

Oligothiénylènevinylènes solubles à très grande extension

I. Jestin, P. Blanchard, P. Frère 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

Les oligothiénylènevinylènes les plus longs connus à ce jour ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques et optiques ont été étudiées.

Mots clés : thiénylènevinylène, oligomère conjugué, solubilité.

ABSTRACT

The longest oligothiénylenevinylenes known to date have been synthesized and their electrochemical and optical properties have been investigated.

Key words : thienylenevinylene, conjugated oligomers, solubility.

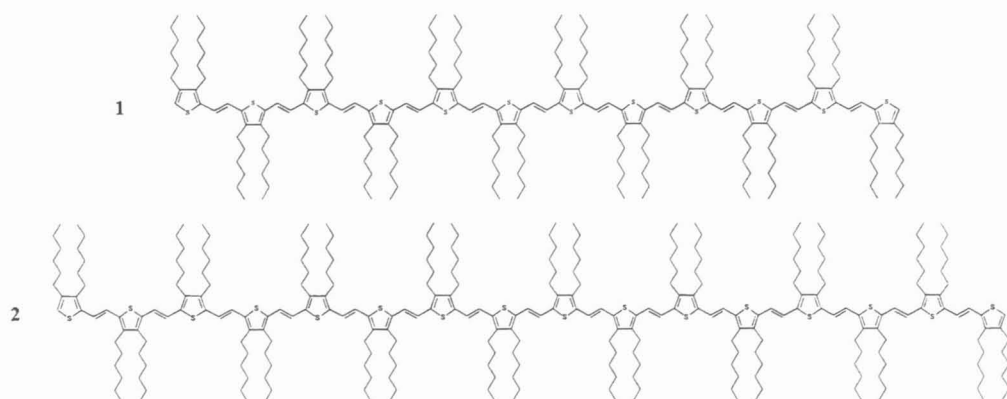
INTRODUCTION

Les oligomères conjugués suscitent un intérêt considérable lié à leurs applications technologiques potentielles notamment en électronique et en optique non linéaire. Parallèlement, ces systèmes constituent des modèles intéressants de fils moléculaires ou encore des modèles pour l'étude des propriétés électroniques des polymères correspondants. Jusqu'à présent, l'essentiel de ces travaux a concerné les oligothiophènes, tandis que les oligothiénylènevinylènes (nTVs) n'ont donné lieu qu'à un nombre limité de publications [1,2]. Or l'introduction d'une liaison éthylénique entre deux motifs thiophènes permet de réduire le désordre rotationnel

ainsi que le caractère aromatique global, et donc d'améliorer la délocalisation des électrons π le long du squelette conjugué.

Nous avons récemment montré que le greffage de chaînes alkyles sur le cycle thiophénique permet d'atteindre des nTVs plus étendus : 8 et 10 motifs TV [3, 4].

L'extension de la chaîne conjuguée conduit à une diminution de la largeur du gap sans saturation apparente de la conjugaison effective. Cependant, la solubilité de ces oligomères est encore insuffisante pour accéder à des nTVs plus longs. Nous montrons ici que le greffage de deux chaînes hexyle sur le cycle thiophénique permet d'accéder aux nTVs les plus étendus connus jusqu'à présent, 12 et 16 motifs TV (1, 2).



RÉSULTATS

Les oligomères contenant 2 ou 4 motifs thiophène sont synthétisés à partir du 3,4 dihexylthiophène via une stratégie itérative impliquant une monoformylation selon Vilsmeier, suivie d'une dimérisation de Mac Murry. Les nTVs plus longs ($n = 6, 8, 12, 16$) sont préparés par double oléfination de Wittig Horner du dialdéhyde approprié avec le phosphonate du T_2V_1 . La répétition de cette procédure permet un allongement de la molécule de deux unités TV à chaque étape (*schéma 1*).

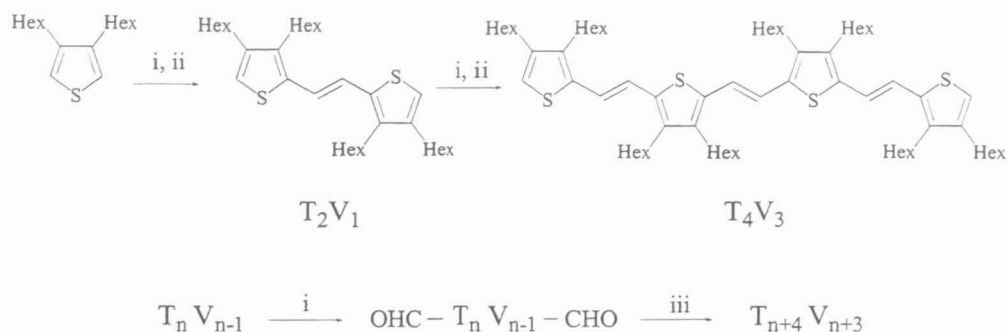


schéma 1 : réactifs i) POCl_3 , DMF / $1,2\text{-DCE}$, ii) TiCl_4 , Zn / THF , iii) $T_2V_1\text{-CH}_2\text{P(O)(OEt)}_2$, $t\text{-BuOK}$ / THF

L'extension de la longueur de la chaîne produit un déplacement négatif du potentiel du premier pic d'oxydation ($E_{\text{pa}1}$) et une augmentation du nombre d'états redox (*tableau I*). Ainsi, à partir de $n = 8$, le voltampérogramme cyclique présente une première vague d'oxydation à deux électrons correspondant à la formation directe du dication (*figure 1*). Pour $n=16$, on observe deux vagues à deux électrons très proches, suivies de deux autres à un électron aboutissant ainsi à l'hexacation.

tableau I : caractéristiques électrochimiques et optiques des nTVs : $10^{-4}\text{M} + 0.2\text{M Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$, référence ECS, $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$, a : vague réversible à 2 électrons

n	$E_{\text{pa}1}$	$E_{\text{pa}2}$	$E_{\text{pa}3}$	$E_{\text{pa}4}$	λ_{max} (nm)
2	0.96	1.30			360
4	0.59	0.79			489
6	0.56	1.10			549
8	0.46 ^a	0.80	0.92		576
12	0.42 ^a	0.59 ^a	0.97		594
16	0.40 ^a	0.47 ^a	0.70	0.99	601

L'allongement de la longueur de la chaîne produit comme attendu un déplacement bathochrome du λ_{max} , qui atteint 601 nm pour $n=16$, tandis que la transition de plus basse énergie se situe à 640 nm (*figure 2*). L'analyse de l'évolution du gap HOMO-LUMO avec l'allongement de la chaîne montre que pour un nombre donné

de carbones dans la chaîne conjuguée, les nTVs représentent actuellement le système conjugué présentant la conjugaison effective la plus importante de tous les systèmes actuellement connus [5].

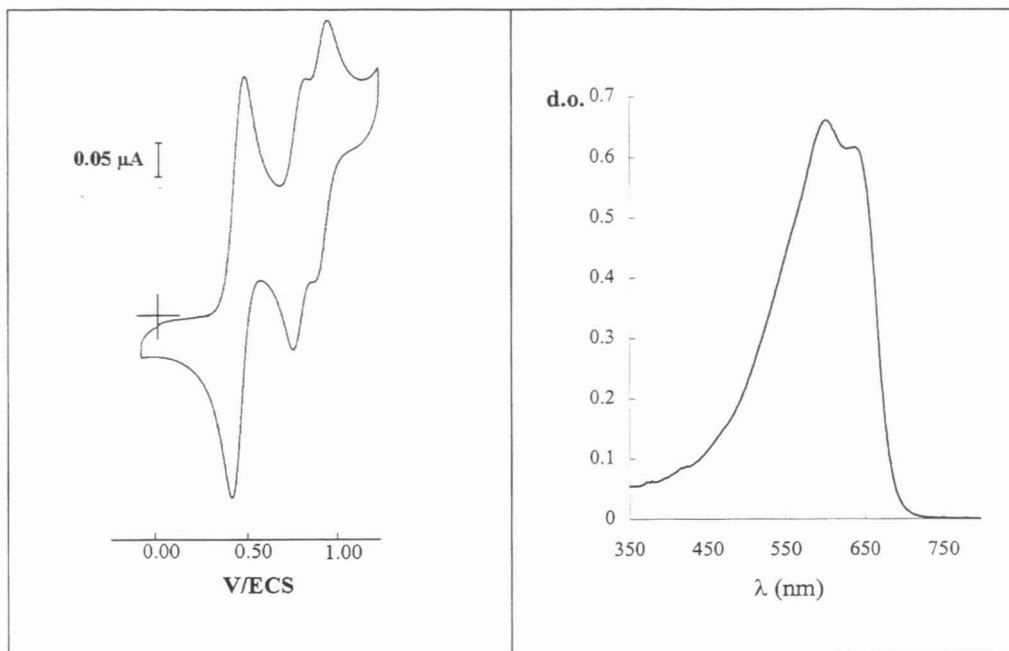


Figure 1 : voltampérogramme cyclique de T_8V_7 , ($10^{-4}M$) + $0.2M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2$, $v=100 mVs^{-1}$

Figure 2 : spectre d'absorption électronique de $T_{16}V_{15}$, dans CH_2Cl_2

RÉFÉRENCES

- 1 Kossmehl G (1979), Ber Bunsenges Phys Chem, 83, 417
- 2 Nakayama J, Fujimori T (1991), Heterocycles, 32, 991
- 3 Elandaloussi E H, Frère P, Roncali J (1997), Chem Commun, 301
- 4 Elandaloussi E H, Frère P, Richomme P, Orduna J, Garin J, Roncali J (1997), J Am Chem Soc, 119, 10774
- 5 Jestin I, Frère P, Blanchard P, Roncali J, Angew Chem Int Ed Engl (sous presse)