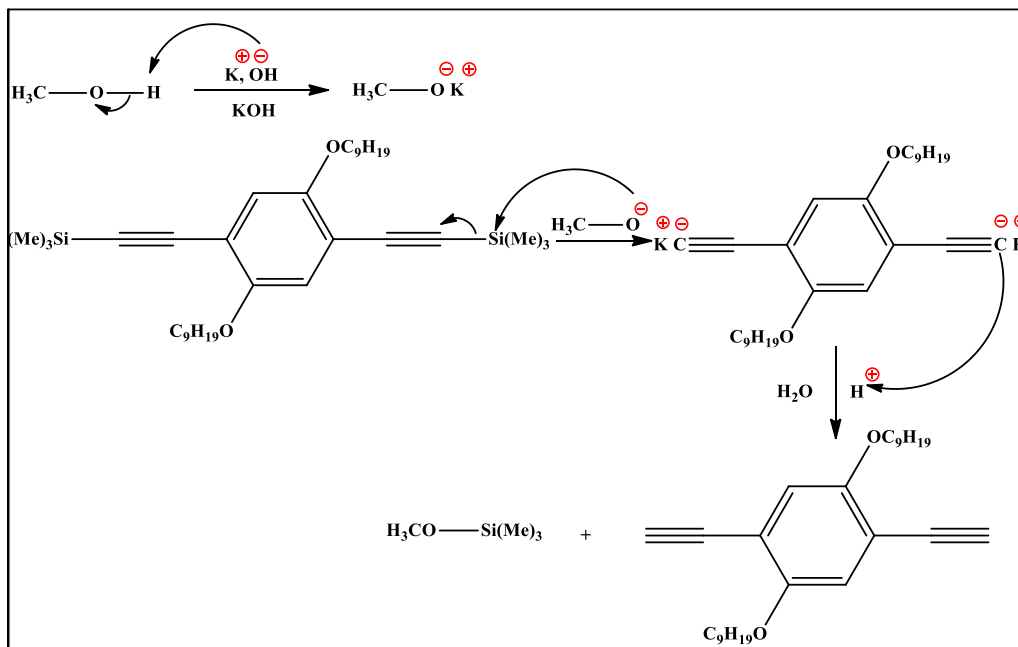


Schéma 30 : Mécanisme réactionnel de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène **a**₄.

Tableau 5 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **a₄**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (4:1) (acétate/hexane)
a₄	120	76	0.88

⇒ **Synthèse de 2,5-dinonyloxy-1,4-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] benzène A₁ :**

L'élaboration du dialdéhyde **A₁** est représentée sur le schéma 31. La préparation de ce composé peut être réalisée par l'emploi d'une réaction de couplage de Sonogashira catalysée par le Tétrakis triphénylphosphine de palladium. Pour cela, 1 équivalent de 2,5-dinonyloxy-1,4-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] benzène **a₄** est mis à réagir sous azote avec 2 équivalents de 5-bromo-3-pyridine carboxaldéhyde **a** en présence de 10 % de Pd(PPh₃)₄ et 10% de CuI dans un mélange de diisopropylamine/THF anhydre.

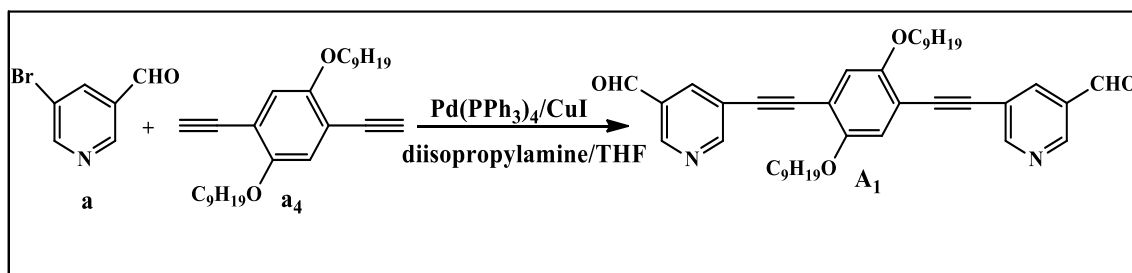


Schéma 31 : Synthèse de molécule cible de type **A₁**.

L'analyse par CCM indique la présence d'une nouvelle tâche accompagnée des produits de départ. Afin d'éliminer ces derniers, plusieurs essais de séparation par chromatographie sur colonne dans différentes éluant (le toluène puis acétate d'éthyle, le dichlorométhane / pentane puis acétate d'éthyle) et de recristallisation ont été réalisés. Le produit désiré est récupéré sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 20 %.

Tableau 6: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **A₁**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf
A₁	-	20	-

❖ Cycle catalytique

Le mécanisme de ce couplage peut être décrit selon un cycle catalytique comportant les trois étapes fondamentales (**Schéma 32**) :

1. Formation de l'espèce catalytique.
2. Addition oxydante.
3. Transmétallation.
4. Elimination réductrice.

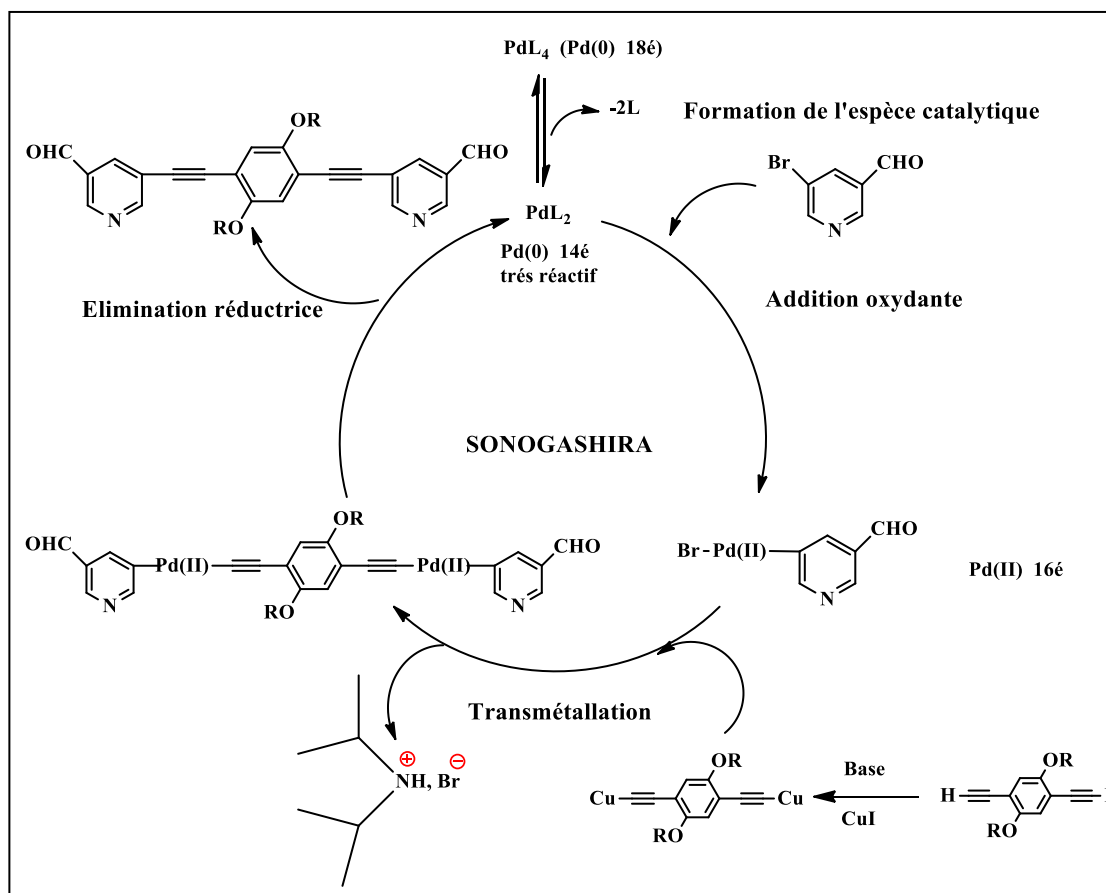


Schéma 32 : Cycle catalytique du dialdéhyde de type A₁.

➤ DIALDÉHYDE DE TYPE A₂:

Rétrosynthèse:

D'après le schéma rétrosynthétique, l'accès au dialdéhyde **A₂** indique l'emploi de la réaction de *Sonogashira* entre deux triple liaison introduites sur l'anthracène et le 5-bromo-3-pyridine carboxaldéhyde.

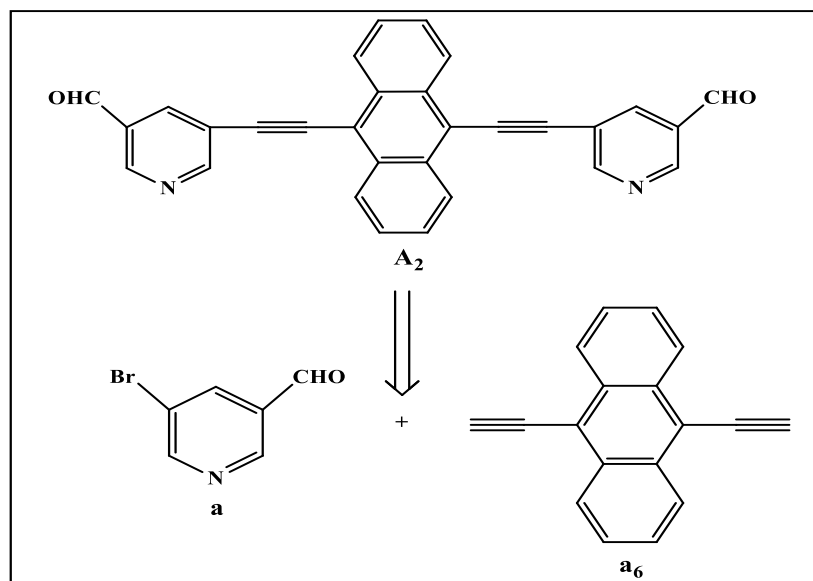


Schéma 33 : Rétrosynthèse du dialdéhyde **A₂**.

Afin de mettre en œuvre cette réaction, il fallait tous d'abord préparer le précurseur **a₆**.

Synthèse des précurseurs:

B. Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène a₆:

Afin de développer cette synthèse, il a été nécessaire d'obtenir au préalable les précurseurs indispensables indiqués sur le schéma rétrosynthétique ci-dessous.

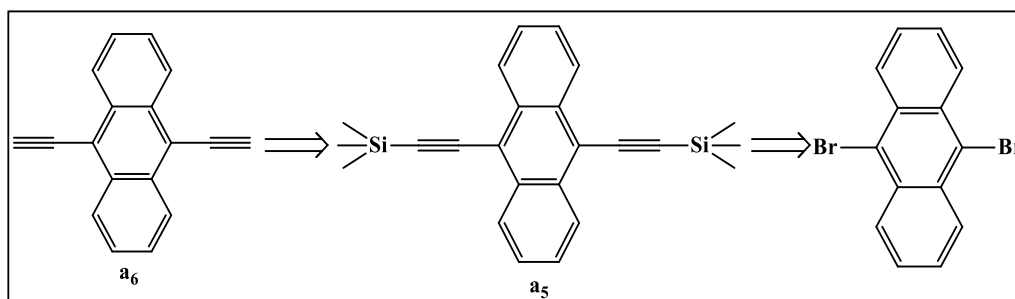


Schéma 34 : Rétrosynthèse du composé a₆.

a) Synthèse de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène a₅ :

On suit le même mode opératoire utilisé pour le composé a₃. La réaction de double couplage catalysée au palladium réalisée entre le 9,10-dibromoanthracène et 2 équivalents de triméthylsilylacétylène dans la diisopropylamine anhydre conduit après purification par chromatographie au produit désiré sous forme poudre marron foncée (**schéma 35**).

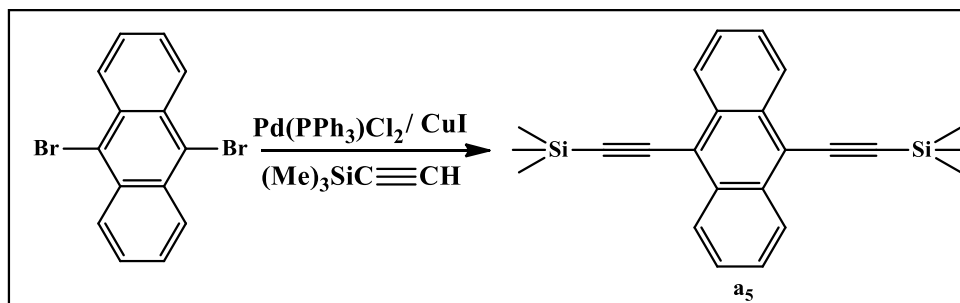


Schéma 35 : Synthèse de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl) anthracène a₅.

Tableau 7: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **a₅**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (4:1) (toluene/ hexane)
a₅	230	95	0.9

b) Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène **a₆:**

La synthèse de ce composé a été réalisée par le traitement de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl) anthracène **a₅** par un mélange de méthanol et une solution d'hydroxyde de potassium KOH pendant 2 heures à température ambiante dans le tétrahydrofurane.

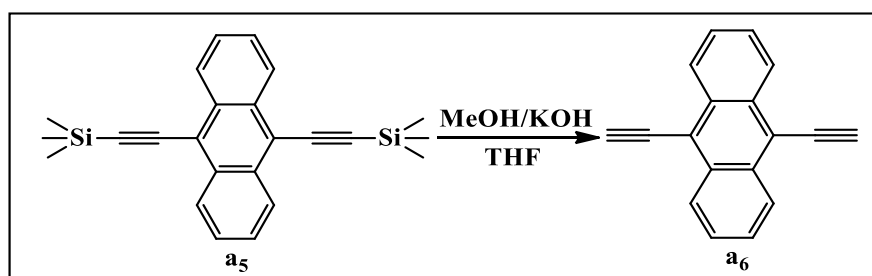

Schéma 36 : Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène **a₆**.

Tableau 8 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **a₆**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (toluene)
a₆	-	29	0.92

⇒ Synthèse de 9,10-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] anthracène **A₂:**

La préparation du dialdéhyde de type **A₂**, peut être réalisée par l'emploi d'une réaction de double couplage de Sonogashira catalysée au Pd(0).

Pour cela, deux équivalents de 5-Bromo-3-pyridine carboxaldéhyde sont mis à réagir sous azote avec un équivalent de 9,10-diéthynyl anthracène **a₆** en présence de 10% de Pd(PPh₃)₄ et de CuI, dans un mélange diisopropylamine / THF anhydre.

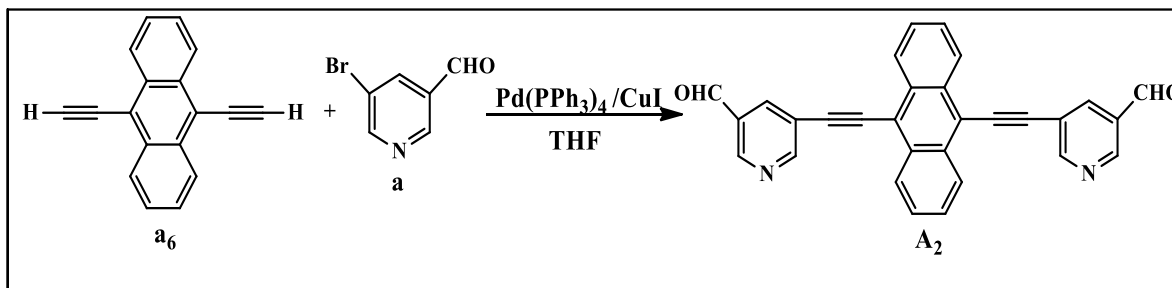
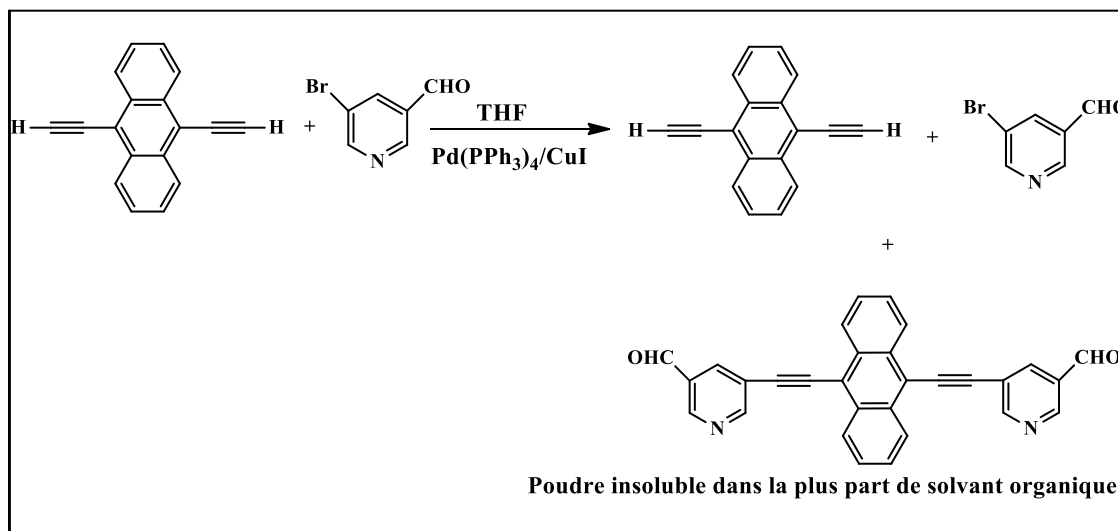


Schéma 37: Synthèse de molécule cible de type **A₂**.

L'analyse par CCM du brut réactionnel, indique la présence d'une nouvelle tache accompagnée des produits de départ. A cause de la mauvaise solubilité du précipité formé marron jaunâtre dans plusieurs solvants organiques lors de l'ajout du CH₂Cl₂, le produit désiré n'a pas pu être purifié par chromatographie sur colonne.



➤ DIALDÉHYDE DE TYPE B :

Rétrosynthèse:

Comme le montre le schéma rétrosynthétique ci-après, la synthèse de la molécule **B**, nécessite l'emploi de la réaction de *Sonogashira* entre un dérivé dihalogéné notamment le 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène et une triple liaison introduite sur le benzaldéhyde.

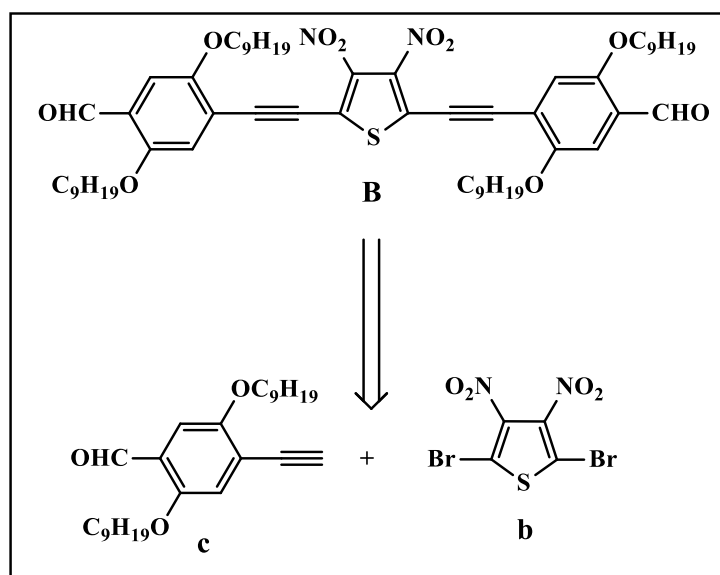


Schéma 38 : Rétrosynthèse de dialdéhyde **B**.

⇒ Synthèse de 2,5-Bis[(4-formyl-2,5-dinonyloxy)phényléthynyl] 3,4-dinitrothiophène B

Disposant du 4-éthynyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde au laboratoire (synthétisé par M^{me} Boudiba), et le 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène comme produit commercial, nous avons réalisé la réaction de double couplage de *Sonogashira* entre deux équivalents de 4-éthynyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde et un équivalent du 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène en présence de 10% de Pd(PPh₃)₄ et CuI.

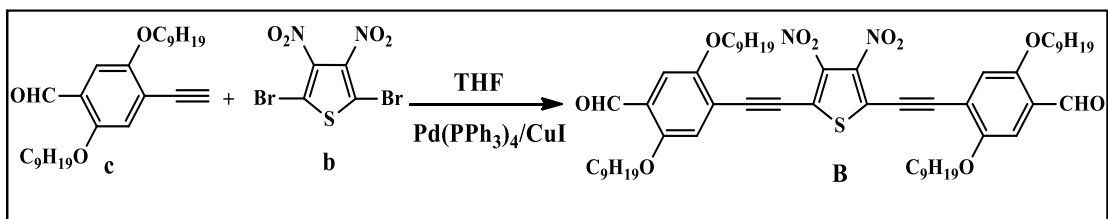


Schéma 39 : Synthèse de molécule cible de type **B**.

Là aussi, l'analyse par CCM du brut réactionnel indique la présence du produit désiré accompagnée par de faibles quantités des produits de départ. Après chromatographie sur colonne (toluène), le produit désiré est récupéré sous forme d'une huile rouge avec un rendement de 25 %.

Tableau 9 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **B**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf
B	-	25	-

➤ **DIALDEHYDE DE TYPE C :**

Rétrosynthèse:

La rétrosynthèse de cette molécule implique là aussi, l'emploi de la réaction de *Sonogashira* entre le 4-éthynyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde et la 5-Bromo-3-pyridine carboxaldéhyde.

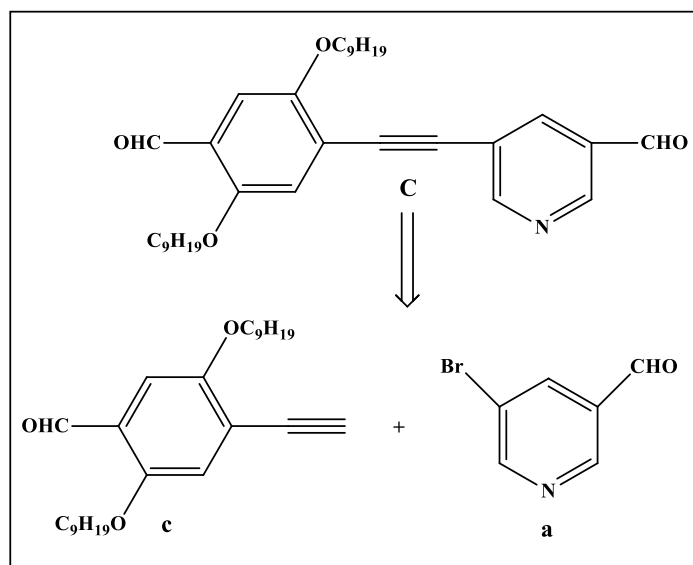


Schéma 40: Rétro-synthèse de molécule cible de type C.

⇒ Synthèse de 5-[4-formyl-2,5-dinonyloxy]phényléthynyl]-3-pyridine carboxaldéhyde C:

Comme le montre le schéma ci-après, l'emploi d'une quantité équimolaire de 4-éthynyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde et de la 5-bromo-3-pyridine carboxaldéhyde dans les mêmes conditions citées auparavant, conduit après chromatographie par colonne (toluène comme éluant) au produit désiré sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 35%.

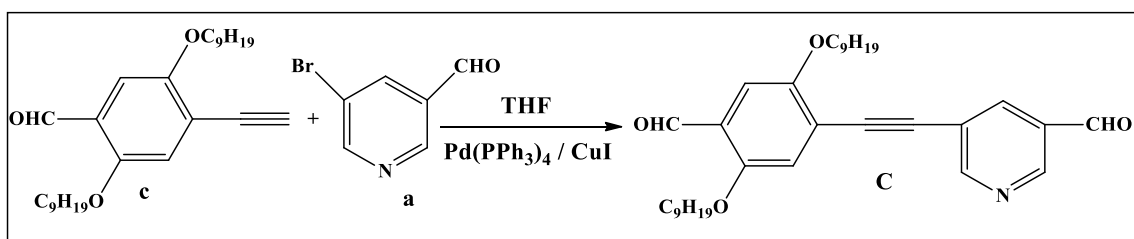


Schéma 41: Synthèse de molécule cible de type C.

Tableau 10 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **C**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf
C	-	35	-

II.4.2- Synthèse des bisphosphonates de type II

Passant maintenant à la synthèse du deuxième type de précurseurs des polymères.

➤ Bisphosphonate de type **D**

Rétrosynthèse:

Comme le montre le schéma rétrosynthétique ci-après, la synthèse de bisphosphonate de type **D** nécessite la préparation préalable de plusieurs intermédiaires essentiels (**d₁**, **d₂** et **D**).

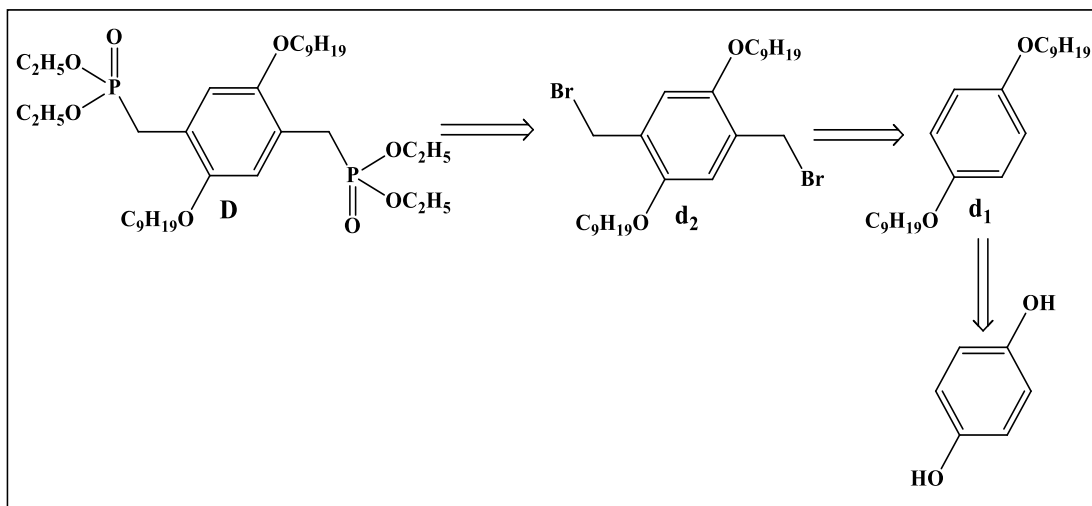


Schéma 42 : Rétrosynthèse de bisphosphonates de type **D**.

a) Synthèse des 2,5-dinonyloxybenzène **d₁**:

Pour l'élaboration de ce type de précurseur nous avons employé le mode opératoire décrit dans la littérature ^[5]. L'alkylation de l'hydroquinone en utilisant le 1-bromononane comme agent d'alkylation à température ambiante dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence d'hydroxyde de potassium pendant 3 h conduit au produit désiré **d₁**.

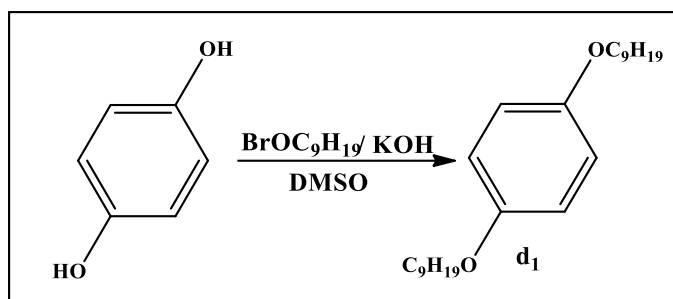


Schéma 43 : Synthèse de 2,5-dinonyloxybenzène **d₁**.

❖ **Mécanisme de la réaction**

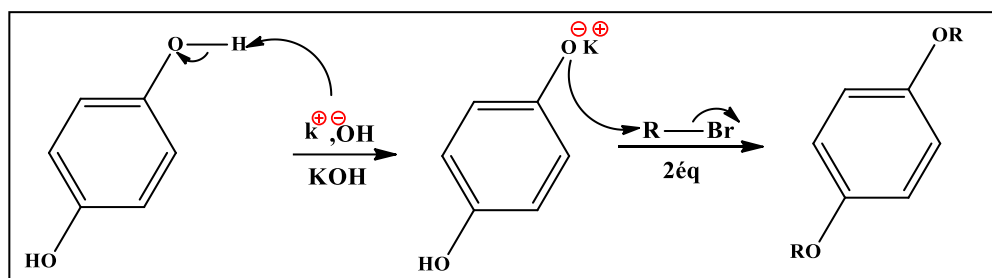


Schéma 44 : Mécanisme réactionnel de 2,5-dinonyloxybenzène **d₁**.

Tableau 11: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **d₁**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (1:1) (hexane/CH ₂ Cl ₂)
d₁	42	50	0.7

b) **Synthèse de 1,4-Bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène **d₂**** :

La fonctionnalisation du 2,5-dinonyloxybenzène est obtenue suite à l'action du NaBr et du paraformaldéhyde dans l'acide acétique par l'ajout d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique, Le mélange est agité à reflux pour conduire à la précipitation du produit désiré **d₂**.

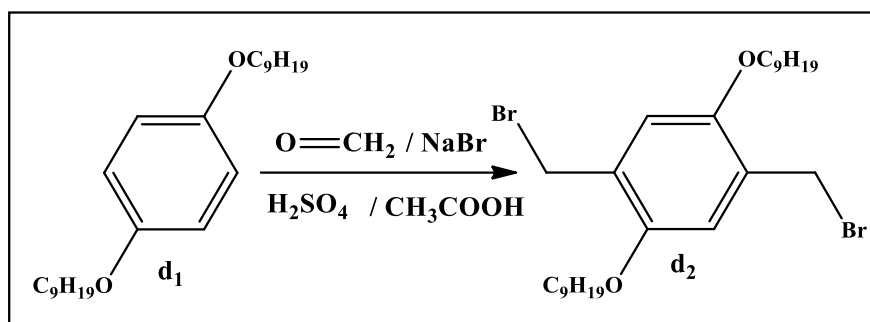


Schéma 45 : Synthèse de 1,4-Bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène **d₂**.

❖ **Mécanisme de réaction**

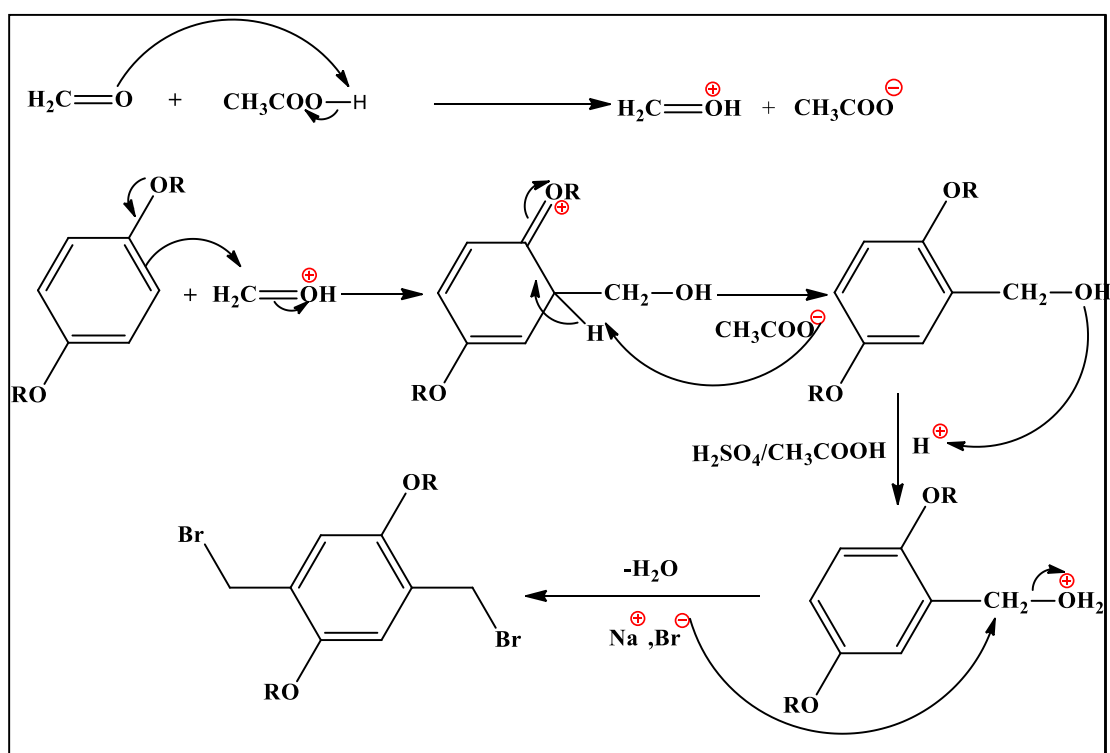


Schéma 46 : Mécanisme réactionnel de 1,4-Bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène **d₂**.

Tableau 12: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **d₂**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (0.75:0.25) (hexane/toluene)
d₂	95	83	0.72

⇒ Synthèse de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) **D** :

La synthèse des bis-phosphonates repose sur la déhalogénéation par la triéthylphosphite et la récupération de bromoéthyle évolué à la foi par distillation à reflux pendant une période de 4h. Après élimination de l'excès du triéthylphosphite le produit désiré **D** est isolé sous forme de poudre blanche.

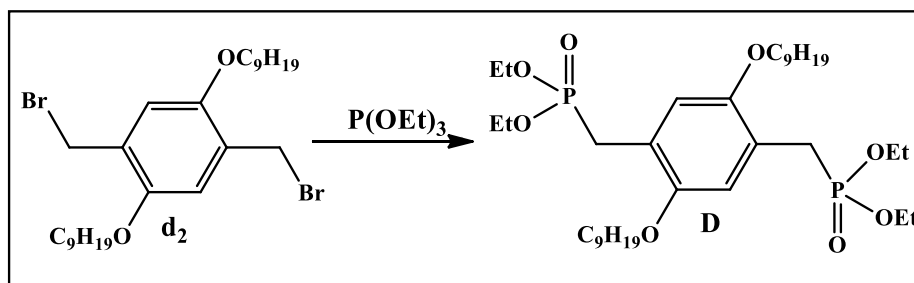


Schéma 47: Synthèse de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) **D**.

❖ Mécanisme de réaction

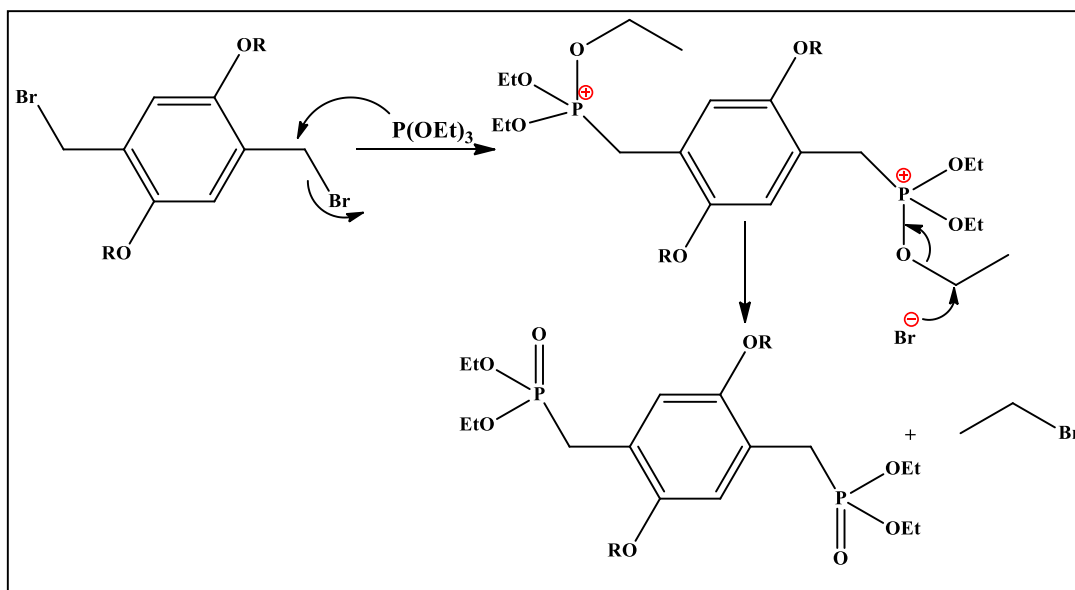


Schéma 48: Mécanisme réactionnel de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) **D**.

Tableau 13: Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **D**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (methanol)
D	58	36	0.76

➤ **Bisphosphonate de type E**

Rétrosynthèse:

Comme indiqué dans le schéma ci-dessous, nous avons engagé directement le produit **e** que nous avons déjà au laboratoire dans la dernière étape pour aboutir au monomère **E**.

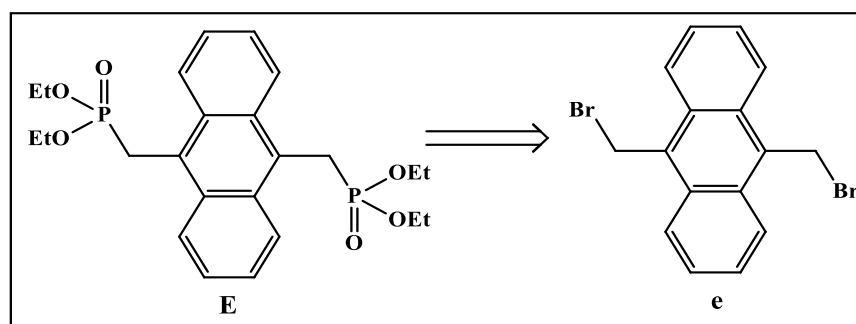


Schéma 49: Rétrosynthèse de bisphosphonates **E**.

⇒ **Synthèse de 9,10-bis(diéthylphosphorylméthyl) anthracène E:**

La synthèse de ce composé a été réalisée par le traitement de 9,10 bis(bromométhyl) anthracène par la triéthylphosphite. Le bromure d'éthyle s'élimine par distillation à reflux pendant 8h puis, on applique un vide pendant 4 h à 170°C pour éliminer l'excès de triéthylphosphite. Après retour à température ambiante le solide obtenu est recristallisé avec du diéthyléther pour donner le produit désiré sous forme d'une poudre jaune pailletée.

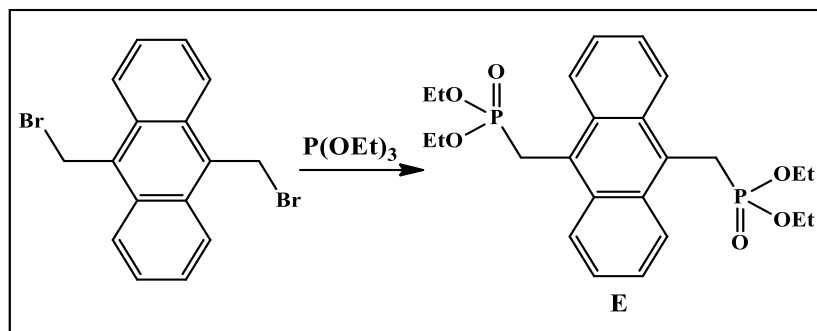


Schéma 50 : Synthèse de 9,10-bis(diéthylphosphorylméthyl) anthracène **E**.

Tableau 14 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **E**.

Précurseur	Pf (°C)	Rd (%)	Rf (methanol)
E	157	42	0.74

II.5- CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES

II.5.1- Etude par spectroscopie UV-visible:

Cette partie est consacrée à l'étude par spectroscopie UV des nouvelles molécules de type dialdéhyde synthétisées.

Afin de vérifier la réaction de couplage entre les deux précurseurs clés de la réaction de Sonogashira, nous avons tirés les spectres UV-visible des composés de types dialdéhydes ainsi que ceux de leurs produits de départ.

❖ *Dialdéhyde de type C*

La figure 22 regroupe le spectre UV du dialdéhyde **C** (en noir) ainsi que ceux des produits de départ **a** (en bleu) et **c** (en rouge) tirés dans le THF.

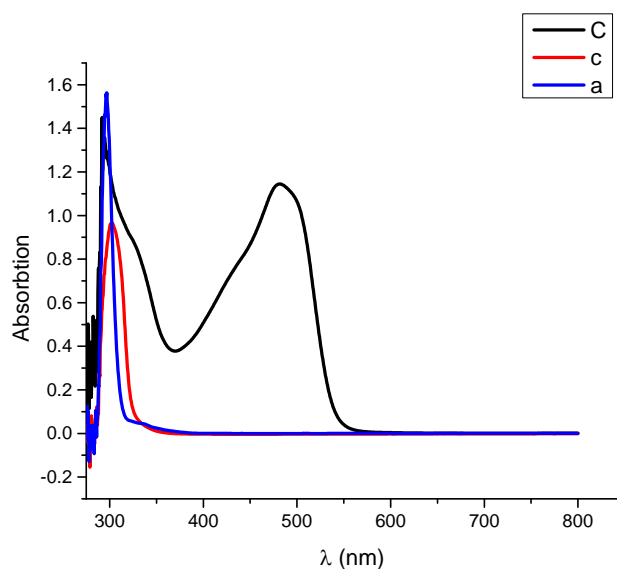
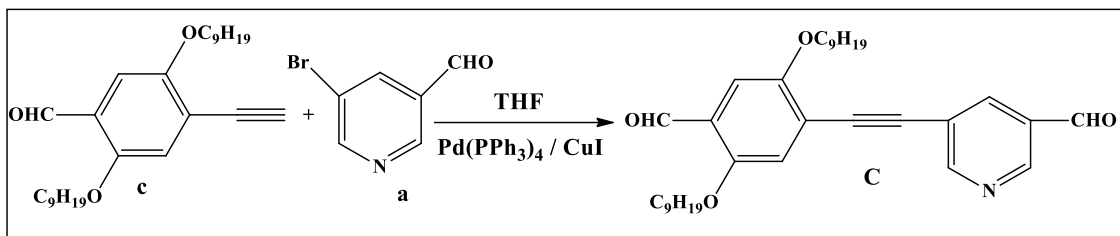


Figure 22: Spectre UV-Visible des composés a, c, C.



L'analyse du spectre du produit attendu (en noir), indique la présence d'une première bande résultante de la superposition des deux bandes d'absorption caractéristiques des produits de départ et l'apparition d'une nouvelle bande plus large à 480 nm. Nous attribuons les deux bandes intenses des produits de départ qui apparaissent à 296 nm pour **a** et 302 nm pour **c** ainsi que la bande résultante de leur superposition dans le produit d'arrivé à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein de ces composés, la nouvelle bande plus large peut être attribuable à un possible transfert de charge électronique intramoléculaire qui est due aux système π conjugué étendu. La bande plus faible attendue pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ est en générale masquée par la première bande plus intense quand le spectre est pris en solution, d'après la littérature, elle a été observée dans les spectres en phases gazeuse ^[21].

❖ *Dialdéhyde de type B*

La figure 23 regroupe le spectre UV du dialdéhyde **B** (en bleu) ainsi que ceux des produits de départ **b** (en noire) et **c** (en rouge) tirés dans le THF.

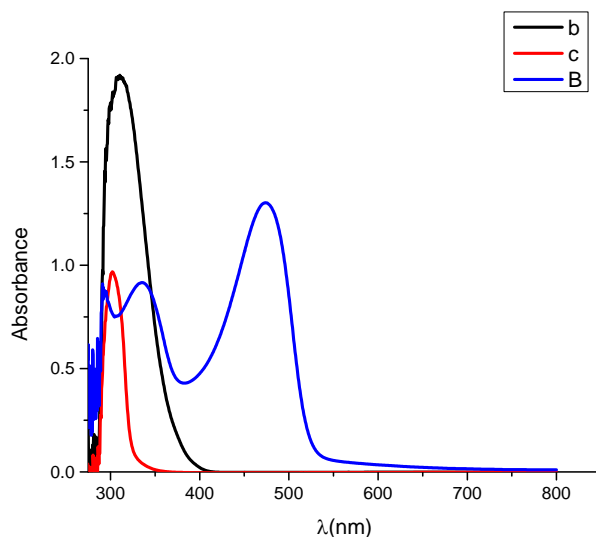
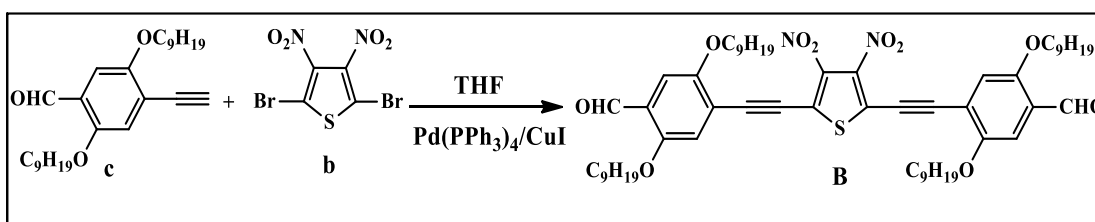
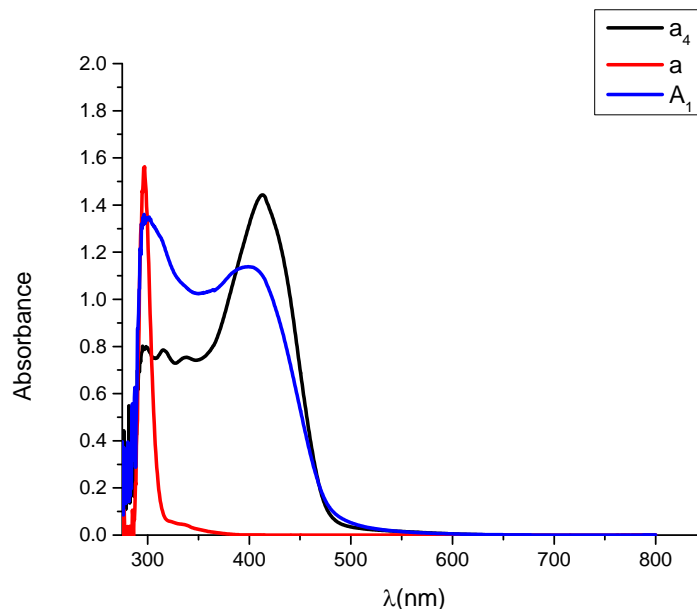
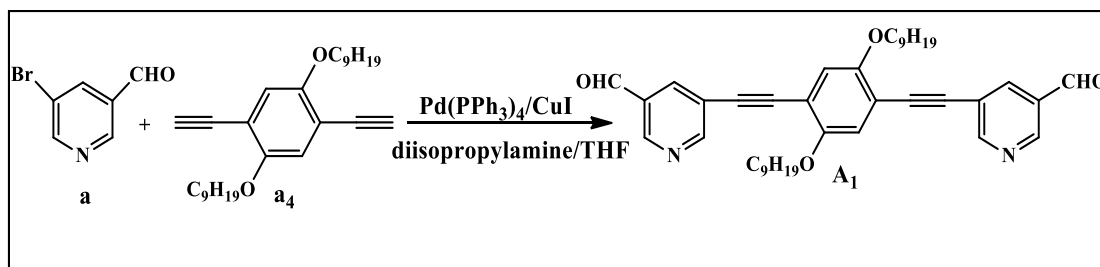


Figure 23: Spectre UV-Visible des compose c, b, B.



En analysant les spectres du dialdéhyde **B** ainsi que de leur précurseurs **c** et **b**, on note une certaines similitudes par rapport à la figure précédente, notamment le dédoublement de la première bande du nouveau dialdéhyde **B**, ceci est dû à la superposition des deux bandes caractéristiques des deux produits de départ apparaissant à 302 nm pour **c** et 312 nm pour **b**. Ces bandes peuvent être attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, on observe également une bande plus intense à 473 nm. Nous attribuant cette absorption à possible transfert de charge intramoléculaire résultant de l'extension de la conjugaison dans le dialdéhyde **B**.

❖ *Dialdéhyde de type A₁*

Figure 24: Spectre UV-Visible des composés **a**, **a₄**, **A₁**.


Pour le spectre UV-visible du dialdéhyde **A₁** ainsi que ceux de leurs produits de départ, on constate un déplacement bathochrome pour la bande d'absorption du précurseur **a₄** qui apparaît à 414 nm, ceci est dû à la présence de deux triple liaisons sur le cycle aromatique. En comparant le spectre du dialdéhyde par rapport à ceux des produit de départ, on note la présence des deux bandes caractéristiques des composés **a** et **a₄**, pour la bande d'absorption caractéristique au transfert de charge intramoléculaire observé dans les autres spectres, nous pensons qu'elle est masquée par la bande du produit de départ **a₄** qui apparaît dans le même intervalle de longueur d'onde.

II.5.2- Etude par spectroscopie IR :

La présence en spectroscopie infrarouge des absorptions pour la plus part les composés synthétisés ne laisse aucun doute sur leur formation. A titre d'exemple, nous présentons les spectres de quelques composés obtenus dans la figure 25.

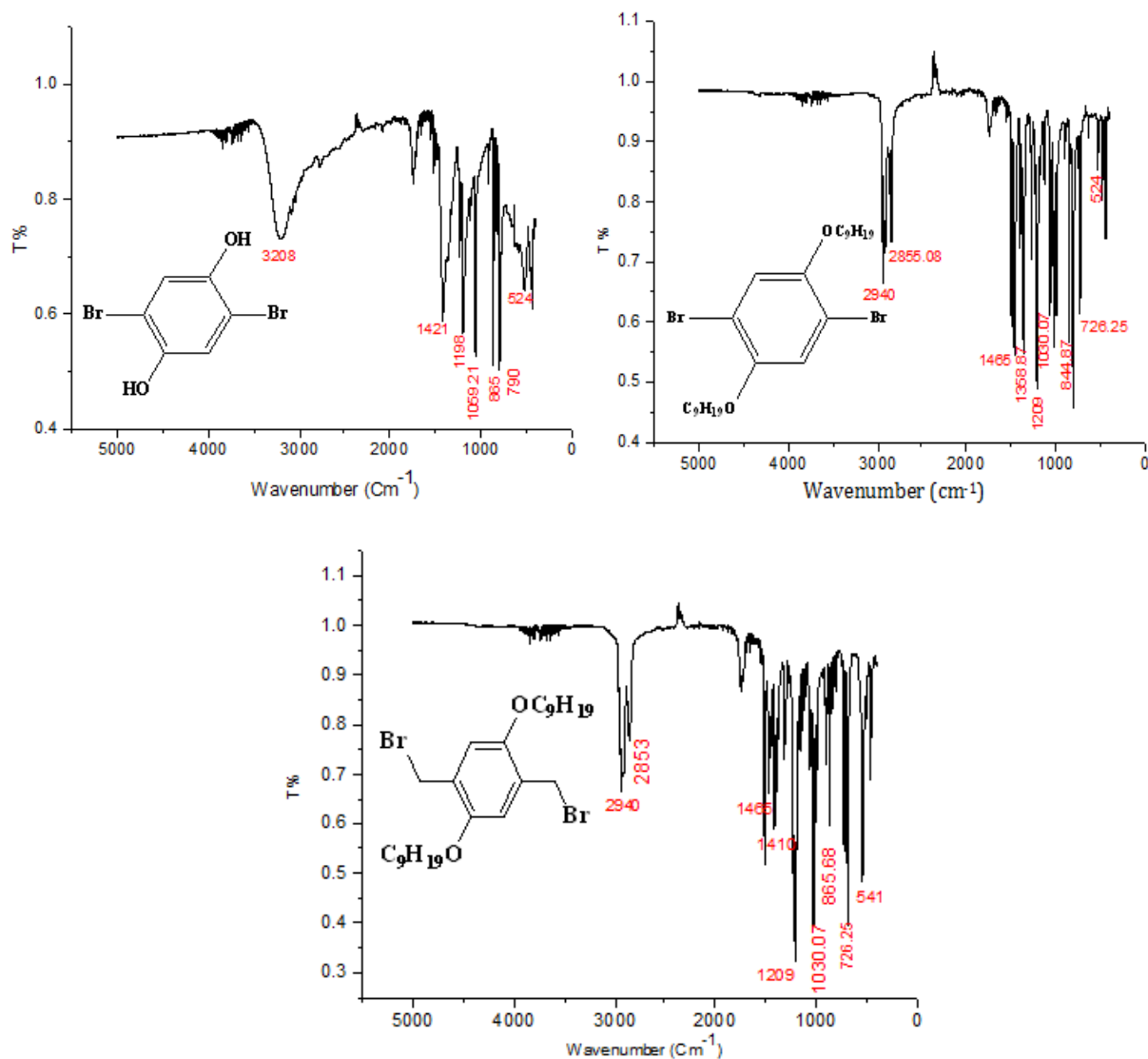
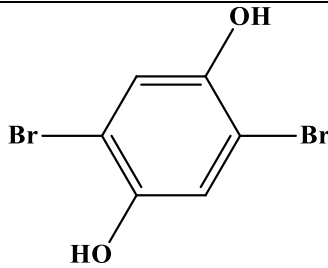
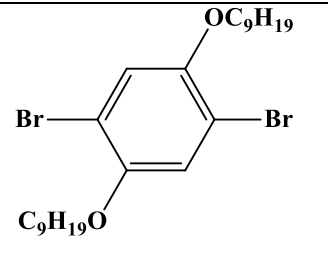
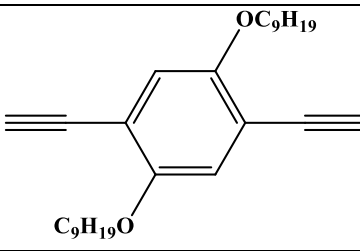
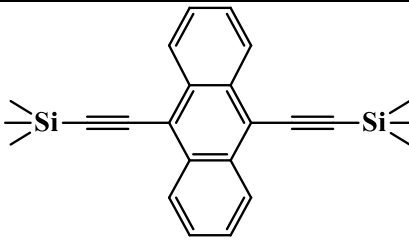
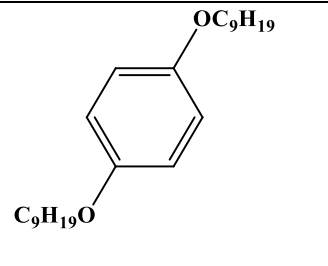
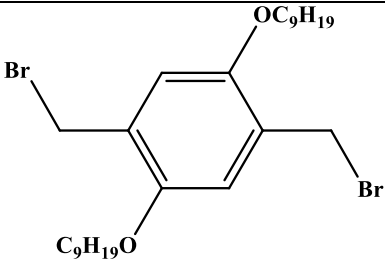
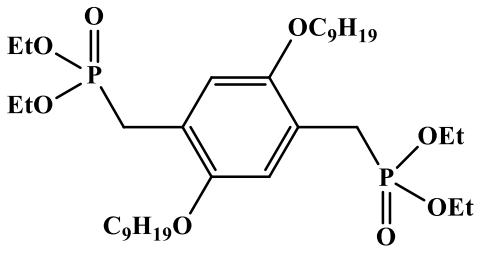
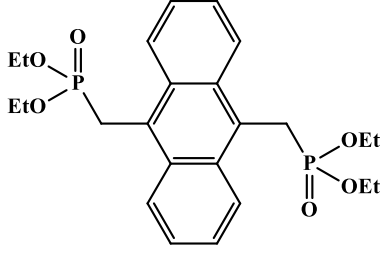
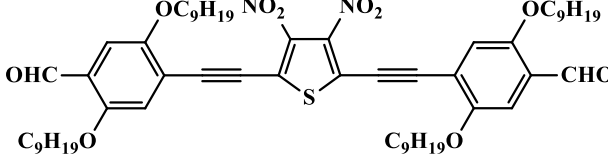
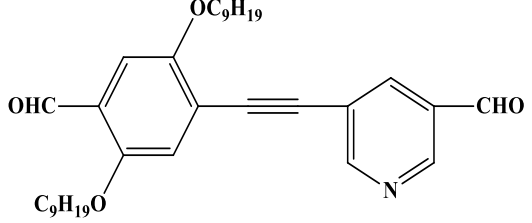


Figure 25 : Spectres infrarouge des composés a₁, a₂, d₂.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés dans le tableau qui suit.

Tableau 15 : Les résultats des analyses spectroscopiques par IR.

Les composés	Liaison et vibration
	$\nu_{\text{O-H}} = 3208 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1421 \text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{O-H}} = 1198 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1059.21 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-Br}} = 524 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 865 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O-C}} = 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1030.07 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-Br}} = 524 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 2855.08 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_3} = 1358.87 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 844.87 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_2} = 726.25 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C=O}} = 2920.77 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Halipha}} = 2834.27 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1468.17 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}} = 1212.55 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O}} = 1023.37 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1498.17 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Car-H}} = 857.81 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 730.10 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-H}} = 2849.02 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1435.40 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Si-C}} = 1248.18 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 754.40-857.81 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O-C}} = 1209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1030.07 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_2} = 2853 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_3} = 1398.41 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Car-H}} = 824 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 736.87 \text{ cm}^{-1}$

	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2940 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 2853 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}} = 1209 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O}} = 1030.07 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_3} = 1410 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-Br}} = 541 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 865.68 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_2} = 726.25 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2979.88 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 2866.24 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1473.17 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1512.85 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-O-C}} = 1180.47 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_2} = 2866.24 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_3} = 1394.24 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{P=O}} = 1271.73 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1028.83 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Car-H}} = 863.98 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-H}} = 2973 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1594 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{P=O}} = 1219 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-O-C}} = 1049 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_3} = 1410 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2936.24 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Haldé}} = 2855 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2486.75 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720.96 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}} = 1213.29 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{NO}_2} = 1369.27 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 865.68 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{C-Halipha}} = 2930 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-Haldé}} = 2855.08 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2480.51 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1733.44 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1454.59 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}} = 1219.44 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{CH}_3} = 1379.68 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Car-H}} = 855.27 \text{ cm}^{-1}$

II.5.3-Etude par spectroscopie RMN ^1H :

Les spectres RMN ^1H réalisés dans le CDCl_3 de quelques précurseurs et des molécules cibles de type dialdéhyde et bisphosphonates confirment la structure de ces composés. Les résultats tirés des spectres de quelques précurseurs sont regroupés dans le tableau ci-après.

Tableau 16 : Les résultats des analyses spectroscopiques par RMN ^1H .

Composés	RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm)
	1.12 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) 1.25-1.87 (m, 24H, $(\text{-CH}_2\text{-})_6$) 1.99 (q, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) 4.11 (t, 4H, O-CH_2) 6.73(s, 2H, $\text{-C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$)
	0.91 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) 1.29 (m, 24H, $(\text{-CH}_2\text{-})_6$) 1.82 (q, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) 3.98(t, 4H, O-CH_2 + s, 2H, $\text{-C}\equiv\text{H}$) 7.12(s, 2H, $\text{-C}_{\text{Aryl}}\text{-H}$)

Caractérisation des nouvelles molécules cibles

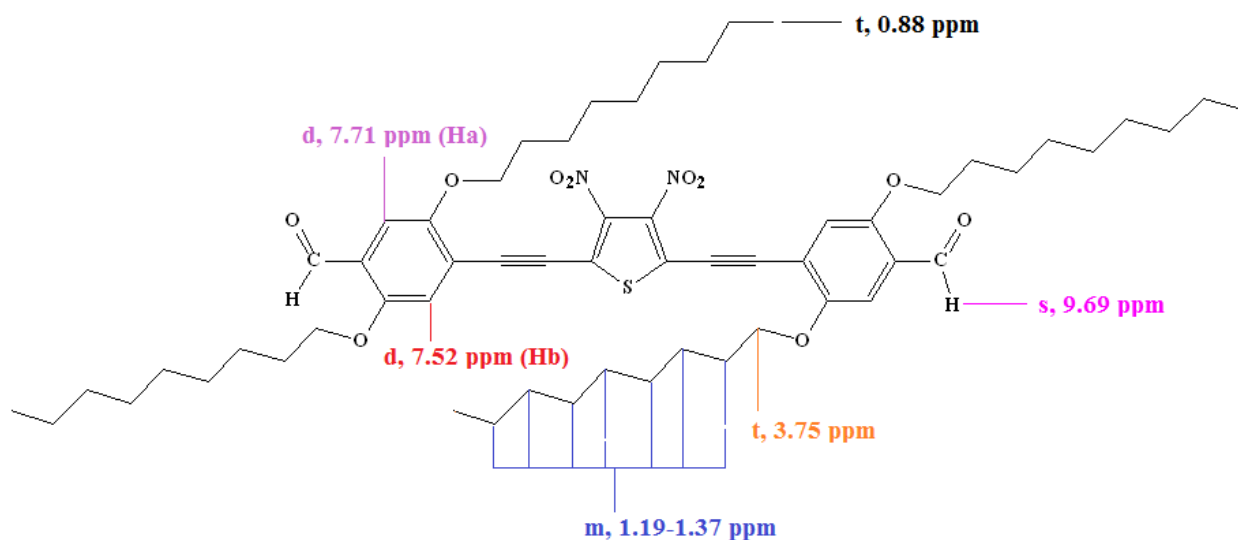
⇒ **Dialdéhyde de type B**: 2,5-Bis[(4-formyl-2,5-dinonyloxy)phényléthynyl] 3,4-dinitrothiophène B

L'analyse par spectroscopie RMN ^1H confirme la formation de ce composé, ainsi on note la présence de tous les signaux caractéristiques:

- ✓ un triplet à 0.88 ppm correspondant aux douze protons du groupement ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$).
- ✓ un multiple situé entre 1.19-1.37 ppm correspondant aux protons des groupements ($(\text{-CH}_2\text{-})_7\text{-CH}_3$).
- ✓ un triplet à 3.75 ppm caractéristique des protons du groupement ($\text{O-CH}_2\text{-}$).



- ✓ un doublet à 7.52 ppm attribuable aux deux protons du groupement (-CH_b-phényl).
- ✓ un doublet à 7.71 ppm correspondant aux deux protons du groupement (-CH_a-phényl).
- ✓ Un singulet à 9.69 ppm des deux protons d'aldéhyde.



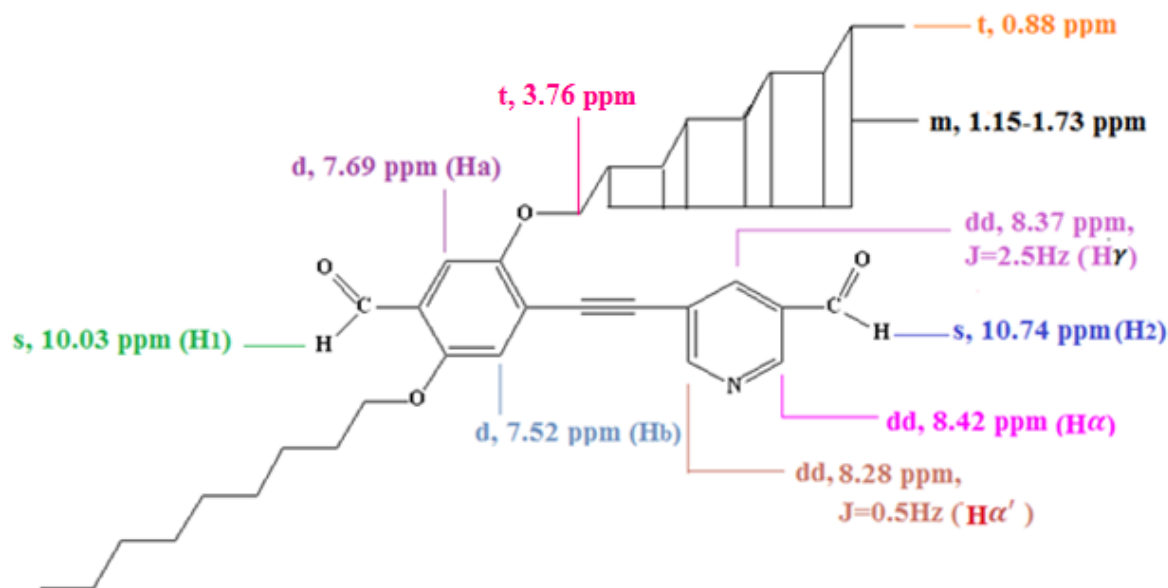
⇒ Dialdéhyde de type C: Synthèse de 5-[(4-formyl-2,5-dinonyloxy) phényléthyne]-3-pyridine carboxaldéhyde C:

Le spectre RMN ¹H réalisé dans le CDCl₃, du dialdéhyde cible C montre:

- ✓ un triplet à 0.88 ppm correspondant aux protons des groupements (CH₃-CH₂-).
- ✓ un multiple situé entre 1.15-1.73 ppm correspondant aux protons des groupements (-CH₂-)₇-CH₃).
- ✓ un triplet à 3,76 ppm des protons du groupement (O-CH₂-).
- ✓ un doublet à 7.52 ppm attribuable aux protons aromatiques (CH_b phényl).
- ✓ un doublet à 7.69 ppm caractéristique aux protons aromatiques (CH_a phényl).
- ✓ un doublet dédoublé à 8,28 ppm des protons de la pyridine CH α' avec une constante de couplage $J_{\alpha\alpha'}=0,5$ Hz.
- ✓ un doublet dédoublé à 8,37 ppm correspondant de proton de la pyridine CH γ avec une constante de couplage $J_{\gamma\alpha}=2,5$ Hz.
- ✓ un doublet dédoublé à 8.42 ppm caractéristique au proton de la pyridine (CH α pyridine).



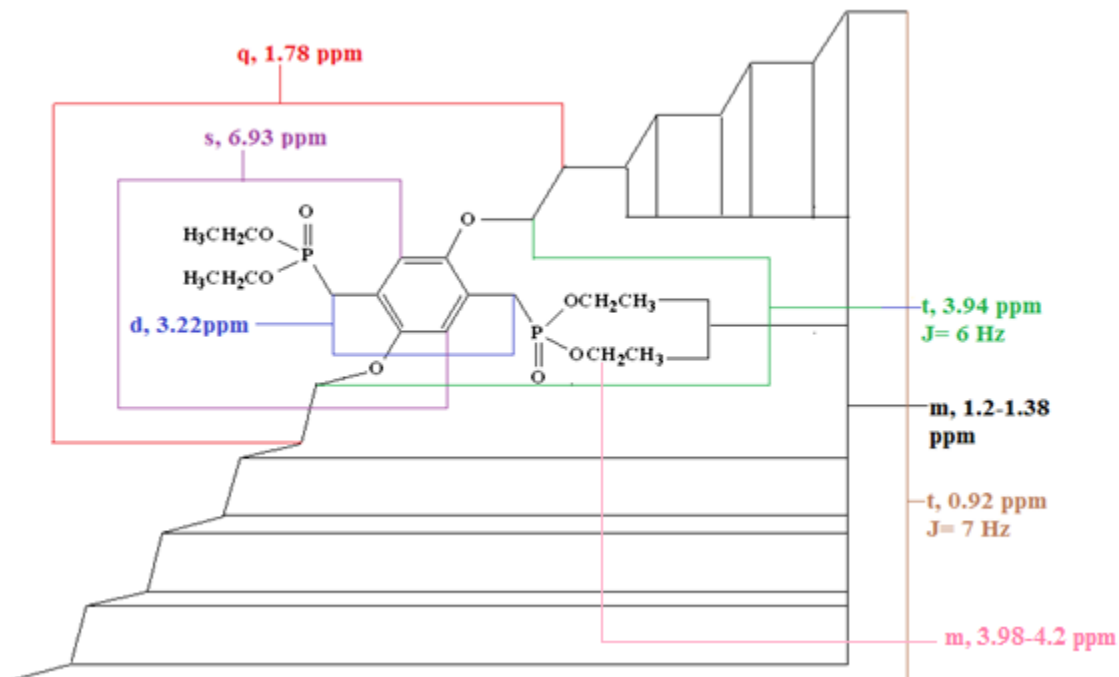
- ✓ un singulet à 10.03 ppm attribuable au proton de l'aldéhyde **CH₁**.
- ✓ un singulet à 10.74 ppm plus déblindé attribuable au proton de l'aldéhyde **CH₂**.



➤ **Bisphosphonate D**: 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) D

L'étude spectrale de la nouvelle molécule cible **D** par RMN ¹H confirme la formation de ce composé par la présence :

- ✓ d'un triplet à 0.92 ppm correspondant aux six protons du groupement (**CH₃-CH₂-**) avec une constante de couplage J=7 Hz.
- ✓ un multiplet situé entre 1.2-1.38 ppm correspondant aux deux types de protons des groupements (**-CH₂-**)₆-CH₃ + (**CH₃-CH₂-O-P**)).
- ✓ un quintuplet à 1.78 ppm caractéristique des quatre protons du groupement (**O-CH₂-CH₂-CH₂**).
- ✓ un doublet à 3,22 ppm attribuable aux quatre protons du groupement (**O-P-CH₂-Ar**).
- ✓ un triplet à 3.94 ppm correspondant aux douze protons du groupement (**O-CH₂-**) avec une constante de couplage J=6 Hz.
- ✓ un multiple situé entre 3.98-4.2 ppm caractéristique des huit protons du groupement (**CH₃-CH₂-O-P**).
- ✓ et enfin un singlet à 6.93 ppm plus déblindé attribuable aux deux protons aromatiques.





- [1] T. Yamamoto, *Bull Chem Soc Jpn.*, **1999**, 72, 621–654.
- [2] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv Mater.*, **2002**, 14 *Issu.7*, 477–487.
- [3] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew Chem.*, **1998**, 110, 416.
- [4] H. H. Hörhold, J. Opfermann, *Makromol Chem.*, **1970**, 131, 105-132.
- [5] D. A. M. Egbe, *Macromol Chem Phys.*, **1998**, 199, 2683.
- [6] U. H. F. Bunz. *Chem Rev.*, **2000**, 100, 1605-1644.
- [7] S. Bages, *Thèse de doctorat de l'université des sciences et technique de Lille*, **1989**.
- [8] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 16, 4467-4470.
- [9] L. Horner, H. M. R. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Ber.*, **1959**, 92, 2499-2505.
- [10] J. M. J. Williams (Ed.), *Oxford University Press*, **1996**.
- [11] L. Kurti, B. Czako, *Academic Press*, **2005**, 810, 242-243.
- [12] G. Brizius, G. N. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H. C. zur Loye, U. H. F Bunz. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12435-12440.
- [13] U. H. F. Bunz. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 998–1010.
- [14] S. Pfeiffer, H. H. Horhold, *Macromol Chem Phys.*, **1999**, 200, 1870-1878.
- [15] Q. Chu, Y. Pang, L. Ding, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3848-3853.
- [16] D. A. M. Egbe, B. Carbonnier, E. Birckner, U. W. Grummt, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 1023-1067.
- [17] J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **2002**, 35, 8681-8683.
- [18] L. F. Tietze, Th. Eicher, *University Science: Mill Valley, CA.*, **2002**, 35, 8681-8683.
- [19] O. Usluer, C. Kastner, M. Abbas, C. Ulbricht, V. Cimrova, A. Wild, E. Birckner, N. Tekin, N.S. Saricifti, H. Hoppe, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2012**, 50, 3425.
- [20] P. D. Vellis, J. A. Mikroyannidis, D. Bagnis, L. Valentini, J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 1173-1181.
- [21] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, *Identification spectrométrique des composés organiques*, Paris, **1998**.

Conclusión

Générale

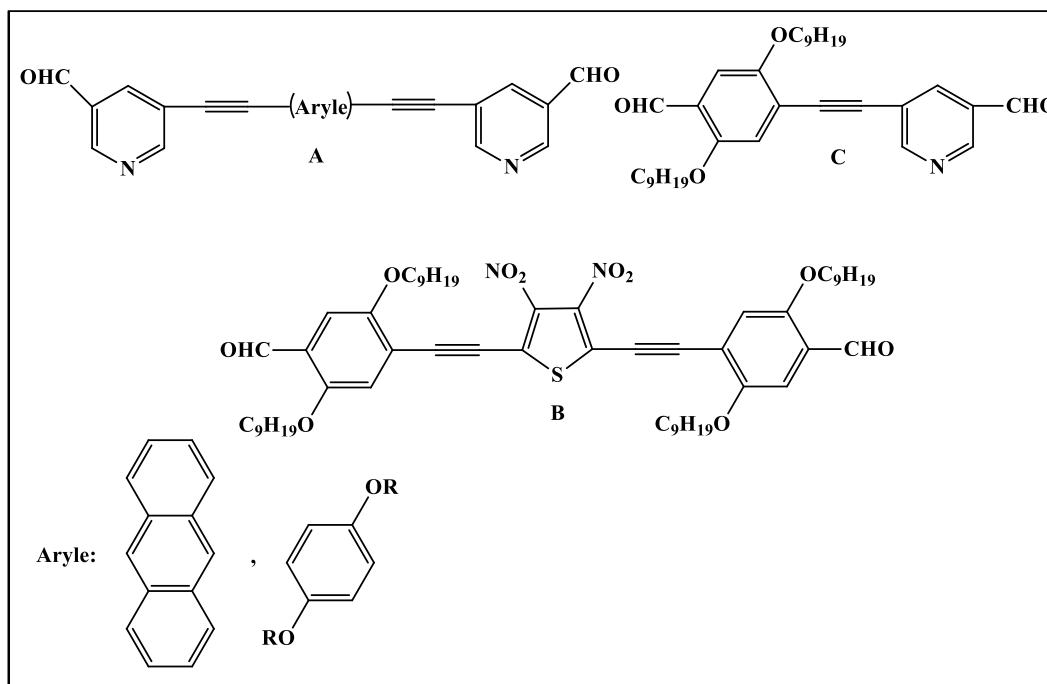


Le présent travail se situe dans le cadre général des matériaux organiques à propriétés optoélectroniques remarquables essentiellement basés sur les polymères π -conjugués.

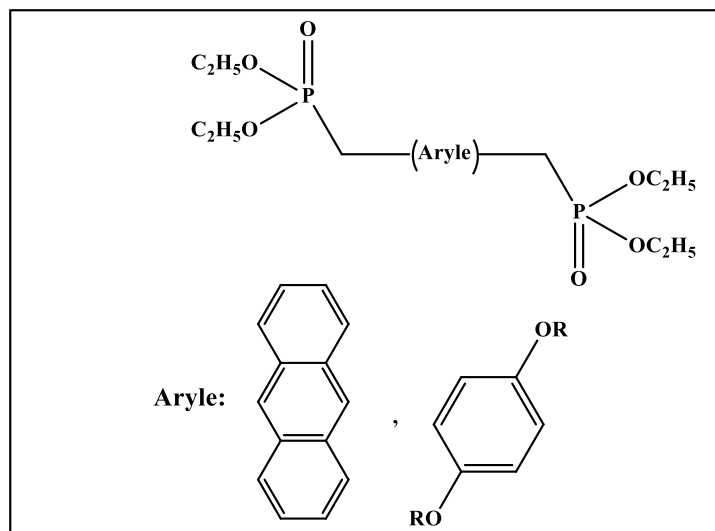
Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à développer une nouvelle série de précurseurs potentiels de tels polymères.

Après un bref rappel bibliographique sur les différentes méthodes de synthèse de ce type de matériaux et sur la base d'une étude rétrosynthétique des polymères visés, deux types de précurseurs clés de la réaction *d'oléfination de Horner-Wadsworth-Emmons* ont été retenus.

⇒ la première famille concerne des composés de type dialdéhydes à système π -conjugués étendus.



⇒ la deuxième implique des composés contenant des unités de type aryle disubstitués par deux fonctions phosphonates.



Afin d'accéder aux intermédiaires puis aux molécules cibles, toute une variété de protocoles de synthèse ont été employées, pour la synthèse des nouvelles molécules de type dialdéhyde, nous avons employé la réaction de *Sonogashira-Hagihara* catalysée par le Pd^0 .

Afin de confirmer la formation des précurseurs et des molécules cibles, ces composés ont été bien identifiés par les techniques d'analyses spectrales UV-Visible, Infra rouge et RMN 1H .

L'élaboration des polymères à partir des deux types de précurseurs obtenus fera la suite de ce travail.

Partie
expérimentale



I. INDICATIONS GÉNÉRALES :

I. 1-RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés pour la majorité des composés synthétisés, sur un spectrophotomètre d'RMN Bruker Avace DPX (500 MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm et le solvant deutéré utilisé est indiqué entre parenthèses (nous avons utilisé du CDCl_3).

Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés : **s** : (singulet), **d** : (doublet), **t** : (triplet), **q** : (quintuplet), **dd** : (doublet dédoublé) et **m** : (multiplet).

Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz.

I.2- SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE :

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Vertex 70 marque Bruker MIR-ATER.

I.3- SPECTROMÉTRIE UV-Visible :

Les mesures de spectrométrie UV-Visible ont été enregistrés sur un spectromètre UV-160 1PC spectrophotométrie SHIMADZUIR.

I.4-POINT DE FUSION :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

I.5-CHROMATOGRAPHIE :

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice 60 A C-C 70-200 μm .



I.6-DÉSHYDRATATION DES SOLVANTS UTILISÉS :

Les solvants utilisés ont été déshydratés chacun par son desséchant correspondant :

DMSO: Séché sur tamis moléculaire.

THF: distillé sur sodium/benzophénone, conservé sur sodium.

Diisopropylamine: distillé sur KOH, conservé sur KOH.

I.7- RÉACTIONS :

La majorité des réactions chimiques ont été conduites sous azote.

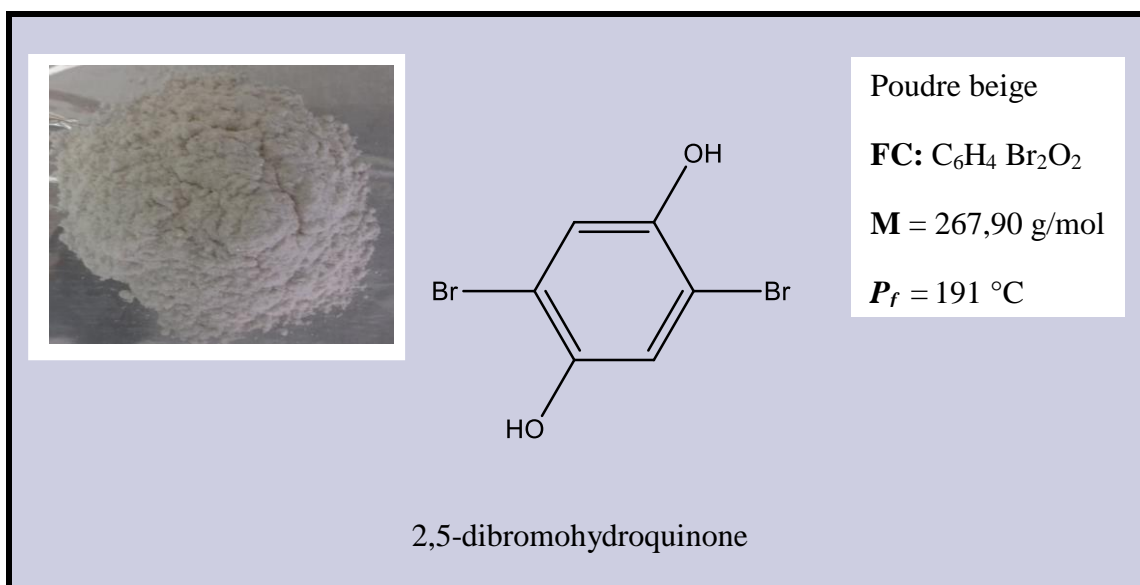


II. SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS

II. 1. Synthèse des dialdéhydes

II. 1. 1. Synthèse des intermédiaires

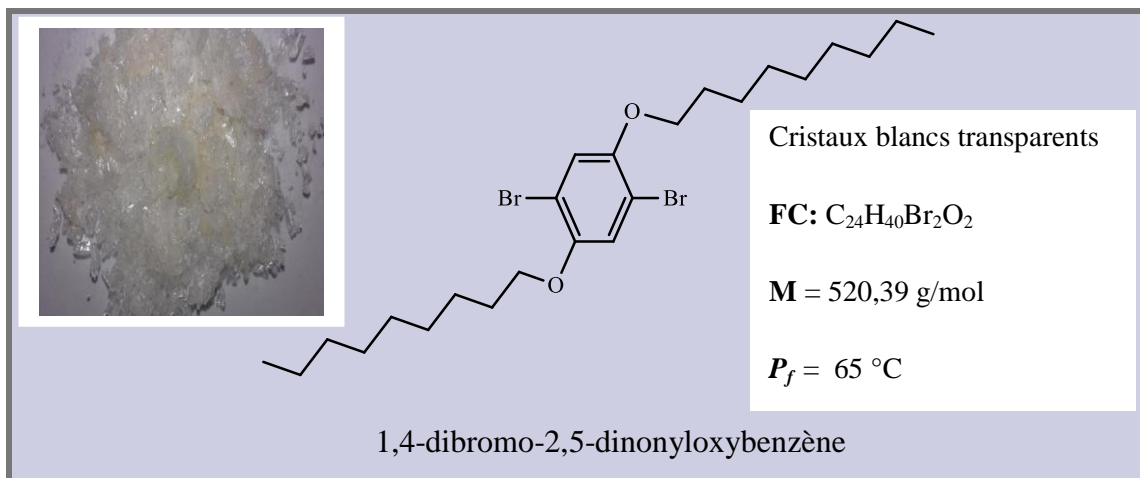
❖ Synthèse de 2,5-dibromohydroquinone a₁



On introduit dans un ballon à fond rond de 500 ml, 5g (45,4mmol) d'hydroquinone et 50 ml d'acide acétique glaciale, on laisse la suspension sous agitation pendant 15 min, ensuite on ajoute, en continuant l'agitation, goutte à goutte 4,64 ml (90.8 mmol) d'une solution de dibrome diluée dans 10 ml d'acide acétique glaciale pendant 30 min à température ambiante. Une fois l'addition terminée le mélange est maintenu sous agitation encore 2 heures. Après l'ajout total de la solution de dibrome, la solution devient orangée et limpide. A la fin de la réaction 100 ml d'eau distillée sont ajoutées, le précipité blanc formé est isolé par filtration, on lave le solide avec l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide acétique, après séchage et recristallisation dans l'eau distillée, le produit désiré est récupéré sous forme d'une poudre beige avec un rendement de 47%.

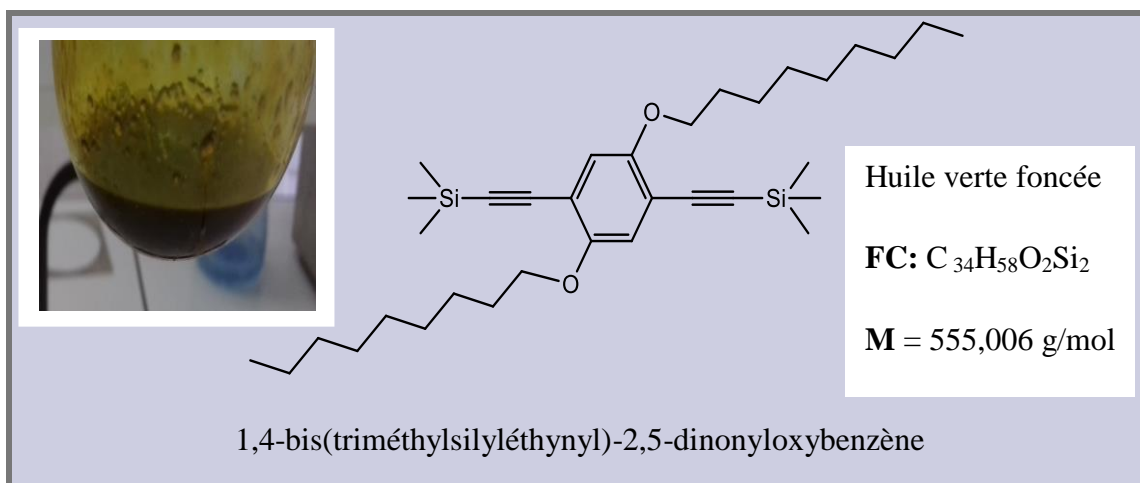


❖ Synthèse de 1,4-dibromo-2,5-dinonyloxybenzène a_2



Dans un ballon tricol de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant, on introduit 9.874 g (17.59 mmol) d'hydroxyde de potassium (KOH) avec 62 ml de diméthylsulfoxyde (DMSO) pendant 2 h à température ambiante. Ensuite on ajoute 5 g (18,52 mmol) de 2,5-dibromo-hydroquinone a_1 , 7,43 ml (38,87 mmol) de 1-bromononane. On laisse la suspension sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. A la fin de la réaction le produit résultant est transvasé dans 124 ml d'eau distillée glacée. Le précipité beige formé est filtré, séché et recristallisé dans l'hexane pour donner 6,4 g de cristaux blancs transparents avec un rendement de 66 %.

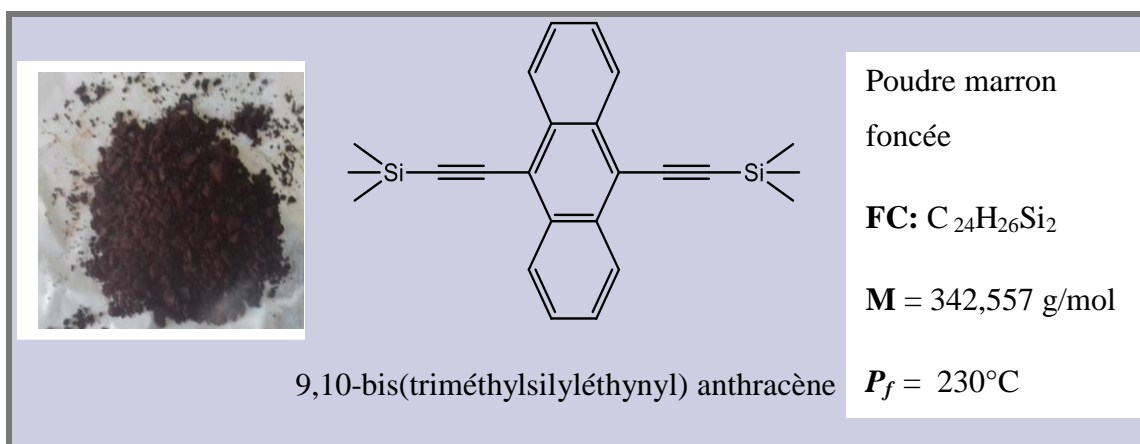
❖ Synthèse de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène a_3





On dissout 5 g (9.608 mmol) de 1,4-dibromo-2,5-nonyloxybenzène **a**₂, 674,39 mg (0,9608 mmol) de Pd (PPh₃)₂Cl₂ et 182,98 mg (0,9608 mmol) de CuI dans 50 ml de diisopropylamine dégazée préalablement. On ajoute goutte à goutte et très lentement 2,77 ml (20 mmol) de triméthylsilylacétylène. Le mélange est agité à reflux pendant 8 h. Après retour à température ambiante, 100 ml de toluène sont ajoutés, le précipité de sel d'ammonium formé est isolé par filtration et le filtrat recueilli et évaporé. Après chromatographie sur gel silice en éluant au toluène, 5 g de sont obtenus sous forme d'un huile verte foncée avec un rendement de 93 %.

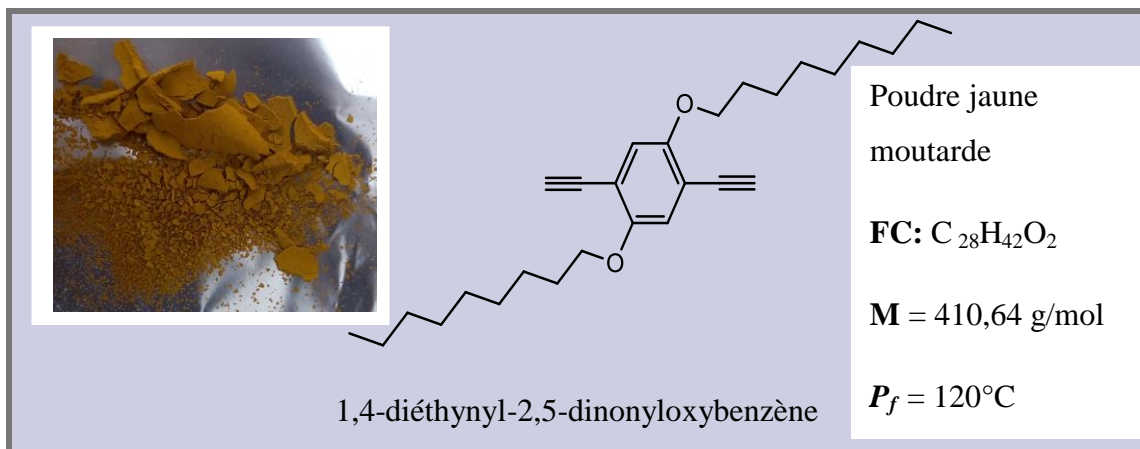
❖ Synthèse de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl) anthracène **a**₅



On suit le même mode opératoire utilisé pour le composé précédent. On ajoute 3.30 g (9,82mmol) de 9,10-dibromoanthracène, 68,93 mg (0,982mmol) de Pd(PPh₃)₂Cl₂ et 18,79 mg (0,982 mmol) de CuI dans la solution de diisopropylamine (60 ml) dégazée préalablement avec l'azote. 2,843 ml (20,52 mmol) de triméthylsilylacétylène est ajouté. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 24 h. Après refroidissement 150 ml de toluène sont ajoutés, le précipité de sel d'ammonium est séparé par filtration. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu est chromatographié sur gel de silice avec du toluène comme éluant pour donner 3,20 g de poudre marron foncée avec rendement de 96 %.

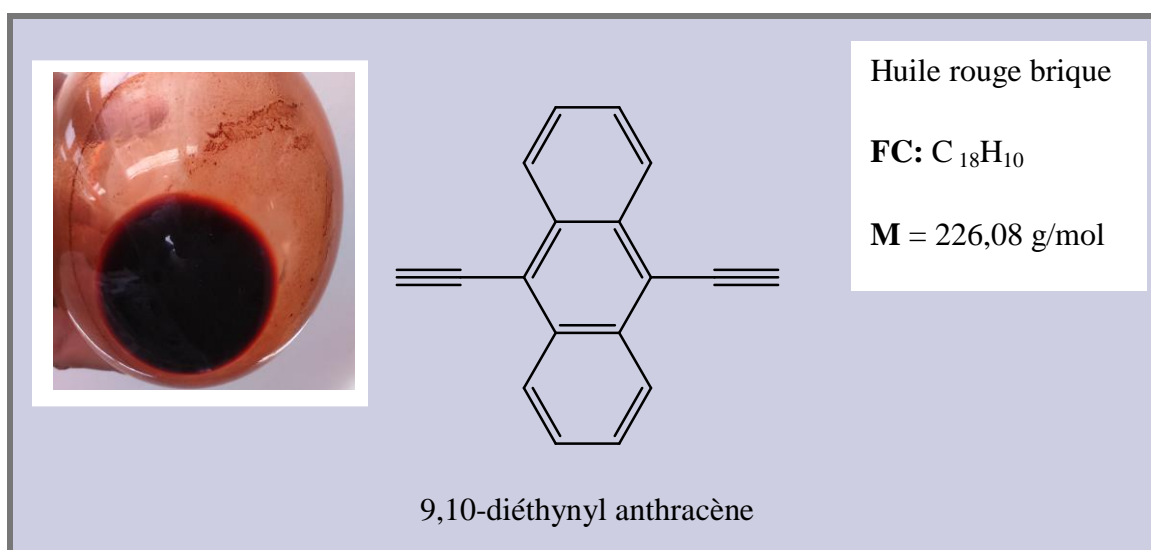


❖ Synthèse de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène **a₄**



On dissout 5 g (9 mmol) de 1,4-bis(triméthylsilyléthynyl)-2,5-dinonyloxybenzène **a₃** dans 108 ml de THF et on laisse la solution sous agitation à température ambiante. Après 15 mn, on ajoute un mélange d'hydroxyde de potassium à 20 % (15,17 ml) et 106,19 ml de méthanol. On arrête la réaction après 3 h, le mélange réactionnel est séché au NaSO₄, puis les solvants sont évaporés et le résidu est chromatographié (gel de silice, toluène), pour donner 2,81g d'une poudre jaune moutarde avec un rendement de 76%

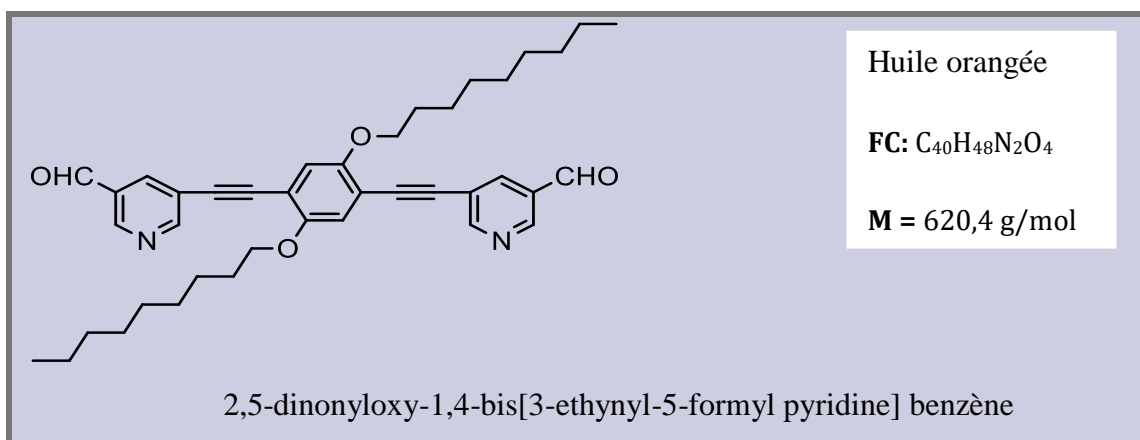
❖ Synthèse de 9,10-diéthynyl anthracène **a₆**





Comme pour le produit précédent, on ajoute dans un tricol (3.20g, 9,341 mmol) de 9,10-bis(triméthylsilyléthynyl)anthracène **a₅** 112 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 min, puis on ajoute un mélange de 110,2 ml de méthanol et 15,74 ml (20%) de KOH. On arrête la réaction après 3 h, puis séché sur NaSO₄, le précipité formé est isolé par filtration et le filtrat recueilli et concentré sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant: toluène). Le composé désiré est isolé sous forme huile rouge brique avec rendement 29%.

❖ Synthèse de 2,5-dinonyloxy-1,4-bis[3-éthynyl-5-formyl pyridine] benzène **A₁**

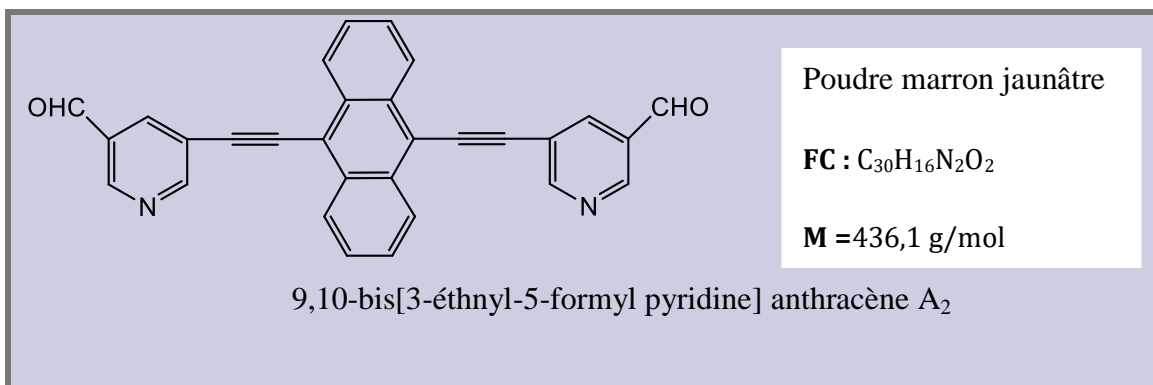


Le dialdéhyde **A₁** est synthétisé en suivant le même protocole utilisé pour ce type de composés. Un mélange de 1 g (2,535 mmol) de 1,4-diéthynyl-2,5-dinonyloxybenzène **a₄** et 0.9465 g (5,1135 mmol) de 3-Bromo-5-pyridine carboxylate dans 200 ml de THF et 60ml de diisopropylamine, est dégazé à l'azote pendant 1 h. Tétrakis(triphénylphosphine) palladium Pd(PPh₃)₄ (0.281 g, 0.2535 mmol) et l'iodure de cuivre (0.0463g, 0.2535 mmol) sont ajoutés par la suite. Le mélange est maintenu sous atmosphère d'azote et sous agitation pendant encore 1 h à température ambiante, 2 h à 50 °C et 24 h à 70 °C. Au terme de la réaction 100 ml de toluène sont additionnés et le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le précipité de sel de diisopropylammonium formé.



Après évaporation des solvants, le produit résultant est purifié par chromatographie sur colonne dans différents éluant (gel de silice, toluène puis acétate d'éthyle, le dichlorométhane/pentane puis acétate d'éthyle). Le produit désiré est isolé sous forme d'une huile orangée avec un rendement de 20 %.

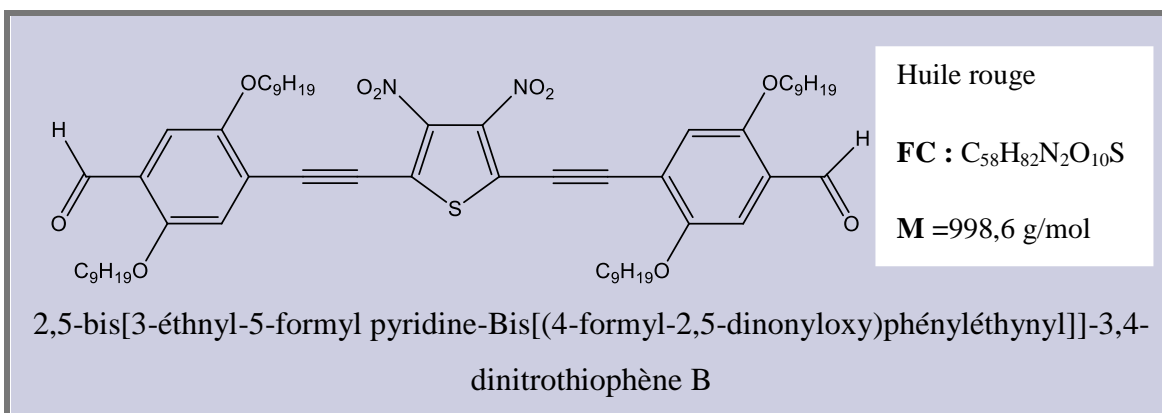
❖ Synthèse de 9,10-bis[3-éthnyl-5-formyl pyridine] anthracène A_2



Le 9,10-bis[3-éthnyl-5-formyl pyridine] anthracène A_2 est synthétisé en suivant le même mode opératoire que A_1 . Un mélange, de 0,4 g (1,767 mmol) de 9,10-diéthnyl anthracène a_6 et 0,65g (3,535 mmol) de 5-bromo-3-pyridine carboxaldéhyde dans 200 ml de THF et 50 ml de diisopropylamine, est dégazé par l'azote pendant 1 h. Tétrakis (triphénylphosphine) palladium (0,204 g, 0,1767mmol) et l'iodure de cuivre (0,034g, 0,1767 mmol) sont ajoutés par la suite. Au terme de la réaction 100 ml de toluène sont additionnés et le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le précipité de sel de diisopropylammonium. Après évaporation solvants, le composé désiré est obtenu sous forme d'une poudre marron jaunâtre après l'addition de dichlorométhane.

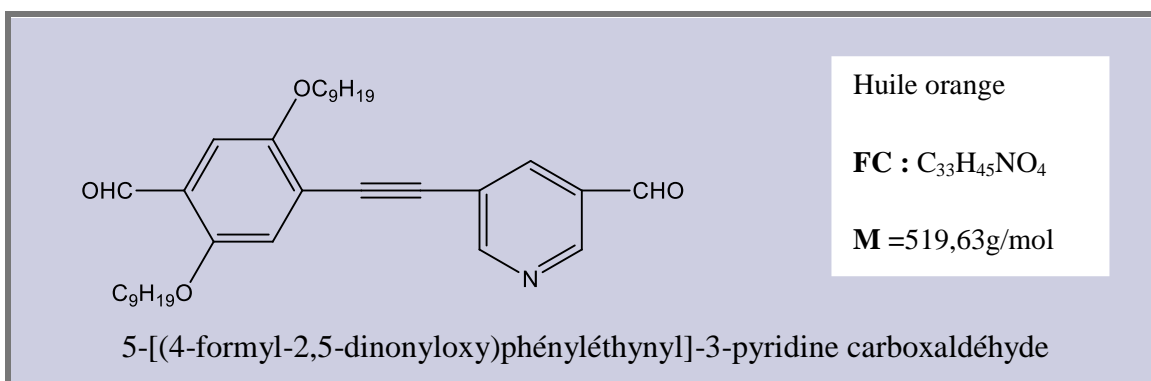


❖ Synthèse de 2,5-bis[3-éthnyl-5-formyl pyridine-Bis[(4-formyl-2,5-dinonyloxy)phényléthylyl]]-3,4-dinitrothiophène B



A une solution de diisopropylamine anhydre (50ml) et tétrahydrofurane (150ml) dégazée sous azote pendant 1h, on ajoute (1g ; 3,032mmol ; 1éq) de 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène, 4-éthnyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde (2,51g ; 6,064mmol ; 2éq), Pd (PPh₃)₄ (0,35g, 0,3032mmol, 0,1éq), CuI (0,0577g ; 0,3032mmol; 0,1éq), le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux pendant 24h, Après retour à température ambiante, on ajoute ensuite (100ml) de toluène, le précipité du sel d'ammonium formé est isolé par filtration. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice en éluant au toluène pour conduire après évaporation du solvant à une huile rouge avec un rendement de 25 %.

❖ 5-[(4-formyl-2,5-dinonyloxy)phényléthylyl]-3-pyridinecarboxaldéhyde C






Dans une solution de diisopropylamine anhydre (30ml) et de tétrahydrofurane (200ml) dégazée sous azote pendant 1h, on ajoute (1g ; 2,411mmol ; 1éq) de 4-éthynyl-2,5-dinonyloxybenzaldéhyde, 5-bromo-3-pyridine carboxaldéhyde (0,448g ; 2,411mmol ; 1éq), Pd (PPh₃)₄ (0,278 g ; 0,2411mmol ; 0,1éq), CuI (0,0459g ; 0,2411mmol ; 0,1éq), après une nuit d'agitation à reflux, on ajoute (100ml) de toluène, on filtre le précipité de sel d'ammonium et on le lave bien avec du toluène. Après évaporation du solvant le produit obtenu est chromatographie par colonne (toluène comme éluant). Le composé **C** est obtenu sous forme d'une huile orange avec un rendement de 35 %.

II. 1. 2. Synthèse des bisphosphonates:

❖ Synthèse de 1,4-dinonyloxybenzène D₁



CCCCCCCCCOc1ccc(OCCCCCCCC)cc1

1,4-dinonyloxybenzène

Flacons blancs

FC: C₂₄H₄₂O₂

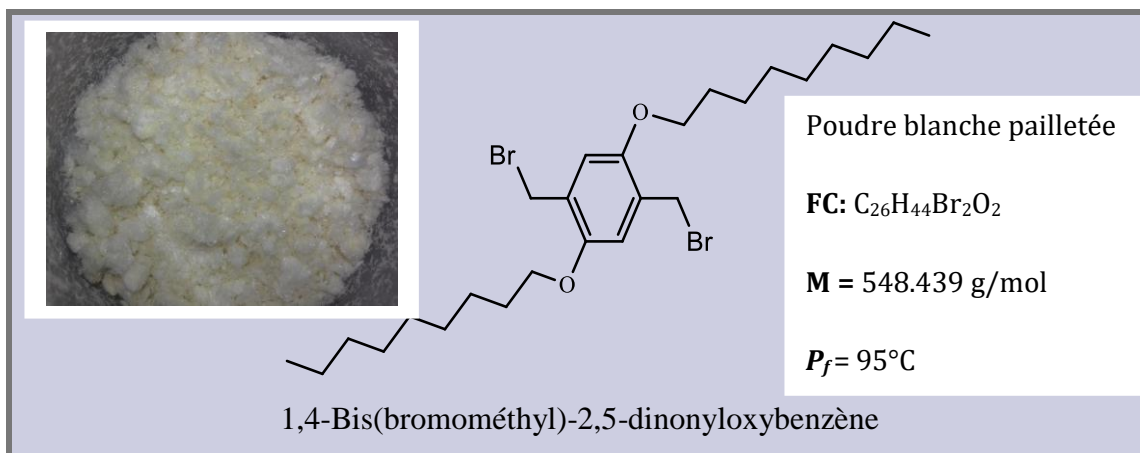
M = 362,593 g/mol

P_f = 42°C

Un mélange de 24 g (428 mmol) de KOH avec 120 ml de DMSO est maintenue sous agitation pendant 2 h. 5 g (45,40 mmol) d'hydroquinone et de 18,21 ml (95,34 mmol) de 1-bromononane sont ajoutés au mélange réactionnel. La suspension est agitée pendant 3 h à température ambiante. Le produit résultant est transvasé dans de l'eau froide, le précipité obtenu est filtré et bien séché. La purification de produit est effectuée par une recristallisation dans l'hexane. 8,12 g de Flacons blancs sont obtenus avec un rendement de 50 %.

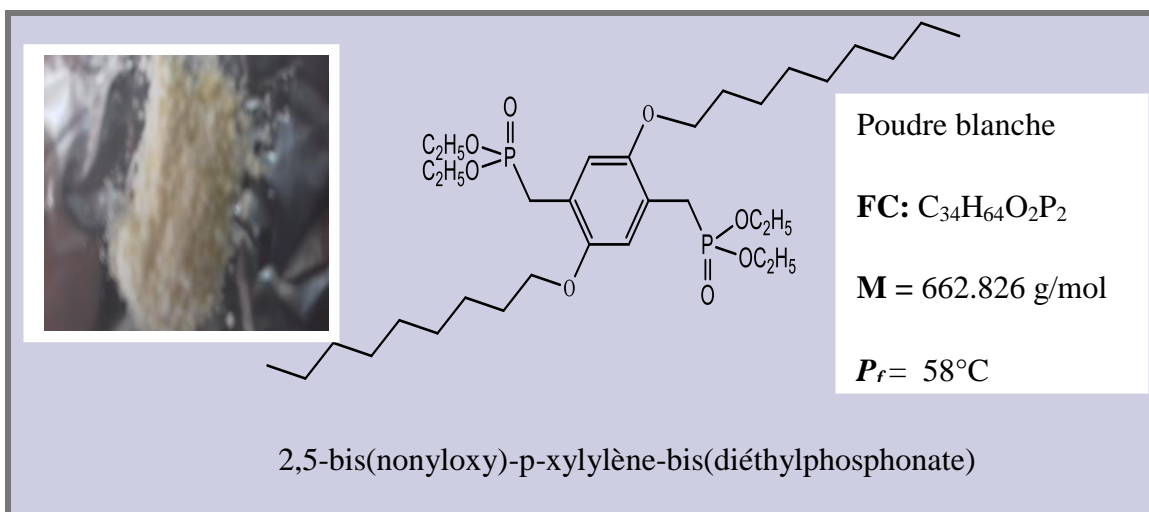


❖ Synthèse de 1,4-Bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène **D**₂



Une suspension de 5 g (13,78 mmol) de 1,4-dinonyloxybenzène **D**₁, 5,79 g (193,05 mmol) de paraformaldéhyde et 7,09 g (68,94 mmol) de NaBr dans 25 ml d'acide acétique glacial est chauffée à 70 °C pendant 1 h. Un mélange (1:1) de 14g d'acide sulfurique concentré et de 14g d'acide acétique glacial est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à 70 °C. Après refroidissement, le précipité formé est filtré, lavé à l'eau puis recristallisé dans 30 ml d'hexane. 6.23 g de poudre blanche pailletée sont obtenus avec un rendement de 83 %.

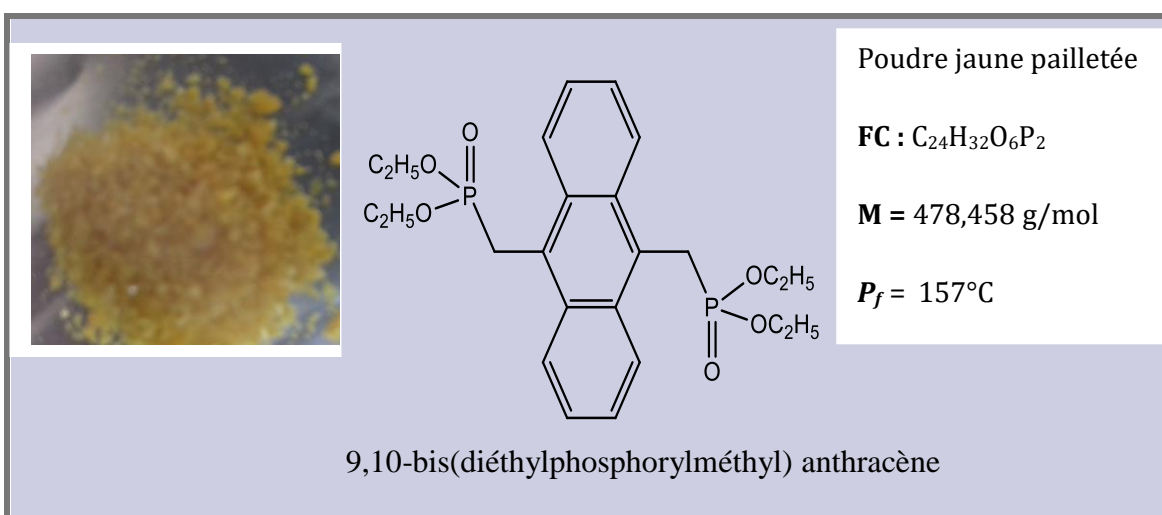
❖ Synthèse de 2,5-bis(nonyloxy)-p-xylylène-bis(diéthylphosphonate) **D**





Un mélange de 3 g (5,47 mmol) de 1,4-bis(bromométhyl)-2,5-dinonyloxybenzène **D**₂, avec 8 ml (46,65 mmol) de triéthylphosphite est chauffé lentement de 150 °C à 160 °C et le bromure d'éthyle s'élimine par distillation en même temps. Après 8 h, on applique un vide pendant 1 h à 180°C pour éliminer l'excès de triéthylphosphite. Après refroidissement de l'huile résultante, un solide blanc est formé. A la suite d'une recristallisation de ce dernier dans l'hexane, 1,28 g de poudre blanche sont obtenus avec un rendement de 36%.

❖ Synthèse de 9,10-bis(diéthylphosphorylméthyl)anthracène **E**



Un mélange de 1 g de 9,10-bis(bromométhyl) anthracène (2,762 mmol) avec 15 ml de triéthylphosphite est chauffé lentement jusqu'à 120 °C. Le bromure d'éthyle s'élimine par distillation en même temps. Au bout de 8 h, un vide est appliqué pendant 4 h à 170°C pour éliminer l'excès de triéthylphosphite. Après retour à température ambiante le solide obtenu est recristallisé avec l'hexane pour donner 550 mg d'une poudre jaune pailletée avec un rendement de 42 %.