

Polythiophènes substitués par des motifs tétrathiafulvalènes : vers des matériaux électroactifs à conductivité mixte

L. Huchet et J. Roncali*

*Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, UMR 6501 du CNRS,
Université d'Angers, 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers cedex, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Des polymères conjugués fortement électroactifs ont été synthétisés par électropolymérisation de bithiophènes dérivés du tétrathiafulvalène. Nous présentons et discutons des caractéristiques électrochimiques et optiques de ces nouveaux polymères.

Mots clés : Bithiophène, électropolymérisation, polymères électroactifs, conduction hybride.

ABSTRACT

Highly electroactive conjugated polymers have been synthesized by electropolymerisation of tetrathiafulvalene-derivatised bithiophenes. We report and discuss the electrochemical and optical properties of these new polymers.

Key words : Bithiophene, electropolymerisation, electroactive polymers, hybrid conduction.

INTRODUCTION

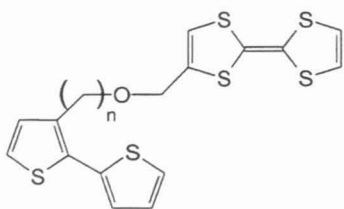
Le concept d'associer le tétrathiafulvalène (TTF) à une structure polymérique π -conjuguée offre des potentialités intéressantes pour développer des conducteurs organiques hybrides. En effet, la combinaison des deux mécanismes de transport de charge (*i.e.* polaron et bipolaron dans la chaîne conjuguée et transfert d'aromaticité dans l'empilement de TTFs à valence mixte) peut donner naissance à des propriétés

électroniques, électriques et électrochimiques originales. Plusieurs précurseurs de ce type de polymère ont été décrits [1,3]. Cependant, seul un TTF lié à un thiophène par un espaceur oxadécyle, a permis d'obtenir le polymère électroactif correspondant [2]. La polymérisation étant toutefois rendue par le potentiel d'oxydation élevé du cycle thiophénique.

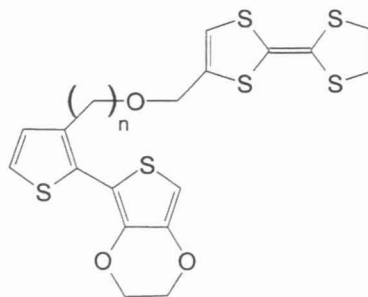
Nous montrons ici que l'utilisation de précurseurs bithiophènes (BT) permet une électropolymérisation plus facile en réduisant le potentiel d'oxydation, conduisant ainsi à de nouveaux polymères (PT-TTFs).

RÉSULTATS

Les molécules **1a-b** et **2**, ont été synthétisées par une réaction de Williamson entre un ω -bromo alkyl bithiophène [4] et l'hydroxyméthyl-TTF [3].



1a $n = 4$
1b $n = 6$



2 $n = 6$

Le voltampérogramme cyclique (VC) montre, au cours du premier balayage, deux vagues d'oxydation réversibles à 0.38 et 0.86 V (Epa1 et Epa2), qui correspondent à la génération successive du cation radical et du dication (TTF⁺ et TTF⁺⁺).

Le potentiel d'oxydation du bithiophène de **1a** et **1b** à 1.32 V (Epa3) apparaît identique à celui du BT [5]. Pour le précurseur **2**, on observe une diminution de Epa3 à 1.14 V, due à l'effet électrodonneur du substituant éthylènedioxy.

Dans tous les cas, le cyclage répété au delà de Epa3 conduit à une électrodéposition rapide (Fig. 1a). Le VC de tous les polymères présente, en plus des vagues associées à la formation des espèces $\text{TTF}^{\cdot+}$ et $\text{TTF}_2^{\cdot+}$, une nouvelle vague anodique vers 0.70 V (Fig. 1b) qui est attribuée à l'oxydation du dimère à valence mixte $\text{TTF}_2^{\cdot+}$, lequel préfigure la stoechiométrie des sels de radicaux cations de valence mixte conducteurs [6].

Afin de confirmer l'origine de cette vague, nous avons synthétisé des copolymères à partir de solutions contenant différentes concentrations de BT. Comme le montre la figure 1c, l'incorporation d'un nombre croissant de motifs BT dans la structure du copolymère conduit à la quasi-disparition de la vague à 0.70 V, en accord avec la diminution attendue du nombre de dimères à valence mixte [7].

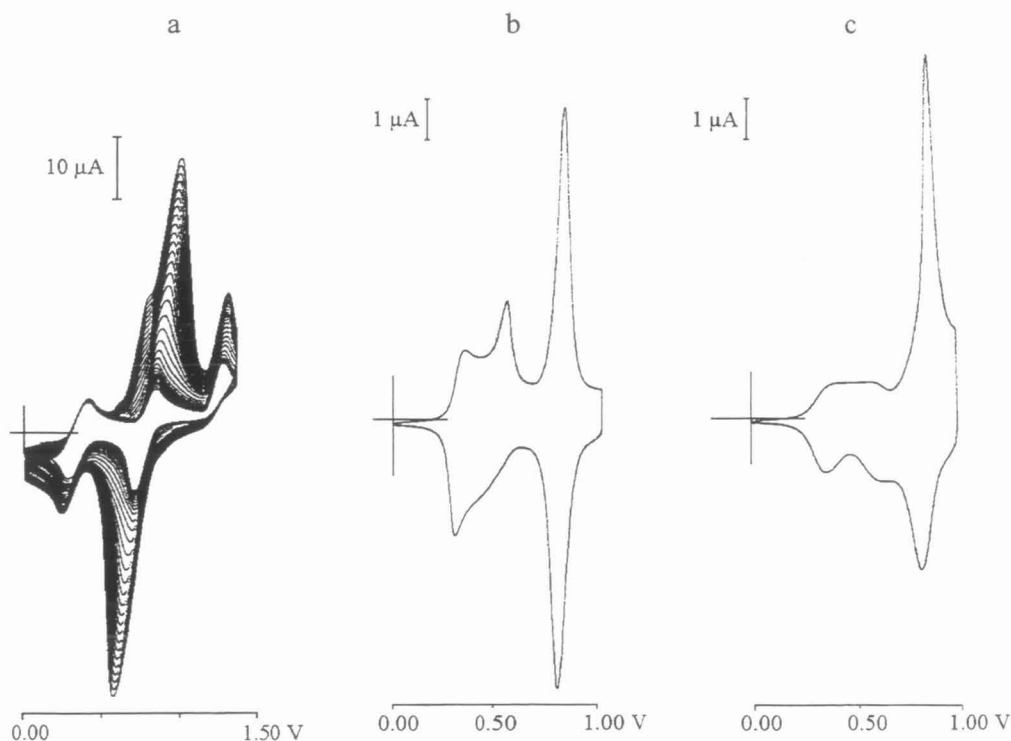


Figure 1 : (a) électropolymérisation de **1b** (10^{-2} M) / PhNO_2 , (b) CV du $\text{poly}(\mathbf{1b})$ / CH_3CN , (c) CV du (copolymère **1b**-BT 1:2) / CH_3CN . Electrolyte support Bu_4NPF_6 , 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$, ref./ECS.

Les spectres optiques des formes dédopées des poly(**1a** et **1b**), déposés sur ITO, présentent des λ_{max} respectivement à 500 et 550 nm.. La comparaison de ces données avec le λ_{max} du poly(BT) (485 nm) [5] et du poly(3-octyl-BT) (525 nm) [4] confirme la structure fortement conjuguée du squelette PT dans les PT-TTFs.

Le dédopage électrochimique des polymères s'avère anormalement difficile, en particulier pour le poly(**1a**). En effet, après 90 min à -0.25 V, on observe encore une large bande dans la zone 700-1100 nm, typique de l'état dopé du PT [5]. Cependant, le fait que le TTF⁺ absorbe également dans cette région rend difficile une attribution sans équivoque. Ce comportement suggère néanmoins que la forme dopée du polymère (chaîne de PT dopé, TTF⁺ ou une combinaison des deux) est exceptionnellement stable.

En conclusion, de nouveaux TTF dérivés du BT ont été synthétisés. Ces précurseurs peuvent être facilement électropolymérisés en PT-TTFs fortement électroactifs et de grande stabilité.

RÉFÉRENCES

- 1 Bryce M.R., Chissel A.D., Gopal J., Kathingamanathan P., Parker D. (1991) *Synth. met.* **39**, 397.
- 2 Charlton D., Underhill A.E., Williams G., Kalaji M., Murphy P.J., Hibbs D.E., Hursthouse M.B. (1996) *Chem. Commun.* 2423.
- 3 Thobie-Gautier C., Gorgues A., Jubault M., Roncali J. (1993) *Macromolecules* **26**, 4096.
- 4 Bäuerle P., Scheib S. (1993) *Adv. Mater.* **5**, 848.
- 5 Roncali J. (1992) *CShem. Rev.* **92**, 711.
- 6 Kaufmann F.B., Shroeder A.H., Engler E.M., Kramer S.R., Chambers J.K. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 483.
- 7 Huchet L., Akoudad S., Roncali J. *Adv. Mater.* (sous presse).