

INTRODUCTION

Dans la continuité de l'étude des gels conducteurs entreprise dans notre équipe [1-3] qui a pour but, notamment, de préciser la relation propriétés de transport-connectivité, nous avons entrepris la préparation de gels calibrés régioréguliers de poly(octylthiophène).

METHODOLOGIE

Pour obtenir ces gels, nous nous proposons de réticuler des segments de n ($n \geq 1$) sexioctylthiophènes régioréguliers par des noyaux benzéniques. La première étape consiste à préparer le motif élémentaire commun à tous les gels : le tri(chloro-5''''-sexioctyl-3,3',3'',3''',3''''',3''''''-sexithiényl-5-2,2':5',2'':5'',2''': 5''', 2''''':5''''', 2'''''')-1,3,5-benzène (ou $M(OT6Cl)_3$, cf. schéma 2). $M(OT6Cl)_3$ est obtenu par couplage de trois sexioctylthiophènes monochlorés régioréguliers (ou $OT6Cl$, préparé selon le schéma 1) en position 1, 3 et 5 d'un cycle benzénique. Le gel de taux de réticulation R_i le plus élevé ($R_i = \text{nombre de cycles benzéniques} / \text{nombre d'octylthiophènes}$) sera obtenu par couplage de $M(OT6Cl)_3$ et du 1,3,5-tribromobenzène. D'autres motifs composés de bras espaceurs plus longs seront préparés afin de diminuer le taux de réticulation. Ils seront obtenus à partir de $M(OT6Cl)_3$ et $OT6Cl$ selon les réactions suivantes:



La molécule $M(OT6Cl)_3$ présente deux intérêts : elle facilite la préparation régiosélective des gels (seule une position réactive des sexithiophènes est disponible après déchloration); sa caractérisation fournit des données de base en vue de l'étude des gels.

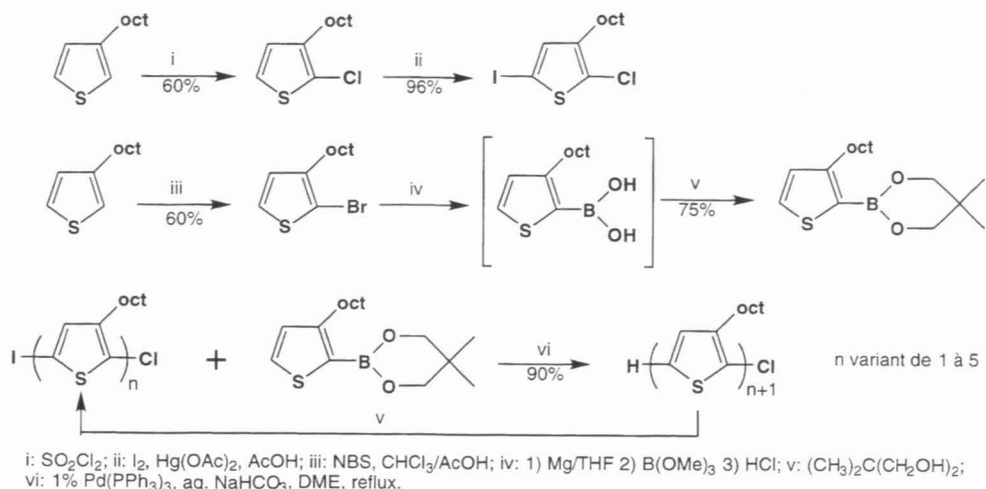


Schéma 1

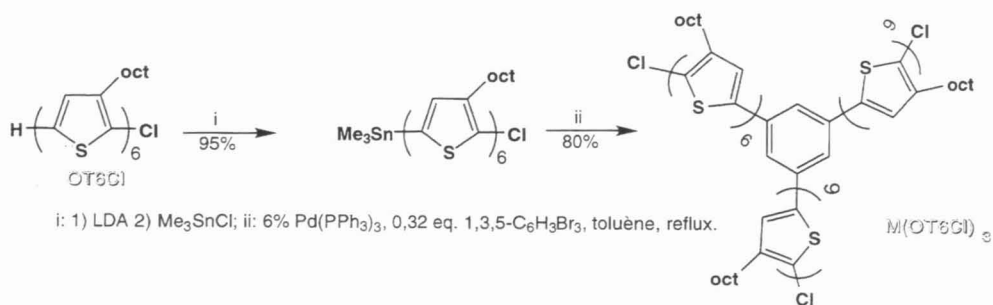


Schéma 2

RESULTATS

Pour obtenir OT6Cl nous avons reproduit et amélioré une préparation "pas-à-pas" mise au point au laboratoire [4] (cf schéma 1). Le rendement de l'étape (vi) a été optimisé en utilisant un catalyseur préparé *in situ* et en diminuant au maximum la teneur en oxygène du milieu réactionnel. L'amélioration est importante car cette étape se répète cinq fois. La caractérisation de la structure des oligomères ($1 < n < 6$) a été approfondie par différentes techniques de RMN bidimensionnelles homonucléaires (^1H - ^1H ; COSY) et hétéronucléaires (^1H - ^{13}C ; HMQC, HMBC).

L'oligomère OT6Cl a été fonctionnalisé puis couplé au 1, 3, 5 tribromobenzène pour obtenir $M(OT6Cl)_3$ (cf. schéma 2). Les caractérisations (RMN, spectrométrie de masse, UV, IR...) de $M(OT6Cl)_3$ sont en accord avec sa structure. Les spectres UV-vis de OT6Cl et $M(OT6Cl)_3$ en solution et en film (respectivement Figures 1 et 2) montrent un déplacement vers les plus basses énergies pour $M(OT6Cl)_3$ par rapport à OT6Cl.

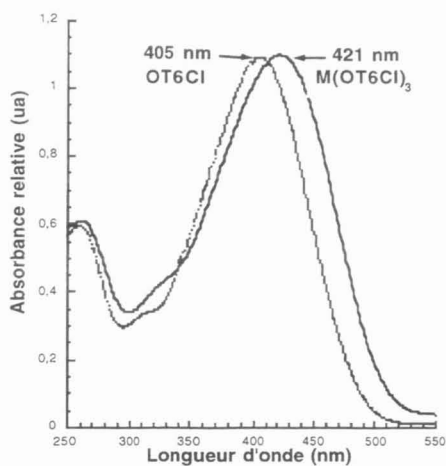


Figure 1 : spectre UV-vis dans $CHCl_3$

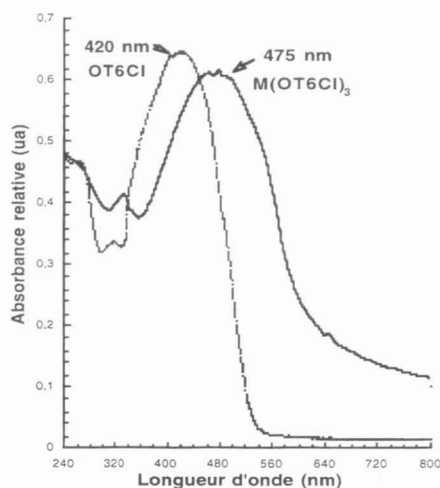


Figure 2 : spectre UV-vis en film.

CONCLUSION

Nous avons obtenu $M(OT6Cl)_3$ grâce à une synthèse régiosélective. Le passage de cette étape clé nous ouvre la voie vers des réseaux conducteurs calibrés.

REFERENCES

- 1 a) Rebourt E., Pépin-Donat B., Dinh E., Nechtschein M. (1995) *J Chim Phys* 92, 775-778. b) Rebourt E., Pépin-Donat B., Dinh E. (1995) *Polymer* 36, 2, 399-412.
- 2 Viallat A., Pépin-Donat B. (1997) *Macromolecules* 30,4679-4687.
- 3 Sixou B., Pépin-Donat B., Nechtschein M. (1997) *Polymer* 38, 7, 1581-1587.
- 4 Bidan G., De Nicola A., Enée V., Guillerez S., soumis à publication.