

Université de Montréal

**L'impact de l'unité centrale sur les propriétés  
optoélectroniques d'imino-thiophènes électrochromes  
Synthèse et caractérisation**

par

Sophie Bishop

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Magister Scientiae (M.Sc.)  
en Chimie

Décembre, 2013

© Sophie Bishop, 2013



## Résumé

De nouvelles molécules électrochromes à base de thiophène et comportant des liaisons azométhine ont été synthétisées et caractérisées afin d'étudier les relations entre leur structure et leurs propriétés. Le but premier de cette étude a été d'obtenir plus d'information pouvant guider le développement de nouvelles molécules électrochromes performantes à l'aide d'une meilleure compréhension de ce qui influence leurs caractéristiques. La synthèse a été réalisée en évitant l'emploi de conditions réactionnelles difficiles et les quantités d'éléments de transition ont été minimisées. Les nouvelles structures ont permis de vérifier l'effet de la variation de l'unité centrale sur les propriétés finales. Les modifications ont principalement porté sur la longueur effective de conjugaison par l'ajout d'unités de thiophène, ainsi que l'incorporation d'une liaison vinylique. L'effet de la présence de chaînes alkyles sur les positions C3 et C4 des thiophènes du cœur de chaque molécule a également été étudié. Les propriétés telles le potentiel d'oxydation, le nombre d'électrons échangés, la réversibilité des phénomènes d'oxydoréduction, l'absorbance, ainsi que l'électrochromisme chimique et électrochimique ont été étudiées, principalement par voltampérométrie cyclique et spectrométrie UV-visible en solution. De plus, des calculs théoriques ont été effectués afin d'appuyer les résultats obtenus expérimentalement. La modification du cœur de la molécule par ajout de thiophènes voisins n'a pas entraîné de grand déplacement bathochrome du  $\lambda_{Abs}$ , et dans le cas des thiophènes dialkylés, un déplacement hypsochrome d'au moins 66 nm a eu lieu causé par la torsion du squelette. L'étude des structures à l'état solide a même révélé l'obtention d'un nouveau composé possédant des propriétés vapochromiques prononcées. Les nouveaux composés électrochromes possèdent des valeurs de  $\lambda_{Abs}$  allant de 431 à 513 nm, et des potentiels d'oxydation de 0,8 à 1,2 V.

**Mots-clés** : Spectroélectrochimie, électrochromisme, thiophène, azométhine, électrochimie, spectrométrie UV-visible, calculs DFT, B3LYP/6-31G\*, vapochromisme.

## Abstract

New thiophene-based electrochromic molecules containing azomethine linkages were synthesized and characterized in order to study their structure-property relationships. The first and foremost goal was to gain information allowing for the improved design of new, efficient electrochromic molecules thanks to a better understanding of what influences their characteristics. Synthesis was carried out while avoiding the use of stringent reaction conditions and minimizing the amounts of transition elements consumed. The new structures allowed the examination of the effects of varying the central unit on the molecules' final properties. The modifications focused on increasing the effective conjugation length by the addition of thiophene moieties, as well as the insertion of vinylene linkages. These changes also included the effects caused by the presence of alkyl chains in positions C3 and C4 of the thiophenes in the heart of each molecule. Properties such as oxidation potential, number of electrons exchanged, reversibility of redox phenomena, absorbance, as well as chemical and electrochemical electrochromism were studied, primarily by cyclic voltammetry and UV-visible spectroscopy in solution. Furthermore, theoretical calculations were performed to support the experimental results. The addition of directly adjoining thiophenes to the heart of the molecule did not cause a large bathochromic  $\lambda_{\text{Abs}}$  shift, and the use of dialkylated thiophenes caused a hypsochromic shift of at least 66 nm due to twisting of the backbone. The solid-state studies even revealed the acquisition of a new compound with pronounced vapochromic properties. The new electrochromic compounds have  $\lambda_{\text{Abs}}$  values ranging from 431 to 513 nm, and oxidation potentials of 0.8 to 1.2 V.

**Keywords** : Spectroelectrochemistry, electrochromism, thiophene, azomethine, electrochemistry, UV-visible spectroscopy, DFT calculations, B3LYP/6-31G\*, vapochromism.

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Abbreviations.....	vi
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Remerciements.....	xiv
Chapitre 1. Introduction.....	1
Chapitre 2. Partie expérimentale.....	23
Mesures spectrométriques :.....	23
Mesures électrochimiques :.....	23
Calculs théoriques :.....	24
Synthèses :.....	24
5-Bromo-3,4-dibutylthiophène-2-carbaldéhyde (10).....	24
3,3',4,4'-Tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5,5'-dicarbaldéhyde (13).....	25
3,3',3'',4,4',4''-Hexabutyl-[2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-dicarbaldéhyde (15).....	25
Procédure représentative de la synthèse des trimères 20 à 25 :.....	26
Tétraéthyl-5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-((3,4-dibutylthiophène-2,5-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-amino-thiophène-3,4-dicarboxylate) (20).....	26
Tétraéthyl-5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-([2,2'-bithiophène]-5,5'-diylbis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (21).....	27
Tétraéthyl 5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-((3,3',4,4'-tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5,5'-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (22).....	27
Tétraéthyl-5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-([2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-diylbis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (23).....	27
Tétraéthyl-5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-((3,3',3'',4,4',4''-hexabutyl-[2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (24) ...	27

Tétraéthyl-5,5'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-((5,5'-(( <i>E</i> )-éthène-1,2-diyl)bis(thiophène-5,2-diyl))bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (25).....	28
Caractérisations incomplètes ou absentes :.....	28
2-Bromo-3,4-dibutylthiophène (35).....	28
Procédure représentative de la protection d'aldéhyde pour synthétiser 36 et 40 :.....	29
3,4-Dibutyl-2-(diéthoxyméthyl)thiophène (36) .....	29
Tributyl(3,4-dibutyl-5-(diéthoxyméthyl)thiophèn-2-yl)stannane (37) .....	29
2,2'-(3,4-Dibutylthiophène-2,5-diyl)bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane) (38)..	29
3,3',4,4'-Tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5-carbaldéhyde (41).....	30
5'-Bromo-3,3',4,4'-tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5-carbaldéhyde (42) .....	30
3,3'',4,4''-Tétrabutyl-2,2':5',2''-terthiophène (44) .....	31
Chapitre 3. Synthèse .....	32
3.1 Objectifs .....	32
3.2 Réactivité .....	34
3.3 Synthèse de dérivés du thiophène .....	35
3.4 Synthèse de bithiophènes .....	37
3.5 Synthèse de terthiophènes.....	40
Chapitre 4. Caractérisation et résultats .....	48
4.1 Analyses en solution .....	48
4.1.1 Données spectrométriques .....	48
4.1.2 Données électrochimiques .....	54
4.1.3 Électrochromisme .....	62
4.2 Calculs théoriques.....	67
4.3 Analyses à l'état solide .....	73
Chapitre 5. Conclusions .....	85
Bibliographie.....	89
Annexe .....	xix
Liste des figures en annexe .....	xix
Charte.....	xxiv
Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	xxv
Voltampérogrammes cycliques d'oxydation et de réduction.....	lii

Voltampérogrammes cycliques et droites Randles-Sevcik.....	lviii
Spectroélectrochromisme.....	lxiv
Spectres d'absorbance et droites pour la méthode de Job.....	lxx
Oxydation chimique.....	lxxvi
Spectres d'absorbance et d'émission .....	lxxix
Géométries et orbitales calculées.....	lxxxii
Spectres UV-visible en solution et en film .....	lxxxix

## Abbreviations

ACN	Acétonitrile
AcOEt	Acétate d'éthyle
AM1	Modèle Austin 1 ( <i>Austin Model 1</i> )
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCE	Dichloroéthane
DCM	Dichlorométhane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density Functional Theory</i> )
DMF	Diméthylformamide
$\Delta E$	Différence d'énergie absolue (eV)
$E^0$	Potentiel formel (V)
$E_c$	Largeur de la bande de conduction (eV)
$E_g$	Largeur de la bande interdite (eV)
$E_g^{\text{calc}}$	Largeur de la bande interdite calculée (eV)
$E_g^{\text{EC}}$	Largeur de la bande interdite électrochimique (eV)
$E_g^{\text{opt}}$	Largeur de la bande interdite optique (eV)
$E_{\text{ox}}$	Potentiel d'oxydation au pic pour un phénomène quasi- ou irréversible (V)
$E_{\text{ox}}^i$	Potentiel du début de l'oxydation pour un phénomène quasi- ou irréversible (V)
$E_{\text{pa}}$	Potentiel du pic anodique d'un couple réversible (V)
$E_{\text{pc}}$	Potentiel du pic cathodique d'un couple réversible (V)
$E_{\text{red}}$	Potentiel de réduction au pic pour un phénomène quasi- ou irréversible (V)
$E_{\text{red}}^i$	Potentiel du début de la réduction pour un phénomène quasi- ou irréversible (V)
$E_v$	Largeur de la bande de valence (eV)
EC	Électrochrome
eV	Électronvolt
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
HR-MS	Spectrométrie de masse à haute résolution ( <i>High-Resolution Mass Spectrometry</i> )
ITO	Oxyde d'indium et d'étain ( <i>Indium Tin Oxide</i> )

$\lambda_{\text{Abs}}$	Longueur d'onde d'absorbance maximale (nm)
$\lambda_{\text{Em}}$	Longueur d'onde d'émission maximale (nm)
$\lambda_{\text{Ex}}$	Longueur d'onde d'excitation (nm)
LUMO	Orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
<i>p</i> -TsOH	Acide <i>para</i> -toluènesulfonique
PEDOT	Poly-éthylènedioxythiophène
PivOH	Acide pivalique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TBAC	Chlorure de tétrabutylammonium
TBA·PF <sub>6</sub>	Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
TEA	Triéthylamine
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultraviolet
$\chi$	Fraction molaire

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.</b> Données spectroscopiques relatives aux composés <b>17</b> à <b>25</b> mesurées dans le dichlorométhane.....	49
<b>Tableau II.</b> Données électrochimiques relatives aux composés <b>18</b> à <b>25</b> . .....	55
<b>Tableau III.</b> Données relatives à l'électrochromisme des composés <b>18</b> à <b>25</b> .....	63
<b>Tableau IV.</b> Données relatives aux composés <b>18</b> , et <b>20</b> – <b>25</b> obtenues par calculs DFT <sup>a</sup> . .....	67
<b>Tableau V.</b> Données relatives à l'absorbance des composés <b>18</b> et <b>20</b> – <b>25</b> sous forme de film et en solution. ....	75

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Exemples de molécules électrochromes. ....	1
<b>Figure 2.</b> Schématisation de la bande interdite d'un semi-conducteur. ....	2
<b>Figure 3.</b> Oxydation (haut) et réduction (bas) d'une molécule dans un montage électrochimique ou par un réactif chimique.....	3
<b>Figure 4.</b> Schéma de la structure d'un dispositif électrochrome actif simple. Les épaisseurs relatives des composantes ne sont pas à l'échelle.....	4
<b>Figure 5.</b> Structures des composés synthétisés, caractérisés et étudiés dans le cadre de ce mémoire. ....	6
<b>Figure 6.</b> Exemples de structures alkylées provenant d'études sur les effets de la position des chaînes sur les propriétés d'oligomères de thiophène. <sup>29,30</sup> .....	7
<b>Figure 7.</b> Exemples de structures alkylées étudiées afin de vérifier les effets de l'élongation de la conjugaison sur des séries de thienylvinylènes. <sup>36</sup> .....	8
<b>Figure 8.</b> Formation de liaisons azométhine (en violet) par la condensation entre un dialdéhyde (rouge) et une diamine (bleu). ....	9
<b>Figure 9.</b> Exemples de structures avec le thiophène diaminé au centre du motif étudiées afin de déterminer l'effet de l'ajout de thiophènes sur les propriétés électrochromes. <sup>37</sup> .....	10
<b>Figure 10.</b> Diagramme de Jablonski simplifié. ....	11
<b>Figure 11.</b> Schéma des niveaux énergétiques des composantes d'une cellule photovoltaïque simple à double couche.....	14
<b>Figure 12.</b> Structure du ferrocène. ....	16
<b>Figure 13.</b> Graphique illustrant la relation décrite par l'équation Randles-Sevcik en comparant un nouveau composé (●) avec le ferrocène (■) dans une même solution.....	17
<b>Figure 14.</b> Graphique illustrant la relation étudiée par la méthode de Job. ....	19
<b>Figure 15.</b> Schéma du montage utilisé lors des analyses de spectroélectrochromisme en solution.....	20
<b>Figure 16.</b> Schéma illustrant les réactions les plus utilisées lors de la synthèse des nouveaux composés électrochromes présentés dans ce mémoire: l'addition de chaînes alkyles de Kumada (1), la formylation Vilsmeier-Haack (2), et la bromation avec le NBS (3).....	32

<b>Figure 17.</b> Schéma du couplage de Suzuki (4), du couplage de Stille (5), <sup>69</sup> de la formation de liens imines par condensation (6), <sup>65</sup> et de la formation de liens vinyles par la réaction de McMurry (7). <sup>60,70</sup> .....	33
<b>Figure 18.</b> Schéma illustrant la numérotation du thiophène (haut), ainsi qu'une comparaison des structures de résonance lors de la substitution électrophile sur le thiophène en position C3 (milieu) et en position C2 (bas). .....	34
<b>Figure 19.</b> Schéma réactionnel de la synthèse de <b>9</b> . .....	37
<b>Figure 20.</b> Schéma de la réaction d'homocouplage de <b>10</b> en présence d'acétate de palladium(II). .....	38
<b>Figure 21.</b> Schéma illustrant la voie de synthèse inverse de <b>10</b> . .....	38
<b>Figure 22.</b> Schéma illustrant la stratégie de synthèse adoptée pour produire le <b>16</b> . .....	39
<b>Figure 23.</b> Schéma illustrant la préparation du composé <b>37</b> . .....	40
<b>Figure 24.</b> Schéma réactionnel illustrant la réaction de Suzuki employée pour synthétiser le <b>15</b> . .....	41
<b>Figure 25.</b> Schéma illustrant deux voies tentées ( <b>A</b> et <b>B</b> ) lors de la synthèse de <b>15</b> par la méthode de couplage par activation C-H. .....	41
<b>Figure 26.</b> Schéma illustrant la réaction de Stille tentée pour synthétiser le <b>15</b> . .....	42
<b>Figure 27.</b> Schéma illustrant la synthèse de <b>15</b> par micro-ondes. .....	43
<b>Figure 28.</b> Schéma du plan de synthèse par étapes de <b>15</b> . .....	44
<b>Figure 29.</b> Schéma de la réaction employée pour former le <b>39</b> . .....	45
<b>Figure 30.</b> Schéma illustrant la synthèse tentée de <b>44</b> . .....	45
<b>Figure 31.</b> Schéma de la synthèse de <b>6</b> . .....	46
<b>Figure 32.</b> Spectres d'absorbance normalisée des composés <b>18</b> (—), <b>20</b> (—), <b>21</b> (—), <b>22</b> (—), <b>23</b> (—), <b>24</b> (—) et <b>25</b> (—). .....	51
<b>Figure 33.</b> Positionnement de la bande interdite des composés <b>18</b> , <b>20</b> à <b>25</b> . .....	57
<b>Figure 34.</b> Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de <b>18</b> (—), <b>20</b> (—), <b>21</b> (—), <b>22</b> (—), <b>23</b> (—), <b>24</b> (—) et <b>25</b> (—). .....	58
<b>Figure 35.</b> Voltampérogrammes cycliques de <b>23</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage. .....	59

<b>Figure 36.</b> Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de <b>23</b> en présence de ferrocène en isolant le 1 <sup>er</sup> phénomène d'oxydation (gauche), puis le 1 <sup>er</sup> et le 2 <sup>e</sup> phénomène d'oxydation (droite).....	60
<b>Figure 37.</b> Voltampérogrammes cycliques successifs de <b>23</b> .....	61
<b>Figure 38.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>25</b> (gauche) et lors de la neutralisation de l'espèce oxydée (droite)..	64
<b>Figure 39.</b> Spectres d'absorbance de <b>24</b> à l'état neutre (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (⋯).....	65
<b>Figure 40.</b> Structures remplaçant celles de <b>22</b> et <b>24</b> pour les calculs DFT. ....	68
<b>Figure 41.</b> Valeurs théoriques des niveaux HOMO (▲) et LUMO (▼) ainsi que les valeurs expérimentales des niveaux HOMO (■) et LUMO (●) des composés <b>18</b> et <b>20</b> à <b>25</b> . ....	69
<b>Figure 42.</b> Valeurs théoriques (●) et expérimentales (■) des valeurs de $\lambda_{Abs}$ des composés <b>18</b> et <b>20</b> – <b>25</b> .....	70
<b>Figure 43.</b> Orbitales HOMO (gauche) et LUMO (droite) calculées pour les composés <b>20</b> (haut) et <b>25</b> (bas). ....	71
<b>Figure 44.</b> Simulation de la conformation du squelette de <b>21</b> (haut) vue de face (gauche) et de de côté (droite), et du squelette de <b>22-Et</b> (bas) vue de face (gauche) et de côté (droite). 72	
<b>Figure 45.</b> Photos du composé <b>20</b> en solution dans le dichlorométhane (gauche) et en film sur plaque de verre (droite).....	73
<b>Figure 46.</b> Spectre d'absorbance de <b>23</b> (—) et de <b>24</b> (—) en solution dans le DCM (—) et sous forme de film (- - -).....	74
<b>Figure 47.</b> Spectres d'absorbance de <b>21</b> sous forme de film (—) et après chauffage du film à 200° C (---).....	76
<b>Figure 48.</b> Spectres d'absorbance de <b>23</b> sur plaque ITO à l'état initial (—) et suite à la réduction de l'état oxydé (---).....	77
<b>Figure 49.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>23</b> sous forme de film lors de l'oxydation (—) et de la réduction (—).....	78
<b>Figure 50.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>20</b> sous forme de film. ....	79
<b>Figure 51.</b> Spectres d'absorbance du film de <b>20</b> déposé sur une plaque ITO (—), une fois trempée dans la solution électrolytique (—), après l'oxydation (—) et après la réduction de l'état oxydé (—).....	80

<b>Figure 52.</b> Exemples de molécules vapo-chromiques organiques. ....	81
<b>Figure 53.</b> Spectre d'absorbance normalisée de <b>18</b> en film, avant (—) et après (---) trempage. .....	83

*En mémoire de grand-papa Maurice.*

## Remerciements

Premièrement, je voudrais remercier le professeur Will Skene de m'avoir offert l'opportunité de faire partie de son groupe de recherche non seulement lors de mes études à la maîtrise, mais également pendant mon stage d'été, en 2010, pendant lequel j'évaluais mon goût pour la recherche. Je suis très reconnaissante des opportunités que j'ai eues de voyager à travers et même à l'extérieur du pays afin de participer à des conférences internationales, nationales et régionales. Il a toujours été disponible pour répondre à mes questions et me donner des pistes lorsque j'étais devant une impasse dans ma recherche, même quand il se trouvait à l'étranger. J'ai appris énormément lors de mon passage dans son groupe de recherche, et je me suis même habituée à la force de son café!

À Andréanne Bolduc, la réussite de ma maîtrise n'aurait pas été possible sans toi! Pas seulement parce que tu es la personne qui aura effectué mon dépôt final à ma place, mais pour tout ce que tu m'as enseigné depuis mon premier stage dans le groupe. En plus de m'avoir montré l'utilisation de tous nos instruments, comment faire des commandes, comment écrire un *abstract* ou faire faire des clés, tu n'as pas hésité un instant pour m'aider quand j'avais besoin d'aide urgente pour déménager. Je te souhaite le meilleur des chances aux Pays-Bas, ça va être une aventure incroyable.

Je voudrais remercier tous les membres du groupe Skene, passés et présents, qui m'ont aidée et conseillée pendant mon temps au labo. Merci à Funda et Marie-Hélène pour leurs efforts de m'aider avec mes calculs théoriques, je crois maintenant comprendre un peu plus le processus, même s'il me reste encore beaucoup de chemin à faire. Merci à Antoine, Charlotte, Thomas, Yan-Mei, Satya, Mohammed et Andréanne pour l'aide avec la synthèse, c'est toujours réconfortant d'avoir quelqu'un qui peut te rassurer sur les précautions à prendre, et qui veut bien rester près de ta hotte pendant des ajouts dangereux! À Olga, ma partenaire de hotte, je te souhaite que du bonheur pour toi et ta famille avec l'arrivée de votre nouveau bébé. À Daminda, j'ai beaucoup aimé travailler avec toi au labo, et je te souhaite bonne chance à toute la famille dans votre nouvelle vie aux États-Unis. Je tiens aussi à remercier Massoud, qui était mon premier et mon seul stagiaire. Tu dis que je t'ai enseigné beaucoup de choses, mais

j'en ai appris beaucoup aussi en travaillant avec toi. J'aimerais également remercier Lambert, Florent et Karim, qui, malgré le reggae incessant et le rap anglais, sont devenus de bons amis et grâce à qui la première année de ma maîtrise est passée très vite.

J'aimerais remercier Alexandra, Karine et Marie-Christine du laboratoire de spectrométrie de masse, qui étaient toujours prêtes à m'aider et à répondre à mes questions.

Merci également à Cédric et Antoine du laboratoire RMN qui ont pris bien soin de mes échantillons, surtout que les plus récents que je leur ai envoyés étaient tout ce qui restait de mes composés finaux.

Je voudrais également remercier Louis, Yves, Martin et Jean-François de l'atelier électronique et mécanique. Lorsqu'on leur apporte nos demandes spéciales pour un morceau d'équipement personnalisé qu'on a de la misère à décrire nous-mêmes, ils y arrivent toujours sans aucun problème. Quand on leur apporte aussi nos petits ou gros morceaux d'équipement qui ne fonctionnent plus, et qu'on est tout désespéré, ils arrivent à les réparer comme par magie.

Merci beaucoup à Line Raymond, qui s'est occupée de nous tout au long du baccalauréat, et un gros merci à Céline Millette avec qui j'ai échangé plusieurs messages au sujet de mon dépôt.

J'aimerais également remercier Jaques Laflamme, Kevin Filiatrault, Nina Dugay-Hébert, Patrizia Badia, France Desfossés et Lucie Barriault pour leur aide avec tous les envois de colis, les remboursements, les remises et signatures de documents et autres choses essentielles au bon fonctionnement du département de chimie.

J'aimerais remercier Claude, Savario et Christian, l'équipe qui faisait rouler le PJAB pendant que j'étais là. Vous avez toujours été prêts à m'aider, toujours avec le sourire. Ça prend des gens comme vous dans le milieu parfois stressant de la recherche pour rendre nos journées plus agréables.

Merci à Sylvain, qui était toujours prêt à aider lorsqu'on cherchait l'outil parfait pour réparer un de nos instruments, ou à partager ses connaissances en chimie. Merci également à

Pete, pour toute son aide et sa compagnie, et pour son appui lorsque j'utilisais des expressions purement saguenéennes.

Un merci spécial à mes professeurs du Cégep de Jonquière, qui m'ont bien préparée aux études universitaires, même si j'effectuais une technique. En particulier, merci à Danielle, qui m'a écrit de nombreuses lettres de recommandation, tout au long de mon cheminement. Une pensée spéciale aussi pour François, qui, pendant ma première année de cégep, m'a encouragée à poursuivre mes études à l'université pour compléter un baccalauréat, et au moins une maîtrise, avant même que je ne décide si j'allais rester au Québec pendant plus de trois ans. Tu avais raison!

J'aimerais également remercier tous mes professeurs de l'Université de Montréal; si je me suis rendue jusque là, c'est grâce à vous. En particulier j'aimerais remercier les professeurs Garry Hanan et Frank Shaper de m'avoir fortement encouragée à partir en échange à l'étranger pendant ma dernière année de baccalauréat, c'était toute une aventure et je m'en souviendrai toute ma vie. J'aimerais également remercier le professeur Richard Giasson qui m'a beaucoup aidée, surtout pendant ma première année à l'université avec toutes mes questions et à faire approuver des équivalences de cours du cégep. Merci aussi aux professeurs responsables des étudiants des cycles supérieurs André Beauchamp et maintenant Christian Reber, sans qui je n'aurais pas reçu la bourse de maîtrise pour les étudiants canadiens non-québécois, et qui ont répondu à toutes mes questions, surtout lorsque j'étais anxieuse au sujet de faire mon dépôt à distance.

Merci à tous mes amis avec qui j'ai vécu mon aventure universitaire, vous êtes la raison que Montréal va me manquer, mais je suis certaine que nous allons tous nous revoir. À Martin, Alex et Rachel, merci infiniment pour votre aide lors de mes multiples déménagements ces derniers temps. Je n'y serais jamais arrivée toute seule.

Je voudrais remercier ma famille au grand complet pour l'encouragement et le soutien que j'ai reçue de leur part. En particulier, les Chabot-Leclerc-Brassard, pour avoir pris soin de moi pendant ces huit dernières années loin de ma ville natale. Merci pour tous les repas, le repos et le réconfort.

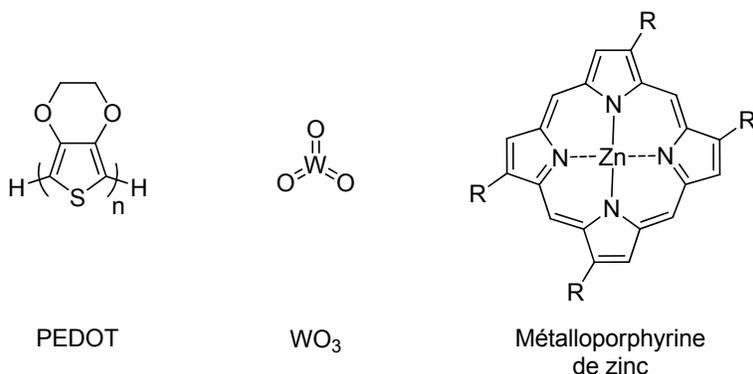
Je voudrais également remercier mon copain Ryan, qui, tout comme ma famille, m'a soutenue tout au long de ma maîtrise avec ses envois de paquets de bonbons pour m'aider à écrire, et en m'encourageant de continuer à travailler sur mon mémoire, surtout quand j'avais des baisses de motivation.

Merci à ma sœur, qui est finalement venue me rejoindre pour un an à Montréal pendant ma dernière année de maîtrise. Elle et son chum Mike m'ont offert de nombreuses soirées devant des repas délicieux et en très bonne compagnie.

Surtout, je tiens à remercier mes parents, qui étaient prêts à ce que je déménage à l'autre bout du pays afin de poursuivre mes études en chimie. Je voudrais les remercier pour leur confiance aveugle en moi, pour leurs visites (toujours trop courtes) ainsi que leur soutien et leur encouragement inconditionnels.

# Chapitre 1. Introduction

La présente étude est consacrée à la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés électrochromes, en vue d'établir le lien entre leur structure et leurs propriétés optoélectroniques. Une molécule électrochrome (EC) peut être purement organique, comme le polyéthylènedioxythiophène (PEDOT),<sup>1</sup> entièrement inorganique, comme le trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ),<sup>2</sup> ou organo-métallique, comme les métalloporphyrines<sup>3</sup> (Figure 1). Présentement, les molécules électrochromes sont utilisées dans une multitude d'applications différentes, dont les miroirs anti-reflets, les systèmes de camouflage, le papier électronique et les fenêtres intelligentes.<sup>4-6</sup>

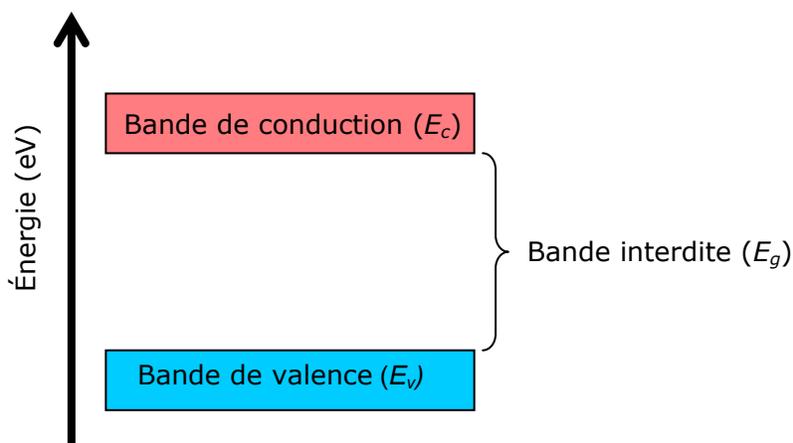


**Figure 1.** Exemples de molécules électrochromes.

Généralement, ce sont des molécules de la famille des semi-conducteurs, donc qui possèdent une bande interdite ( $E_g$ ) assez petite pour permettre le passage d'électrons de la bande de valence ( $E_v$ ), où se trouvent les électrons, à la bande de conduction ( $E_c$ ) qui est initialement vide, lorsqu'on leur fournit de l'énergie (Figure 2).<sup>7</sup>

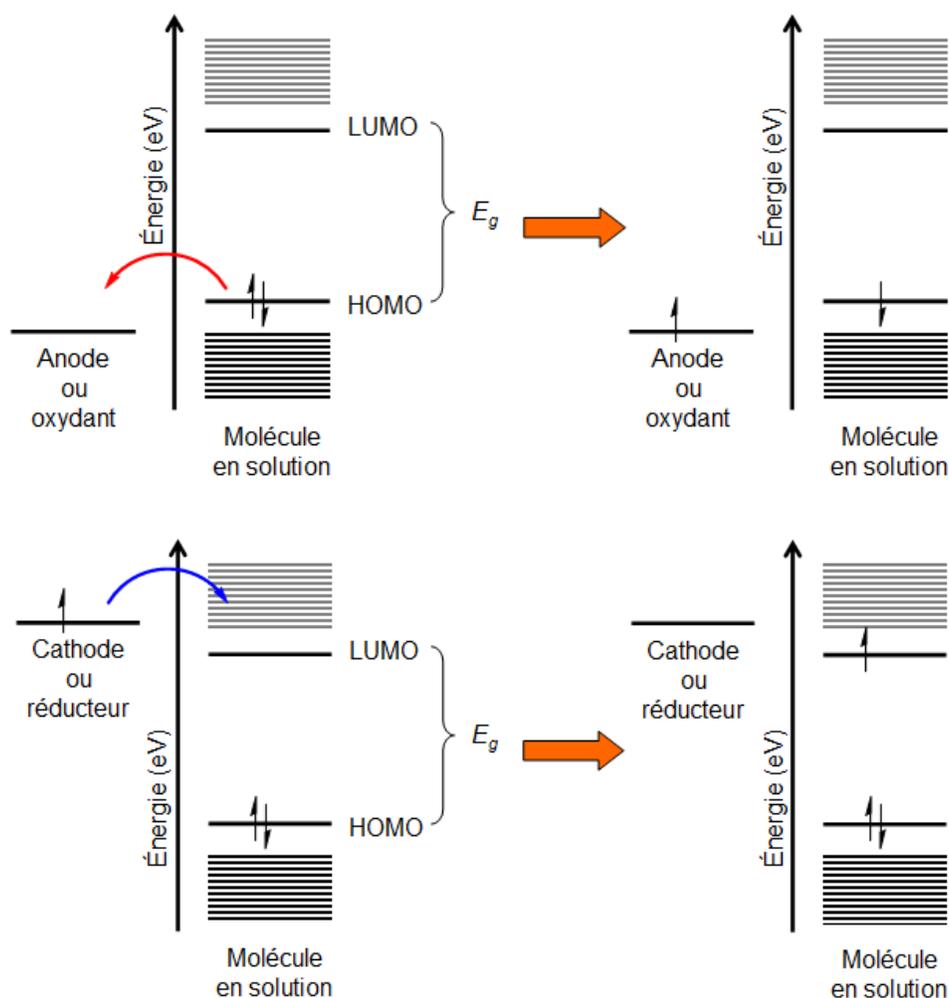
Dans le cas des molécules électrochromes, elles possèdent généralement la propriété d'avoir au moins un état coloré qui peut disparaître, apparaître ou changer selon l'état d'oxydation de la molécule. Elles possèdent donc, dans au moins l'un de leurs états, une largeur de bande interdite permettant l'absorbance d'une partie de l'énergie correspondant aux longueurs d'onde du visible. Cela se traduit par l'observation d'une couleur visible à l'œil nu. Par contre, une définition plus juste d'un matériau électrochrome serait un composé dont le

changement de son état d'oxydation provoque un changement optique, qu'il soit dans le domaine du visible ou pas.<sup>6,8</sup> Plusieurs nouvelles applications des molécules électrochromes concernent des changements dans le domaine de l'infrarouge dont nous ne pouvons pas observer les effets de manière visuelle.<sup>9,10</sup> Dans le cas présent, les molécules qui ont été développées lors de cette étude absorbent dans le domaine du visible à l'état neutre, et changent de couleur ou deviennent incolores lorsqu'elles sont oxydées.



**Figure 2.** Schématisation de la bande interdite d'un semi-conducteur.

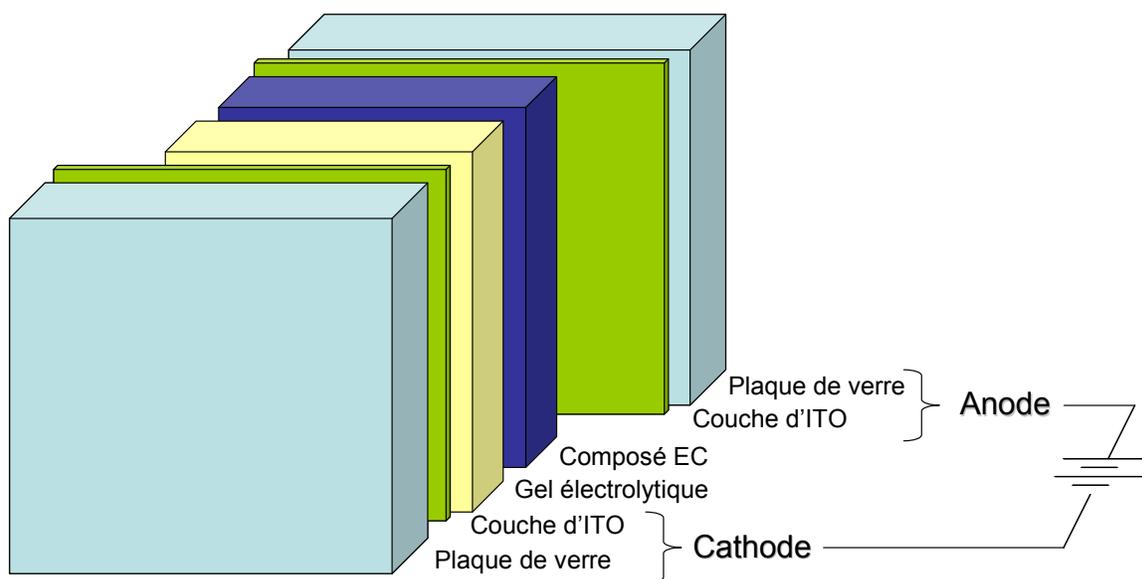
L'oxydation peut avoir lieu, par exemple, par le transfert d'électrons de la molécule vers l'anode dans un montage électrochimique pendant l'application d'une différence de potentiel positive, ou bien lorsque la molécule est en présence d'un oxydant, comme le chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ ). Ce phénomène, tout comme la réduction, se produit dans les niveaux énergétiques de la molécule qui sont aux limites de la bande interdite : plus précisément, le niveau de plus haute énergie dans la bande de valence et le niveau de plus faible énergie dans la bande de conduction. Ce premier niveau correspond à l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie, ou *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO). L'autre niveau en question est l'orbitale moléculaire vacante de plus faible énergie, ou *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). Lorsqu'une molécule est oxydée, un électron est enlevé de la HOMO et lorsqu'une molécule est réduite, un électron est inséré dans la LUMO (Figure 3).<sup>7,11</sup>



**Figure 3.** Oxydation (haut) et réduction (bas) d'une molécule dans un montage électrochimique ou par un réactif chimique.

Lorsqu'un seul électron est enlevé de la molécule, il y a la formation d'un radical-cation qui peut être stabilisé grâce à la délocalisation du nuage électronique le long de la conjugaison de la molécule. Cela entraîne une diminution de la largeur de la bande interdite ce qui, de façon expérimentale, est simple à observer par un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorbance maximale, comme il le sera décrit dans les résultats de cet ouvrage. La molécule peut ensuite être neutralisée, provoquant de manière souhaitable un retour à son absorbance initiale. Ce processus est différent d'une protonation de la molécule, qui pourrait également engendrer un changement de couleur si le phénomène

d'halochromisme est présent, c'est-à-dire le changement de couleur dû à une variation de pH, ou dû aux interactions avec des cations ou des anions.<sup>12,13</sup>



**Figure 4.** Schéma de la structure d'un dispositif électrochrome actif simple. Les épaisseurs relatives des composantes ne sont pas à l'échelle.

Bien que les applications finales puissent incorporer les composés électrochromes sous forme de solution liquide, il est beaucoup plus pratique et habituel de les utiliser sous forme de films, dans des dispositifs dont la structure la plus simple est illustrée à la Figure 4. Dans le cas d'un composé dont les propriétés électrochromes se manifestent lors de l'oxydation, un film de ce composé peut être directement appliqué sur l'anode. De façon courante, une plaque de verre transparent, recouverte d'une fine couche conductrice d'oxyde d'indium et d'étain (ou *Indium Tin Oxide* (ITO)) est utilisée comme électrode.<sup>8,14</sup> L'ITO possède la propriété désirable d'être presque complètement incolore à l'œil nu, grâce à une transmittance élevée dans le domaine du visible.<sup>15</sup> Ensuite, un gel électrolytique doit être appliqué pour assurer le passage du courant entre le film sur l'anode et la cathode. Cette dernière peut être une plaque de verre également recouverte d'ITO. Idéalement, le gel électrolytique ne doit pas solubiliser le film du composé électrochrome, et est souvent composé d'un mélange de sels

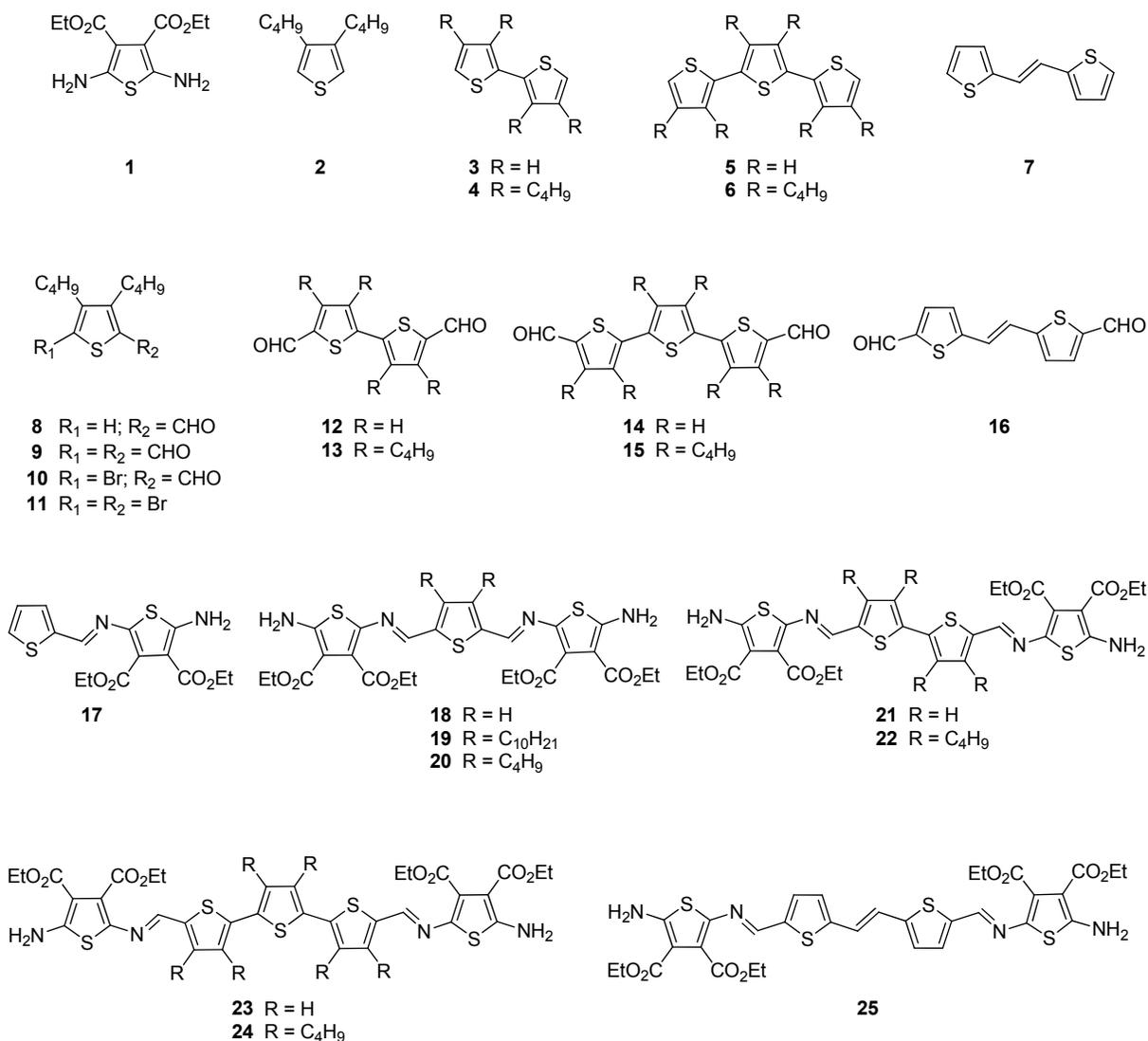
électrolytiques et de polymère, assurant le transport des électrons ainsi que la solidité du dispositif.<sup>8,14</sup>

Dans ce contexte, où se trouve l'intérêt de développer de nouvelles molécules organiques pour la fabrication de dispositifs électrochromes, lorsqu'il existe déjà des composés inorganiques et organométalliques qui offrent de bonnes performances et sont incorporés dans des dispositifs pouvant être commercialisés.<sup>16-18</sup> Actuellement, le domaine de «l'organique plastique/électronique» se développe de plus en plus, et il mise sur des matériaux performants dans des dispositifs souples et légers à base de polymères,<sup>19,20</sup> contrairement aux dispositifs traditionnels qui sont à base de silicone et sont plus lourds et rigides. Les composés électrochromes organiques sont des candidats idéaux pour ces nouveaux dispositifs, car ils sont compatibles avec des substrats souples, contrairement aux composés inorganiques présentement en usage qui sont déposés en films pouvant être cassants.<sup>21,22</sup>

En principe, les matériaux organiques devraient également être moins coûteux à produire que leurs homologues organométalliques puisqu'ils ne contiennent aucun métal de transition tels l'iridium, le tungstène ou l'osmium.<sup>16,23</sup> Du point de vue de la production de dispositifs à grande échelle, les composés purement organiques se démarquent par la possibilité de les traiter de multiples façons allant de l'impression à la pulvérisation, sans être obligé de procéder par évaporation.<sup>20,22</sup>

Afin de devenir plus performantes que les composés déjà en usage, les nouvelles molécules devraient demander moins d'énergie pour produire un changement de couleur et le maintenir, si désiré, avoir une meilleure efficacité de couleur, et posséder une durée de vie plus longue que leurs prédécesseurs. Par contre, la présente étude n'est pas directement consacrée au développement de molécules électrochromes plus performantes. Elle est plutôt centrée sur l'examen de nouvelles structures dans le but de déterminer les effets de modifications particulières sur les propriétés finales. De manière plus précise, il sera question de déterminer les effets concrets sur les propriétés optoélectroniques et électrochimiques qu'aurait un prolongement de la conjugaison sur une série de composés comprenant des motifs thiophènes avec des liaisons imines, illustrées à la Figure 5. De cette série, une moitié des dérivés possède une unité centrale dialkylée, avec des chaînes dans les positions C3 et C4, et

l'autre moitié ne possède que des atomes d'hydrogène dans ces positions. Ces différences permettront de démontrer l'effet des substitutions alkyles de motifs thiophènes voisins sur les propriétés des molécules en solution ainsi qu'à l'état solide.

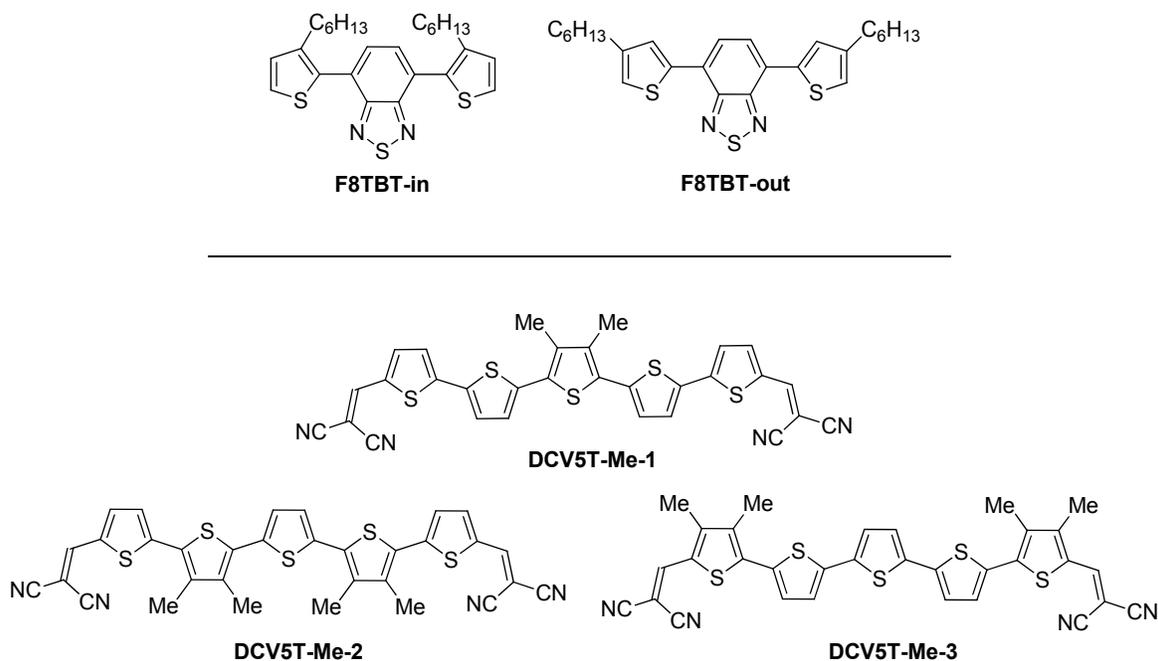


**Figure 5.** Structures des composés synthétisés, caractérisés et étudiés dans le cadre de ce mémoire (schéma plus complet en annexe, Figure A 1).

Les molécules conjuguées à base de thiophènes sont souvent utilisées comme matières colorantes grâce à l'intensité de leur couleur dans le domaine du visible et à leur fort pouvoir tinctorial.<sup>24</sup> Ce sont des caractéristiques qui les rendent idéales dans le domaine des cellules

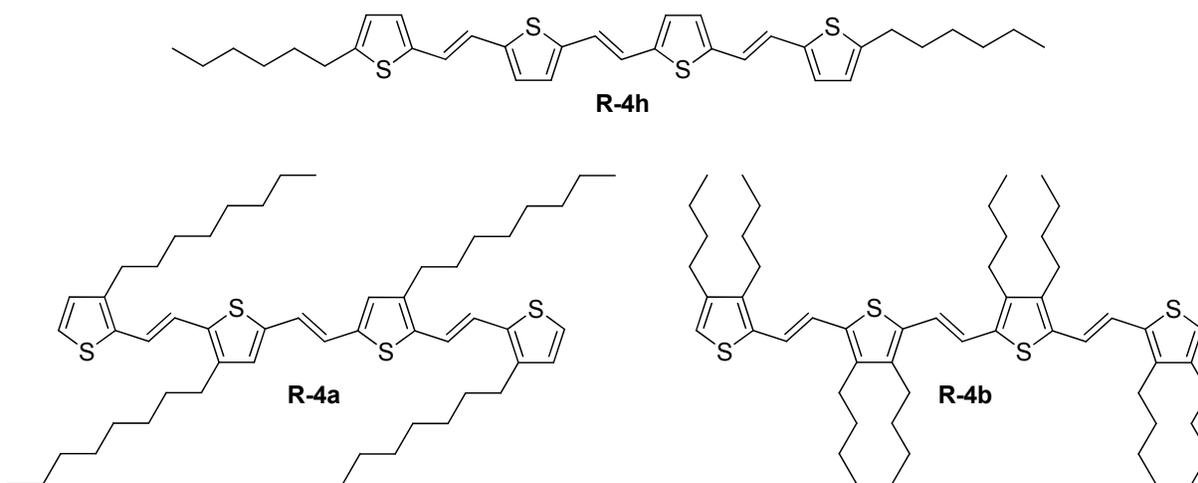
solaires et des dispositifs électrochromes, lorsqu'une couleur vive et intense est désirée.<sup>25,26</sup> Ces caractéristiques ont donc mené le thiophène à être un des motifs les plus souvent utilisés dans le développement de nouvelles molécules électrochromes au sein du groupe Skene.<sup>27</sup>

La présence de chaînes alkyles en position C3 et C4 de l'unité centrale de la moitié des composés devrait avoir plusieurs effets favorables. En premier lieu, la présence de groupements autres que l'hydrogène en positions C3 et C4 des thiophènes devrait empêcher l'électro-polymérisation des molécules aux positions mentionnées, augmentant leur stabilité et leur robustesse lors des cycles d'oxydation-neutralisation en solution. Ceci est également un moyen de faire varier le potentiel d'oxydation des molécules lorsque le substituant est un groupement électronique. Les chaînes alkyles devraient aussi aider à stabiliser la forme radicalaire de la molécule lorsqu'elle est oxydée par leur effet inductif donneur, et ainsi décourager l'homocouplage de deux molécules sous forme de radical-cations aux positions C3 et C4.<sup>28</sup> De plus, la solubilité des molécules substituées sera plus grande que leurs analogues sans chaînes alkyles, rendant leur caractérisation plus aisée.



**Figure 6.** Exemples de structures alkylées provenant d'études sur les effets de la position des chaînes sur les propriétés d'oligomères de thiophène.<sup>29,30</sup>

Même si des études de structure-propriétés sont couramment effectuées sur les oligomères hétérocycliques,<sup>31-33</sup> la présente étude se distingue des autres pour plusieurs raisons. En premier lieu, la majorité des études se concentrent sur la position des groupements alkyles (Figure 6),<sup>29,30</sup> sans considérer les dérivés entièrement substitués comme ceux qui sont présentés dans cet ouvrage, où les effets d'encombrement stérique sont beaucoup plus importants. Ensuite, bien que les études concernant l'élongation de la longueur effective de conjugaison soient courantes, elles visent souvent la longueur des chaînes polymères et non son effet sur de petites unités ou oligomères.<sup>34,35</sup> La présente étude se base également sur la modification du cœur de la molécule, uniquement, au lieu de se concentrer sur les extrémités.<sup>36,37</sup>

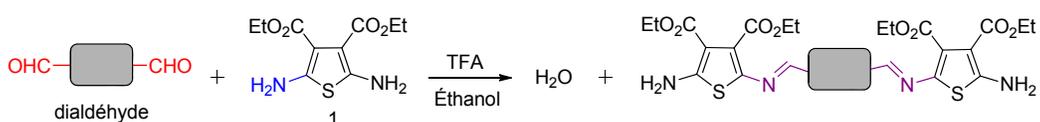


**Figure 7.** Exemples de structures alkylés étudiées afin de vérifier les effets de l'élongation de la conjugaison sur des séries de thienylvinylènes.<sup>36</sup>

Afin d'étendre la conjugaison de motifs comportant des thiophènes et de les rendre absorbants dans le domaine du visible, plusieurs stratégies sont disponibles, comme l'addition d'hétérocycles aromatiques supplémentaires ou de liaisons vinyliques. Une combinaison de ces stratégies a été employée sur des séries de petites molécules à base de thiophènes par Roncali *et al*, afin d'étudier les effets de l'élongation de la conjugaison sur les propriétés électrochimiques et spectroscopiques des composés.<sup>36</sup> Ces analyses avaient pour but de révéler les tendances présentes afin de prévoir les caractéristiques de polymères aux structures semblables, puisqu'il est souvent plus simple de synthétiser et d'étudier des petites molécules

bien définies que des polymères à haute masse moléculaire. Bien qu'une série de dérivés possède des chaînes alkyles en positions 3 et 4, les unités de thiophène sont toutes séparées par des liaisons vinyles, donc un thiophène dialkylé n'est jamais directement lié à un autre (Figure 7). L'étude a démontré que l'ajout de thiophènes à l'aide de liaisons vinyliques allonge la longueur de conjugaison et provoque un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorbance maximale. Un léger déplacement bathochrome du  $\lambda_{Abs}$  en allant des dérivés sans chaînes alkyles en positions 3 et 4, aux dérivés mono, puis di-substitués a également été observé. Le tout s'est déroulé dans un contexte de l'optique non linéaire, et non dans le domaine de l'électrochromisme.<sup>36</sup>

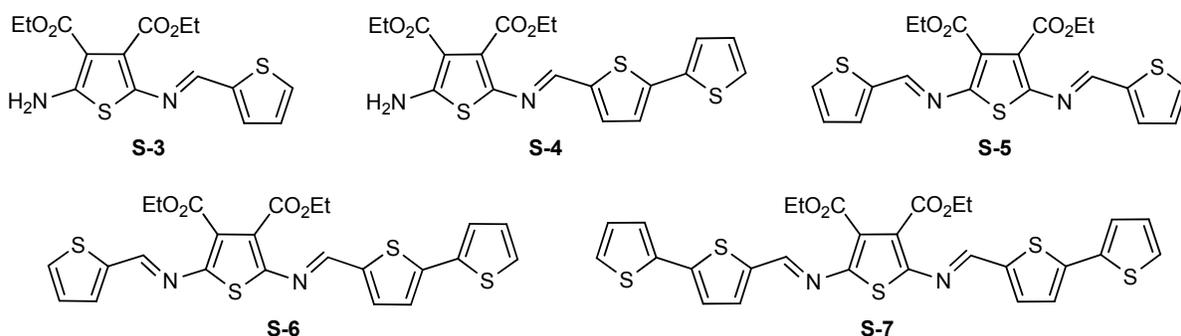
Le groupe Skene a développé un autre moyen efficace d'allonger un motif central par l'usage de liaisons azométhines (Figure 8). Cette élongation s'effectue facilement par la condensation du thiophène diaminé **1** avec n'importe quelle unité comprenant un aldéhyde, amenant généralement une unité centrale incolore, blanche ou jaunâtre, à devenir intensément colorée.<sup>27,38</sup> De plus, **1** peut aisément être synthétisé en grandes quantités et ne demande pas de purification ardue.<sup>39</sup> Cette réaction de condensation s'effectue généralement sans chauffage avec de l'acide trifluoroacétique (TFA) comme catalyseur, produisant souvent un précipité coloré comme produit final, dépendamment du choix du solvant et du dialdéhyde. L'addition de **1** de chaque côté des unités centrales à l'aide de liaisons imines a donc été choisie comme moyen d'allonger la conjugaison des molécules dans cette étude afin de produire des composés absorbant la lumière du visible.



**Figure 8.** Formation de liaisons azométhine (en violet) par la condensation entre un dialdéhyde (rouge) et une diamine (bleu). À noter que le rapport NH<sub>2</sub>/CHO est de 2 : 1 afin d'éviter la formation de polymères.

Le motif comprenant le thiophène diaminé **1** de chaque côté d'un dialdéhyde est le modèle choisi dans le cas de la présente étude (Figure 8). Une des raisons de ce choix de structure est que la structure inverse, avec le composé **1** au centre et l'ajout de thiophènes de

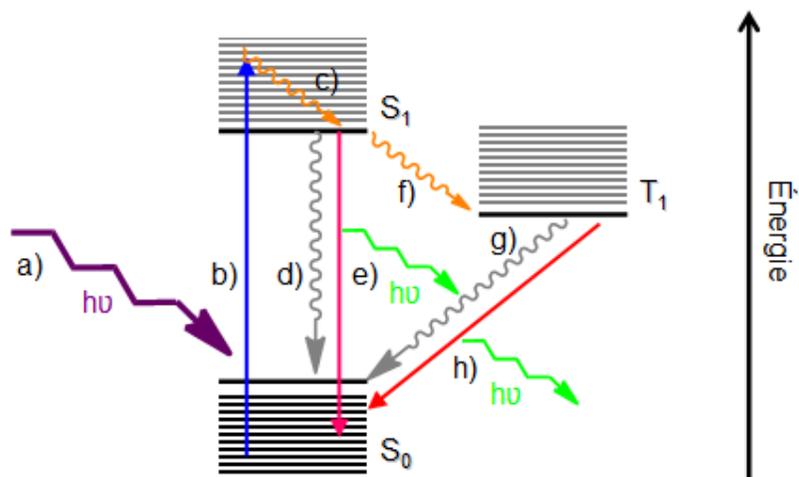
chaque côté, a déjà été analysée par le groupe Skene (Figure 9).<sup>37</sup> Ces composés symétriques et asymétriques ont révélé un déplacement bathochrome du  $\lambda_{Abs}$  après chaque ajout de thiophène supplémentaire au composé **1**. Les structures sélectionnées dans la présente étude devraient suivre la même tendance, une hypothèse qui sera vérifiée dans les chapitres suivants.



**Figure 9.** Exemples de structures avec le thiophène diaminé au centre du motif étudiées afin de déterminer l'effet de l'ajout de thiophènes sur les propriétés électrochromes.<sup>37</sup>

En variant la longueur effective de conjugaison de la molécule, les niveaux énergétiques sont modifiés et peuvent être étudiés expérimentalement par des méthodes électrochimiques et spectroscopiques. De façon générale, la conséquence de l'augmentation de la conjugaison est une diminution de la distance entre les niveaux HOMO et LUMO, qui est facilement observable par un déplacement bathochrome de la longueur d'onde maximale d'absorbance.<sup>31,40-42</sup> De plus, ce rapprochement du niveau HOMO vers la LUMO, donc une déstabilisation de ce premier, rend le retrait d'un électron plus facile. Ceci se traduit expérimentalement par la mesure d'un potentiel d'oxydation moins positif que celui d'un composé comparable ayant une conjugaison moins étendue.<sup>4,43</sup>

La valeur de la distance entre les niveaux HOMO et LUMO d'une molécule peut être déterminée en utilisant la spectrométrie UV-visible. On parle alors de la largeur de la bande interdite optique ( $E_g^{opt}$ ). Puisque le phénomène d'absorbance en spectroscopie UV-visible correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron du niveau fondamental à l'état excité, il est possible d'utiliser la longueur d'onde correspondant au début de l'absorbance pour déduire la largeur de la bande interdite.<sup>31,44</sup>



**Figure 10.** Diagramme de Jablonski simplifié. **a)** Source d'énergie (—). **b)** Excitation de la molécule par la source et promotion d'un niveau dans l'état singulet fondamental (S<sub>0</sub>) à un des niveaux de l'état excité (S<sub>1</sub>) (—). **c)** Relaxation de la molécule par conversion interne (—). **d)** Retour à l'état fondamental par voies non-radiatives (—). **e)** Retour à l'état fondamental avec émission d'énergie sous forme de fluorescence (—/—). **f)** Passage à l'état triplet excité (T<sub>1</sub>) par croisement inter-système (—). **g)** Retour à l'état fondamental par voies non-radiatives (—). **h)** Retour à l'état fondamental avec émission d'énergie sous forme de phosphorescence (—/—).

Une autre façon d'obtenir la valeur de la différence d'énergie par moyens optiques est de combiner deux méthodes spectroscopiques : l'absorbance UV-visible et la fluorescence. La raison de cette combinaison peut être expliquée à l'aide d'un diagramme de Jablonski simplifié, tel que celui illustré à la Figure 10. Suivant le phénomène d'absorbance (**a**), la molécule qui se retrouve dans un état excité (**b**), passe par des modes de relaxation, par conversion interne, jusqu'à ce qu'elle arrive au niveau le plus bas de l'état excité (**c**).<sup>42</sup> Ensuite, lors du retour à l'état fondamental, il peut y avoir émission d'un photon de fluorescence (**e**).<sup>42</sup> Puisque l'absorbance comprend la transition à partir du premier niveau de l'état fondamental (S<sub>0</sub>) vers un état excité (S<sub>1</sub>), et que la fluorescence comprend la transition à partir du premier niveau de l'état excité vers l'état fondamental, les deux techniques peuvent être combinées pour déterminer la différence d'énergie entre ces niveaux ( $\Delta E$ ).

Expérimentalement, il suffit de mesurer un spectre d'absorbance, ainsi qu'un spectre d'émission du composé en question, dans le même solvant. Cette précaution est pour éviter l'influence d'effets solvatochromiques sur chacun des phénomènes. Ensuite, les spectres normalisés peuvent être superposés et leur point d'intersection indique alors la longueur d'onde correspondant à la valeur de la bande interdite absolue ( $\Delta E$ ).<sup>45</sup>

Un autre moyen de déterminer la valeur de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO d'une molécule est par voie électrochimique. La technique de voltampérométrie cyclique est couramment employée pour effectuer ce type d'analyse car elle est sensible et elle offre beaucoup d'information sur les différents procédés électrochimiques en jeu, tels la réversibilité du phénomène ou le nombre d'électrons échangés.<sup>46</sup> Les valeurs du potentiel d'oxydation et de réduction de la molécule peuvent être déterminées grâce à cette méthode pour cibler les valeurs des niveaux HOMO et LUMO, respectivement.<sup>7,11,44</sup> La différence d'énergie entre les deux niveaux correspond alors à la largeur de la bande interdite électrochimique ( $E_g^{EC}$ ), qui donne typiquement une valeur plus élevée que le  $E_g^{opt}$ .<sup>11,47</sup>

Ce désaccord provient principalement de deux sources. Premièrement, il y a la divergence provenant du calcul lui-même de la distance HOMO-LUMO déterminée par voie électrochimique. Les méthodes spectroscopique et électrochimique de détermination du  $E_g$  utilisent toutes les deux le début du signal afin de déterminer les valeurs pertinentes. Par contre, l'usage du début de l'absorbance implique la détermination d'une seule valeur (en nanomètres, (nm)) qui est ensuite convertie en énergie (en électronvolts (eV)). Le  $E_g$  électrochimique est déterminé à partir du début de l'oxydation et du début de la réduction. Cette procédure double le nombre de variables à considérer qui doivent être fiables et reproductibles, car plusieurs facteurs peuvent influencer les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction, dont le choix du solvant, du sel électrolytique, de la vitesse de balayage, de l'électrode de référence, ainsi que de la présence ou non d'un standard interne. De plus, même lorsqu'un standard interne est utilisé, la valeur juste de son potentiel d'oxydation par rapport à une référence varie selon la source sélectionnée dans la littérature.<sup>47</sup> De trop grandes concentrations de composé, de standard ou de sel électrolytique peuvent augmenter la résistance de la solution et ainsi décaler les pics d'oxydoréduction vers des valeurs plus

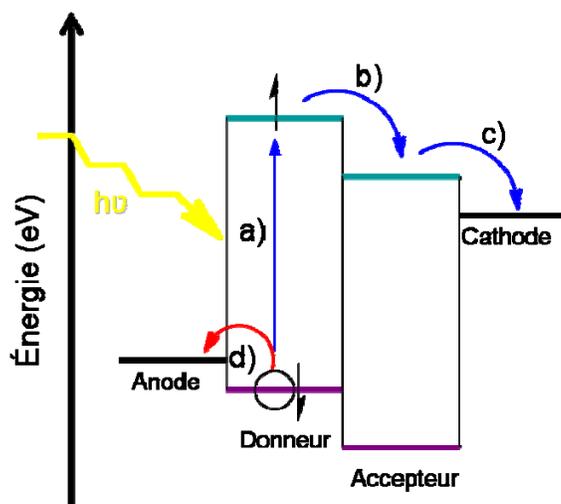
élevées augmentant effectivement la valeur du  $E_g$ , même si l'utilisation du début de l'oxydation ou de la réduction est censée minimiser ces effets.<sup>7,11</sup> Tout cela, ainsi que l'approximation qui est effectuée entre les valeurs de potentiels mesurés en solution et les valeurs de HOMO et LUMO qui sont sensées être dans le vide, contribue à ce que l'incertitude des valeurs obtenues par électrochimie soit d'au moins  $\pm 0,1$  V.<sup>47</sup>

En deuxième, même si les phénomènes d'absorbance et d'oxydation impliquent tous les deux le retrait d'un électron du niveau HOMO, le processus possède quelques différences. Notamment, lors de l'oxydation d'une molécule, l'électron est enlevé, laissant place à un composé chargé positivement.<sup>11</sup> L'absorbance, quant à elle, correspond au passage d'un électron de la HOMO vers la LUMO, et bien qu'il y ait formation d'une paire électron/trou, il n'y a pas perte complète d'un électron et la molécule garde une charge formelle neutre.<sup>11</sup> De ce point de vue, il se peut que la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO déterminée par électrochimie soit plus grande que celle déterminée par spectroscopie si plus d'énergie est nécessaire au retrait complet d'un électron qu'à son excitation.

Suivant la synthèse d'une nouvelle molécule potentiellement intéressante d'un point de vue optoélectronique, plusieurs caractéristiques électrochimiques supplémentaires doivent être évaluées sur lesquelles dépendent la possibilité réelle de l'incorporation du composé dans un dispositif électronique. D'une part, une valeur de potentiel d'oxydation faible est désirable, car moins d'énergie est demandée afin d'oxyder un composé électrochrome et créer un changement de couleur dans un dispositif. D'autre part, la position du niveau HOMO par rapport à la LUMO est très importante afin d'obtenir le profil d'absorbance désiré. Ces niveaux ne doivent également pas être trop différents des fonctions d'onde des électrodes dans un montage quelconque, sinon le transport de courant ne sera pas favorisé.<sup>48,49</sup> Leurs valeurs relatives aux fonctions d'onde des électrodes ou des autres composantes du dispositif va également déterminer le caractère donneur ou accepteur de la molécule.<sup>49</sup>

Pour illustrer ceci, il est possible de considérer une cellule photovoltaïque simple à double couche composée d'un matériel donneur, d'un matériel accepteur, d'une anode et d'une cathode (Figure 11).<sup>50</sup> Lorsque le donneur absorbe de l'énergie lumineuse, une séparation de charges est créée par l'envoi d'un électron à la LUMO et la présence d'un «trou»

dans la HOMO (**a**). Les deux charges doivent être en mesure de se rendre aux électrodes, sans que l'électron ne revienne au niveau HOMO et que les charges se neutralisent.<sup>48-50</sup> De façon très simpliste, dans un système à double couche, l'électron se retrouvant dans la LUMO du donneur peut aller dans la LUMO de l'accepteur, si cette dernière se situe à un niveau adéquat en-dessous de la valeur du niveau LUMO du donneur (**b**). Ensuite, l'électron peut voyager rapidement jusqu'à la cathode, sans passer par la HOMO de l'accepteur (**c**). De l'autre côté, le trou, ou la charge positive générée à la HOMO du donneur, pourra voyager jusqu'à l'anode afin de compléter le circuit vers un système de stockage du courant généré (**d**). Le fonctionnement de cette cellule met bien en évidence l'importance du positionnement relatif des niveaux énergétiques des différentes composantes. Les valeurs précises des niveaux HOMO et LUMO sont donc importantes à connaître, et pas seulement la largeur de la bande interdite.



**Figure 11.** Schéma des niveaux énergétiques des composants d'une cellule photovoltaïque simple à double couche. **a)** Promotion d'un électron de la HOMO à la LUMO du donneur. **b)** Passage de l'électron à la LUMO de l'accepteur. **c)** Passage de l'électron à la cathode. **d)** Passage du trou à l'anode. Niveaux HOMO (—) et LUMO (—).

Bien que la voltampérométrie cyclique soit idéale pour déterminer le potentiel d'oxydation et le potentiel de réduction d'une molécule, il y a occasionnellement des problèmes avec l'analyse de certains composés. Parfois, la mesure de la réduction de la

molécule donne des résultats peu reproductibles auxquels il est donc difficile de se fier. Ceci est plus souvent le cas lorsqu'il est question de phénomènes quasi- ou irréversibles. Il est alors possible de déterminer la position du niveau LUMO en additionnant la valeur de la bande interdite déterminée par voie spectroscopique ( $\Delta E_g^{\text{opt}}$ ) à la valeur du niveau HOMO, lorsque ce dernier provient de résultats fiables et reproductibles.<sup>11,51</sup>

La technique de voltampérométrie cyclique permet également d'évaluer la réversibilité du ou des phénomènes d'oxydoréduction.<sup>7,46,47</sup> Cela est très important en vue de l'incorporation d'un nouveau composé dans un dispositif électrochrome car, lorsqu'un changement de couleur est associé à une oxydation ou une réduction, il n'est pas censé être permanent, sinon le dispositif serait à usage unique. Lorsque l'analyse par voltampérométrie cyclique révèle la présence d'une oxydation à l'aller, et qu'il y a un signal au retour correspondant à la réduction de l'espèce oxydée, le phénomène peut alors être réversible ou quasi-réversible. La réversibilité est évaluée par le caractère symétrique des deux courbes, dont l'intensité du courant du pic anodique (à l'aller) devrait être égale à celle du pic cathodique (au retour). Dans le cas d'un phénomène réversible, le potentiel associé au pic anodique correspond au  $E_{\text{pa}}$ , et celui du pic cathodique du couple correspond au  $E_{\text{pc}}$ .<sup>52</sup> De plus, il ne devrait pas y avoir de décalage des pics lors de l'application de différentes vitesses de balayage. L'intensité du courant demeure proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, tel que décrit par l'équation de Randles-Sevcik (Équation 1).<sup>7</sup> Si l'éloignement se produit, ou si les intensités de courant des pics à l'aller et au retour ne sont pas symétriques, il s'agit alors d'un couple quasi-réversible. Dans ce cas, l'intensité du courant est directement proportionnelle à la vitesse de balayage. Bien sûr, l'absence d'un pic lors du balayage de retour est une indication claire d'un phénomène irréversible dans l'échelle de temps de la mesure. Dans le cas où un phénomène d'oxydation ou de réduction ne provient pas d'un couple réversible et qu'il manque alors soit un pic cathodique ou un pic anodique au couple, le potentiel d'oxydation mesuré au pic correspond alors au  $E_{\text{ox}}$ , et celui de la réduction correspond au  $E_{\text{red}}$ .

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

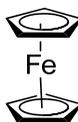
**Équation 1**

$i_p$  = pic de courant (A); A = aire de la surface de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ )

n = nombre d'électrons échangés; D = coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

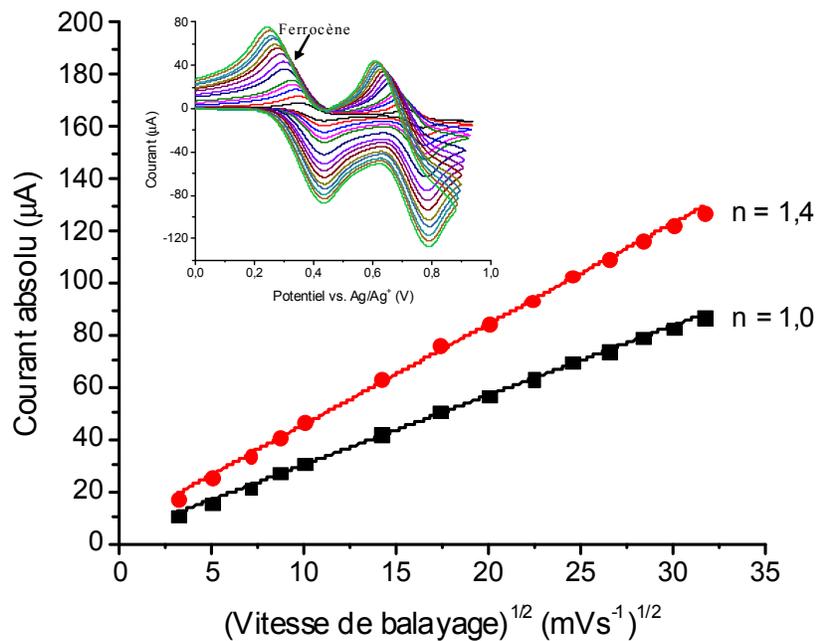
C = concentration ( $\text{mol cm}^{-3}$ ); v = vitesse de balayage ( $\text{V s}^{-1}$ )

Finalement, une autre information utile qui peut être extraite de l'analyse par voltampérométrie cyclique est l'évaluation du nombre d'électrons échangés pour chaque processus d'oxydation ou de réduction du composé. Pour ce faire, une approximation de l'équation de Randles-Sevcik est utilisée pour comparer le signal d'un composé de référence, dont le nombre d'électrons échangés est connu, avec le nouveau composé en question. La molécule de référence la plus employée est le ferrocène, une molécule organo-métallique comprenant un atome de fer coordonné à deux unités de cyclopentadiène qui a été grandement étudiée et caractérisée (Figure 12).<sup>7,53</sup> L'oxydation du ferrocène est parfaitement réversible, et le processus d'échange implique un seul électron.



**Figure 12.** Structure du ferrocène.

L'Équation 1 décrit la relation entre le courant maximal d'une oxydation ou réduction réversible et plusieurs paramètres tels l'aire de l'électrode de travail, le coefficient de diffusion de l'analyte, la concentration de l'analyte, la vitesse de balayage ainsi que le nombre d'électrons échangés pour un couple d'oxydoréduction réversible. Lorsque le potentiel d'oxydation du ferrocène n'est pas trop près de celui de la molécule à l'étude, les deux composés peuvent être analysés dans la même solution, en même temps. De cette façon, l'aire de l'électrode de travail utilisée pour l'analyse des deux composés est la même, ainsi que la vitesse de balayage. La solution comprenant les deux produits est également préparée de sorte que la concentration de chaque analyte soit la même. Ensuite, on fait l'approximation que les coefficients de diffusion des deux analytes sont identiques.

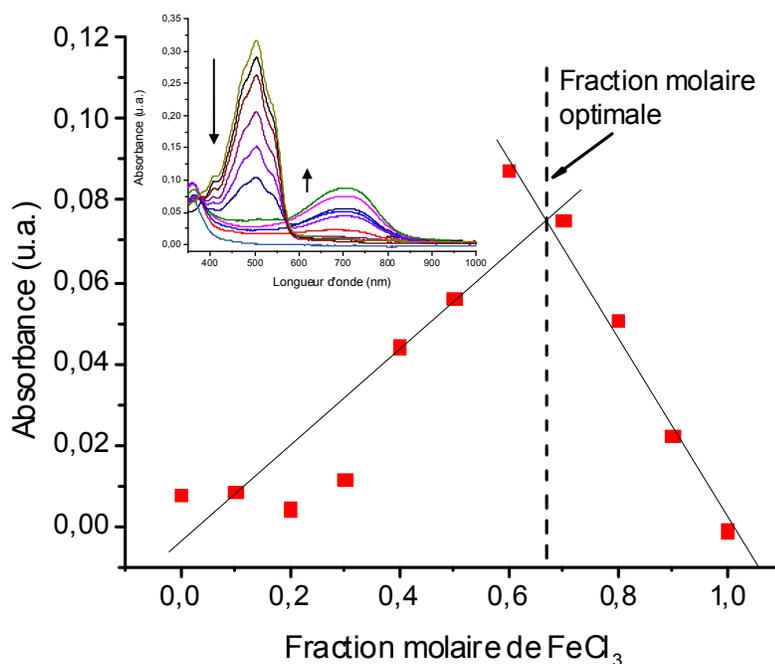


**Figure 13.** Graphique illustrant la relation décrite par l'équation Randles-Sevcik en comparant un nouveau composé (●) avec le ferrocène (■) dans une même solution. Encadré : courbes d'oxydation du ferrocène (premier couple, à gauche) et du composé (deuxième couple, à droite) à différentes vitesses de balayage.

Sans connaître toutes les valeurs des différents paramètres, l'équation de Randles-Sevcik pour un système réversible peut alors être simplifiée pour illustrer la relation linéaire entre le courant maximal au pic d'oxydation et la racine carrée de la vitesse de balayage. La pente de cette droite équivaut à une constante englobant tous les autres paramètres, y compris  $n$ . Pour évaluer le nombre d'électrons échangés par le nouveau composé lors d'un phénomène d'oxydoréduction, l'expérience consiste en la prise de voltampérogrammes à plusieurs vitesses de balayage différentes. Ensuite, il est possible de tracer un graphique de l'intensité du courant au pic d'oxydation correspondant à chacun des composés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 13). La prochaine étape est de comparer la pente des deux droites résultantes pour déterminer si le nombre d'électrons échangés est pareil. En principe, les deux droites devraient se superposer parfaitement pour un même  $n$ , mais un décalage est toujours

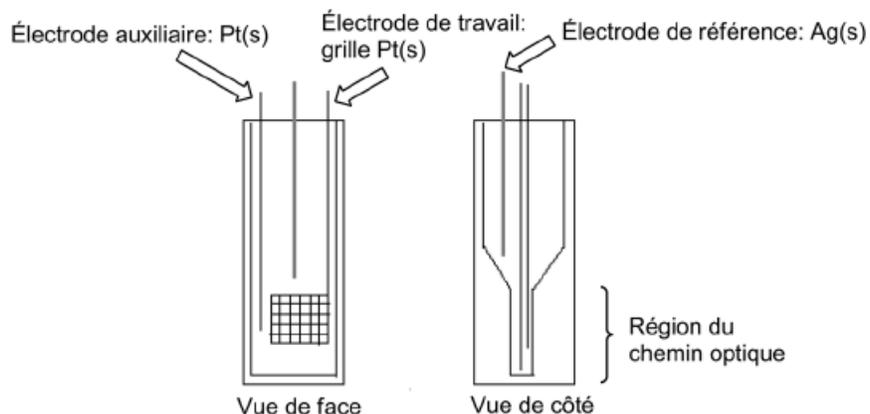
présent dû à l'approximation de la valeur de  $D$ , ainsi qu'à des erreurs expérimentales, par exemple, l'inexactitude de la concentration finale après la préparation de la solution.

Il est également possible de déterminer le nombre d'électrons échangés ou la charge de l'intermédiaire oxydé par oxydation chimique. Cette technique permet d'évaluer la robustesse des liaisons azométhines, ainsi que la réversibilité de l'oxydation d'un point de vue spectroscopique.<sup>45,54</sup> En variant la fraction molaire ( $\chi$ ) du chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) par rapport au composé étudié, la méthode de Job peut être utilisée afin de déterminer la composition de l'intermédiaire oxydé.<sup>45,54</sup> Cette technique consiste à tracer un graphique de la relation entre l'intensité de l'absorbance et la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  présente (Figure 14). Le graphique permet alors de tracer deux droites, dont l'intersection indique le ratio de  $\text{FeCl}_3$  nécessaire à la formation du composé oxydé. Puisque le  $\text{Fe}^{3+}$  ne peut être réduit qu'en  $\text{Fe}^{2+}$ , par le gain d'un électron, il est alors possible de déterminer la charge du composé oxydé en solution.<sup>45,53</sup> Par contre, il est important de noter que cela ne correspond pas nécessairement au même intermédiaire que celui produit lors de l'oxydation en voltampérométrie cyclique. Dans le cas de l'oxydation par le  $\text{FeCl}_3$ , la molécule oxydée forme un complexe avec le  $\text{Fe}^{2+}$ . Parfois, l'intermédiaire coloré qui est stable, à distinguer des intermédiaires colorés instables, se trouve dans un ratio de 2 : 1 ou autre, avec le  $\text{Fe}^{2+}$ . Ceci peut avoir lieu même si un seul phénomène d'oxydation est détecté lors des analyses d'électrochromisme et que ce processus correspond à l'échange d'un seul électron. Dans ce cas, il y aura possiblement une différence dans l'absorbance des intermédiaires produits par ces deux méthodes d'oxydation. De façon alternative, il est également possible que le  $\text{FeCl}_3$  réagisse avec un composé pour produire le même intermédiaire ayant la même charge et le même  $\lambda_{\text{Abs}}$  que celui résultant de l'application d'un potentiel positif.



**Figure 14.** Graphique illustrant la relation étudiée par la méthode de Job. Encadré : variation du spectre d'absorbance selon la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$ .

À l'aide de montages particuliers, il est possible de coupler les techniques de caractérisation électrochimique et spectrométrique afin d'étudier les molécules par spectroélectrochimie. Cette méthode permet de mesurer efficacement la performance électrochrome des composés en solution ainsi qu'à l'état solide. Le montage électrochimique doit alors être installé dans une cellule spectroscopique, et la région à travers laquelle a lieu le changement de couleur doit être la plus transparente possible. Dans le cas d'une analyse en solution, l'électrode de travail couramment utilisée est une grille de platine. Ce format permet de maximiser l'oxydation d'une section de la solution dans la cuvette spectroscopique. De plus, la région de la cellule où se trouve le grillage est très mince (Figure 15), de sorte que le chemin optique traverse une région où le changement de couleur est complet car la diffusion des molécules autour de l'électrode de travail est minimisée.



**Figure 15.** Schéma du montage utilisé lors des analyses de spectroélectrochromisme en solution.

Il y a plusieurs avantages au couplage de techniques électrochimiques et spectroscopiques. Par exemple, en couplant la voltampérométrie cyclique avec la spectrométrie UV-visible, il est possible de suivre la progression d'un changement de couleur lors d'un balayage de potentiel. Si plusieurs couples rédox sont présents pour un même composé, il est alors possible de déterminer quels phénomènes sont associés avec un changement optique. Le suivi de l'absorbance de l'état initial à l'état oxydé, puis de l'état oxydé à l'état initial, offre un moyen de voir la réversibilité du changement de couleur d'un composé colorant anodiquement. Lorsque le spectre du composé neutralisé se superpose parfaitement au spectre initial, c'est une indication claire que le système est réversible. De plus, au fur et à mesure que le composé est oxydé, la présence de l'intermédiaire radicalaire est accompagnée d'un point isobestique, confirmant la présence d'un équilibre entre deux espèces dans la solution.<sup>55</sup>

Un outil supplémentaire sera exploité afin de déterminer les liens de structure-propriétés dans le cadre de cette étude : le calcul théorique suivant la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou *Density Functional Theory* (DFT)). L'utilisation de ce système de calcul permettra de simuler la valeur ainsi que le recouvrement des orbitales frontières correspondant aux niveaux HOMO et LUMO des molécules. Il sera également possible de simuler la conformation du squelette de chaque composé afin de vérifier la planéité des

structures ou le degré de torsion présent. Finalement, les spectres UV-visible des molécules **18** et **20** à **25** seront simulés afin de corroborer les tendances déduites des résultats expérimentaux.

Premièrement, la géométrie initiale des molécules a été calculée en utilisant le modèle Austin 1 (*Austin Model 1*, (AM1)) qui est une méthode de calcul de type semi-empirique qui offre un compromis entre l'exactitude des résultats et le temps de calcul.<sup>56</sup> Le terme semi-empirique est employé dans ce cas-ci pour décrire un modèle qui utilise des paramètres empiriques ainsi que des approximations supplémentaires afin d'alléger le coût, comme le temps et les ressources computationnelles, des calculs.<sup>57</sup> Le modèle AM1 est basé sur l'approximation de Hartree-Fock, et offre généralement des résultats adéquats lorsqu'il est question de la géométrie à l'équilibre de molécules.<sup>57</sup> Le modèle Hartree-Fock est un modèle de chimie quantique provenant de l'équation de Schrödinger, mais qui contient plusieurs approximations permettant l'application des calculs à des systèmes ayant plus qu'un seul électron.<sup>57</sup>

Ensuite, les calculs d'énergie sont effectués en utilisant le modèle de fonctionnelle de la densité appelé B3LYP avec une base de calcul de type Gaussienne appelée 6-31G\*. Le modèle B3LYP offre généralement de bons résultats par rapport aux énergies orbitales dans le cas de molécules possédant des hétéroatomes, et la base de calcul 6-31G\* permet habituellement d'obtenir des résultats comparables à des bases plus larges (comme 6-311G\*\*) quant à la géométrie des structures, sans exiger autant en coûts de calcul.<sup>57,58</sup> Cette combinaison est utilisée pour les calculs d'énergie et de propriétés car elle est plus complexe et offre plus de précision que le modèle AM1, mais elle a également un plus grand coût de calcul. L'utilisation du modèle AM1 pour le calcul de la géométrie initiale des molécules permet de sauver du temps, sans qu'il n'y ait trop d'effets négatifs sur les résultats finaux.

Puisque les calculs théoriques doivent utiliser des approximations, les valeurs obtenues ne seront pas parfaitement en accord avec les valeurs expérimentales. Par contre, il sera quand même possible de comparer les données entre elles, et de vérifier si les mêmes tendances que celles observées expérimentalement sont présentes.

La présente étude vient s'insérer dans un manque à combler d'analyses de structure-propriétés sur des oligomères électrochromes. La plupart des dérivés électrochromes mentionnés dans ce travail n'ont jamais été synthétisés et n'ont donc pas été caractérisés du point de vue de leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques. Il sera possible de déterminer si les nouvelles molécules suivent les tendances décrites par les études de composés semblables dans la littérature, et si elles ne le font pas, il sera intéressant d'en comprendre la cause. Il sera également possible de déterminer quelles modifications de structure sont les plus avantageuses par rapport à une modulation significative des propriétés du point de vue de leur synthèse, pour des synthèses ayant un nombre limité d'étapes, un rendement raisonnable et préférentiellement une utilisation minimale de réactifs hautement toxiques. Cette étude fournira alors de l'information importante sur les relations entre la synthèse, la structure et les propriétés d'oligomères de thiophène pour le développement de nouveaux matériaux conducteurs dans le domaine de l'optoélectronique.

## Chapitre 2. Partie expérimentale

### Mesures spectrométriques :

Les analyses de masse exacte (HR-MS) ont été effectuées par le personnel du Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal sur un spectromètre LC-MSD TOF d'Agilent avec une source ESI.

Les analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) proton ( $^1\text{H}$ ) et carbone ( $^{13}\text{C}$ ) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE à 400 MHz. Les analyses RMN à 700 MHz ont été effectuées par le personnel du Centre régional de résonance magnétique nucléaire de l'Université de Montréal sur un spectromètre Bruker AVANCE II.

Les mesures UV-visible ont été prises avec un spectromètre UV-vis-NIR Varian Cary 500, après avoir solubilisé les échantillons dans du dichlorométhane (DCM) anhydre à moins d'indication contraire.

Les mesures de fluorescence ont été effectuées avec un fluorimètre Edinburgh Instruments FLS-920 avec une source Xe900. Les échantillons ont été solubilisés dans du DCM et dégazés à l'azote pendant 20 minutes avant la prise de mesure.

### Mesures électrochimiques :

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat VSP3 de Bio-Logic avec un système à trois électrodes : un fil de platine comme électrode auxiliaire, un fil d'argent comme pseudo-électrode de référence et une électrode de platine polie comme électrode de travail. Le ferrocène a été utilisé comme standard interne afin de corriger les potentiels avec une valeur de  $E_{\text{ox}}$  de +0,435 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .<sup>59</sup> Les échantillons ont été dégazés à l'azote pendant 20 minutes avant la prise de mesure afin d'éliminer l'oxygène. Ils ont été préparés à une concentration de 1 mM dans une solution de hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{TBA}\cdot\text{PF}_6$ ) 0,10 M dans le dichlorométhane à moins d'indication contraire. Les niveaux HOMO et LUMO ont été calculés à partir des équations suivantes en utilisant les valeurs de

potentiels correspondant au début de l'oxydation ( $E_{pa}^i$ ) et de la réduction ( $E_{pc}^i$ ) où  $-e$  représente la valeur  $-1$  afin que le résultat soit une valeur négative, en accord avec la charge d'un électron:

$$\text{HOMO} = -e(E_{pa}^i + 4,72)$$

$$\text{LUMO} = -e(E_{pc}^i + 4,72).^{56}$$

La différence entre les deux niveaux a été utilisée pour calculer la valeur du  $E_g^{EC}$ .

### Calculs théoriques :

Les calculs théoriques de conformation et d'énergies des molécules ont été effectués à l'aide du logiciel Spartan '14. Les calculs de la géométrie à l'équilibre de l'état fondamental dans le dichlorométhane ont été effectués avec le modèle de DFT B3LYP et la base 6-31G\*, à partir de la géométrie AM1.

### Synthèses :

J'ai synthétisé les composés **1**,<sup>39</sup> **2**,<sup>36</sup> **7**,<sup>60</sup> **8**,<sup>36</sup> **9**,<sup>36</sup> **11**,<sup>61</sup> **12**,<sup>62</sup> **14**,<sup>63</sup> **16**,<sup>60</sup> **17**,<sup>64</sup> **18**,<sup>65</sup> **19**,<sup>35</sup> **27**,<sup>66</sup> et **39**<sup>33</sup> tels que décrits dans la littérature. Les composés **5**, **31**, **32**, ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés tels que reçus.

Les composés suivants sont présentés dans les figures à travers le texte, notamment en tant que composés théoriques sur lesquels des calculs ont été effectués, mais n'ont pas été synthétisés : **3**, **4**, **26**, **28**, **29**, **30**, **33**, **34**, **43**.

Je tiens à remercier le Dr. Mohamed Ettaoussi pour la synthèse du composé **6**.

J'ai synthétisé les composés **10**, **13**, **15**, **20** à **25**, **35** à **38**, **41**, **42** et **44** tel que décrit par la suite :

**5-Bromo-3,4-dibutylthiophène-2-carbaldéhyde (10)** – Le **8** (70 mg, 3,1 mmol) a été transféré dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau magnétique à l'aide d'acétate d'éthyle/chloroforme 1 : 1 (7 mL). Le *N*-bromosuccinimide (NBS) (60 mg, 3,4 mmol) a

ensuite été ajouté et le tout a été placé sous atmosphère d'azote. L'agitation à température ambiante a duré pendant 16 h. Le contenu du ballon a été vidé dans de l'eau distillée froide (25 mL), puis le tout a été transvidé dans une ampoule à décanter et extrait au DCM (3 x 20 mL). La phase organique a été lavée à l'eau distillée (1 x 20 mL), au NaHCO<sub>3</sub>(sat.) (1 x 25 mL) et au NaCl(sat.) (1 x 25 mL), puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, filtrée, et le solvant a été évaporé. L'huile résultante a ensuite été purifiée sur colonne de silice. Le produit a été obtenu comme une huile orange foncé (74 mg, 79%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 10,02 (s, 1 H), 3,04 (t, *J* = 8,0 Hz, 2 H), 2,65 (t, *J* = 7,8 Hz, 2 H), 1,65 – 1,41 (m, 10 H), 0,96 (dt, *J* = 7,2 Hz, 2,4 Hz, 7 H). RMN <sup>13</sup>C (chloroforme-*d*, 100 MHz, ppm) : 180,9, 151,0, 143,5, 138,2, 122,1, 60,1, 34,2, 31,4, 27,4, 27,2, 22,5, 13,6, 13,5. HR-MS : C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>BrOS (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 303,0413, m/z obtenu = 303,0409.

**3,3',4,4'-Tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5,5'-dicarbaldéhyde (13)** – Le **10** (0,74 g, 2,4 mmol) a été transféré dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau magnétique et un réfrigérant à l'aide de toluène anhydre (3 mL). La diisopropyléthylamine (40 µL, 0,42 mmol), le bromure de tétrabutylammonium (37 mg, 0,11 mmol) et l'acétate de palladium (II) (1,3 mg, 0,0058 mmol) ont ensuite été ajoutés. 3 cycles vide – N<sub>2</sub> ont été effectués avec agitation. Le milieu réactionnel a été chauffé à reflux dans un bain d'huile à 105° C pendant 4 h, puis à 77° C pendant 15,5 h. Le chauffage a ensuite continué à 105° C encore pendant 3,5 h, puis le contenu du ballon a été versé dans de l'eau froide (10 mL). L'extraction a été effectuée avec du DCM (3 x 10 mL), puis la phase organique a été lavée à l'eau distillée (10 mL) et au NaCl(sat.) (2 x 10 mL). L'huile résultante a été purifiée par colonne de silice. Le produit a été obtenu comme une huile jaune pâle (6,8 mg, 1,2%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 10,16 (s, 2 H), 3,06 (t, *J* = 8,0 Hz, 4 H), 2,59 (t, *J* = 8,0 Hz, 5 H), 1,71 – 1,63 (m, 5 H), 1,51 – 1,41 (m, 14 H), 1,33 – 1,23 (m, 8 H), 0,97 (t, *J* = 7,8 Hz, 9 H), 0,82 (t, *J* = 7,6 Hz, 8 H). RMN <sup>13</sup>C (chloroforme-*d*, 100 MHz, ppm) : 182,3, 151,9, 144,2, 138,3, 138,2, 34,6, 33,8, 27,2, 26,9, 22,7, 22,6, 13,8, 13,6. HR-MS : C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 447,2386, m/z obtenu = 447,2396. C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>NaO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M+Na)<sup>+</sup> m/z calculé = 469,2205, m/z obtenu = 469,2224.

**3,3',3'',4,4',4''-Hexabutyl-[2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-dicarbaldéhyde (15)** – Le POCl<sub>3</sub> (0,31 mL, 3,4 mmol) et le dichloroéthane (10 mL) ont été combinés dans un schlenk, avec

agitation, et le tout a été mis dans un bain de glace. Le diméthylformamide (DMF) anhydre (0,26 mL, 3,4 mmol) a ensuite été ajouté. Le milieu a été ramené à la température ambiante en agitant encore 45 min. Le **6** (0,25 g, 0,43 mmol) a ensuite été ajouté, et le tout a été chauffé dans un bain d'huile à 65° C pendant 15 h. Le mélange réactionnel a ensuite été versé dans de l'eau distillée (100 mL) et l'extraction a été effectuée avec du DCM (3 x 25 mL). La phase organique a alors été lavée à l'eau distillée (1 x 50 mL), puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, et filtrée. Le solvant a été évaporé pour obtenir une huile orange qui a été purifiée sur colonne de silice. Le produit a été obtenu comme une huile jaune pâle (0,22 g, 80%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 10,14 (s, 2 H), 3,06 (t, *J* = 7,6 Hz, 4 H), 2,62 (q, *J* = 8,0 Hz, 8 H), 1,71 – 1,64 (m, 4 H), 1,53 – 1,43 (m, 12 H), 1,36 – 1,24 (m, 9 H), 0,97 (t, *J* = 7,2 Hz, 6 H), 0,84 (dt, *J* = 7,4 Hz, 3,0 Hz, 12 H). RMN <sup>13</sup>C (acétone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz, ppm) : 184,2, 153,6, 145,8, 144,6, 140,2, 140,0, 131,3, 36,4, 34,6, 34,5, 29,3, 28,6, 15,1, 15,02, 15,01. HR-MS : C<sub>38</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 641,3515, m/z obtenu = 641,3504.

#### **Procédure représentative de la synthèse des trimères 20 à 25 :**

**Tétraéthyl-5,5'-((1*E*,1'*E*)-((3,4-dibutylthiophène-2,5-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanilylidène))bis(2-amino-thiophène-3,4-dicarboxylate) (**20**)** – Le **9** (0,11 g, 0,45 mmol) et le **1** (0,45 g, 1,7 mmol) ont été combinés dans une éprouvette munie d'un barreau magnétique, puis solubilisés dans une solution d'éthanol anhydre (2 mL) additionné de quelques gouttes d'acide trifluoroacétique (TFA). L'agitation à l'air libre a duré 2,5 h. Le solvant a été évaporé et le produit résultant a été solubilisé dans un minimum d'acétone avant de précipiter dans de l'hexane froid. Le mélange a été filtré sous vide sur un fritté et lavé avec de l'hexane froid (3 x 5 mL). Le précipité a ensuite été purifié sur colonne de silice rincée avec de la triéthylamine pour la désacidifier. Le produit a été obtenu comme un solide poudreux rouge (0,27 g, 81%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 8,17 (s, 2 H), 7,51 (br, 2 H), 4,35 (q, *J* = 7,2 Hz, 4 H), 4,21 (q, *J* = 7,2 Hz, 5 H), 1,60 – 1,39 (m, 16 H), 1,27 (t, *J* = 7,2 Hz, 10 H), 0,97 (t, *J* = 7,2 Hz, 6 H). RMN <sup>13</sup>C (chloroforme-*d*, 100 MHz, ppm) : 165,2, 164,5, 159,5, 146,5, 144,5, 140,1, 134,6, 129,7, 103,4, 61,6, 60,3, 33,9, 26,5, 22,6, 14,5, 14,2, 13,9. HR-MS : C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 733,2394, m/z obtenu = 733,2370.

**Tétraéthyl-5,5'-((1E,1'E)-([2,2'-bithiophène]-5,5'-diylbis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (21)** – Le produit a été obtenu comme un solide poudreux rose foncé. RMN <sup>1</sup>H (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 8,21 (s, 2 H), 7,95 (br, 4 H), 7,54 (d, *J* = 3,6 Hz, 2 H), 7,48 (d, *J* = 3,6 Hz, 2 H), 4,28 (q, *J* = 7,2 Hz, 4 H), 4,14 (q, *J* = 7,2 Hz, 4 H), 1,33 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H), 1,20 (t, *J* = 7,2 Hz, 7 H). RMN <sup>13</sup>C (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 100 MHz, ppm) : 164,6, 163,1, 161,0, 145,3, 141,9, 139,3, 133,4, 131,5, 129,7, 126,2, 100,1, 60,7, 59,5, 14,1, 14,0. HR-MS : C<sub>46</sub>H<sub>63</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 927,3523, m/z obtenu = 927,3530.

**Tétraéthyl 5,5'-((1E,1'E)-((3,3',4,4'-tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5,5'-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (22)** – Le produit a été obtenu comme un solide poudreux orange. RMN <sup>1</sup>H (chloroforme-*d*, 400 MHz, ppm) : 8,08 (s, 2 H), 6,24 (br, 4 H), 4,29 – 4,32 (m, 4 H), 4,22 (q, *J* = 7,0 Hz, 4 H), 2,74 – 2,69 (m, 4 H), 2,51 – 2,42 (m, 6 H), 1,41 – 1,36 (m, 14 H), 1,30 – 1,23 (m, 14 H), 0,95 (t, *J* = 7,2 Hz, 5 H), 0,84 – 0,79 (m, 8 H). RMN <sup>13</sup>C (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 175 MHz, ppm) : 164,6, 163,1, 160,8, 145,9, 144,0, 142,7, 136,8, 129,2, 99,9, 60,6, 59,4, 33,6, 32,2, 28,9, 22,0, 21,9, 21,8, 14,1, 14,0, 13,7, 13,5, 13,4, 13,3. HR-MS : C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 703,1019, m/z obtenu = 703,1009. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (M+Na)<sup>+</sup> m/z calculé = 725,0839, m/z obtenu = 725,0809.

**Tétraéthyl-5,5'-((1E,1'E)-([2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-diylbis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (23)** – Le produit a été obtenu comme un solide poudreux marron. RMN <sup>1</sup>H (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 700 MHz, ppm) : 8,21 (s, 2 H), 7,93 (br, 5 H), 7,54 (d, *J* = 4,2 Hz, 2 H), 7,45 (s, 2 H), 7,43 (d, *J* = 4,2 Hz, 2 H), 4,28 (q, *J* = 7,0 Hz, 4 H), 4,14 (q, *J* = 7,0 Hz, 4 H), 1,33 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H), 1,20 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H). RMN <sup>13</sup>C (dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>, 175 MHz, ppm) : 164,6, 163,2, 161,0, 145,5, 141,3, 139,2, 136,0, 133,5, 131,7, 129,5, 126,7, 125,6, 100,1, 60,8, 56,5, 14,2, 14,1. HR-MS : C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>5</sub> (M+H)<sup>+</sup> m/z calculé = 785,0896, m/z obtenu = 785,0898.

**Tétraéthyl-5,5'-((1E,1'E)-((3,3',3'',4,4',4''-hexabutyl-[2,2':5',2''-terthiophène]-5,5''-diyl)bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (24)** – Le produit a été obtenu comme un solide poudreux orange vif. RMN <sup>1</sup>H (chloroforme-*d*, 400 MHz, ppm) : 8,12 (s, 2 H), 6,27 (s, 4 H), 4,38 (q, *J* = 7,2 Hz, 4 H), 4,24 (q, *J* = 7,2 Hz, 4 H),

2,74 (t,  $J = 8,0$  Hz, 4 H), 2,53 – 2,46 (m, 8 H), 1,57 – 1,51 (m, 7 H), 1,46 – 1,36 (m, 20 H), 1,30 (t,  $J = 7,2$  Hz, 12 H), 0,97 (t,  $J = 7,2$  Hz, 6 H), 0,84 (dt,  $J = 7,2$  Hz, 4,0 Hz, 13 H). RMN  $^{13}\text{C}$  (chloroforme- $d$ , 100 MHz, ppm) : 165,3, 164,5, 159,0, 146,3, 145,2, 142,8, 142,1, 136,5, 135,0, 134,7, 129,8, 128,4, 103,2, 61,5, 60,2, 34,2, 32,9, 32,8, 29,7, 27,7, 27,2, 27,1, 22,8, 22,7, 14,4, 14,1, 13,9, 13,8, 13,7. HR-MS :  $\text{C}_{58}\text{H}_{81}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_5$  (M+H) $^+$  m/z calculé = 1121,4653, m/z obtenu = 1121,4639.

**Tétraéthyl-5,5'-((1E,1'E)-((5,5'-((E)-éthène-1,2-diyl)bis(thiophène-5,2-diyl))bis(méthanylylidène))bis(azanylylidène))bis(2-aminothiophène-3,4-dicarboxylate) (25)** – Le produit a été obtenu comme un solide poudreux marron. RMN  $^1\text{H}$  (dms- $d_6$ , 400 MHz, ppm) : 8,18 (s, 2 H), 7,95 (br, 4 H), 7,51 (d,  $J = 4,0$  Hz, 2 H), 7,31 (d,  $J = 4,0$  Hz, 2 H), 7,27 (s, 2 H), 4,27 (q,  $J = 7,2$  Hz, 5 H), 4,40 (q,  $J = 7,2$  Hz, 5 H), 1,34 (t,  $J = 7,0$  Hz, 10 H). RMN  $^{13}\text{C}$  (dms- $d_6$ , 175 MHz, ppm) : 164,9, 163,4, 161,1, 145,5, 141,6, 133,7, 132,1, 129,5, 129,1, 125,1, 123,1, 100,4, 61,0, 59,8, 14,4, 14,3. HR-MS :  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_5$  (M+H) $^+$  m/z calculé = 729,1176, m/z obtenu = 729,1160.

### Caractérisations incomplètes ou absentes :

Dans certains cas, les données de caractérisation sont incomplètes. Par exemple, lorsqu'un composé est synthétisé, qu'il est déjà bien caractérisé dans la littérature, et que les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  concordent donnant confiance que le bon produit a été obtenu, les analyses de masse exacte ne sont pas effectuées. Dans d'autres cas, les synthèses n'ont pas été assez bien réussies pour caractériser le ou les produits résultants, mais la méthode expérimentale a quand même été décrite et comprise dans la section présente.

**2-Bromo-3,4-dibutylthiophène (35)** – Le NBS recristallisé (0,70 g, 3,9 mmol) a été solubilisé dans un mélange de chloroforme/acide acétique 1 : 1 (30 mL) dans un ballon séché au four. Le **2** (0,52 g, 2,6 mmol) a ensuite été ajouté, puis le ballon a été recouvert de papier d'aluminium et l'agitation a duré 3 h. Le contenu du ballon a été versé dans de l'eau distillée (50 mL). et la phase organique a été extraite au DCM (2 x 30 mL), puis lavée à l'eau distillée (2 x 30 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre et filtrée. Le solvant a ensuite été évaporé. Le produit a été obtenu

comme une huile incolore (0,26 g, 36%). RMN <sup>1</sup>H (chloroforme-*d*, 400 MHz, ppm) : 6,85 (s, 1 H), 2,53 (q, *J* = 7,6 Hz, 4 H), 1,63 – 1,37 (m, 9 H), 0,96 (t, *J* = 7,2 Hz, 6 H).

**Procédure représentative de la protection d'aldéhyde pour synthétiser 36 et 40 :**

**3,4-Dibutyl-2-(diéthoxyméthyl)thiophène (36)** – Le **8** (0,14 g, 0,62 mmol) et l'acide *para*-toluènesulfonique (*p*-TsOH) (15 mg, 0,079 mmol) ont été combinés avec quelques grains de tamis moléculaire dans un ballon bicol propre et sec. Les réactifs ont été solubilisés dans de l'éthanol anhydre (10 mL), avant l'ajout de triéthylorthoformate (1,1 mL, 6,6 mmol). Le tout a été chauffé à 80 °C avec agitation pendant une nuit. Après avoir laissé refroidir le contenu du ballon, il a été versé dans de l'eau distillée (20 mL) puis transvidé dans une ampoule à décanter. La phase organique a été extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 10 mL), lavée au NaHCO<sub>3</sub>(sat.) (1 x 25 mL) et au NaCl(sat.) (1 x 25 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre, puis filtrée. Le solvant a ensuite été évaporé. Le produit a été obtenu comme une huile brun foncé. Le **36** a ensuite été utilisé directement, sans caractérisation, pour poursuivre la synthèse de **37**.

**Tributyl(3,4-dibutyl-5-(diéthoxyméthyl)thiophène-2-yl)stannane (37)** – Le **36** (environ 0,47 g, 1,6 mmol) a été ajouté à un tube de type Schlenk préalablement purgé à l'azote, à l'aide de THF anhydre (3 mL). Le montage a été placé dans un bain d'acétone/glace sèche et le *n*-BuLi 1,6 M dans l'hexane (1,4 mL, 2,2 mmol) a tranquillement été ajouté. L'agitation a continué pendant 30 min. Le chlorure de tributylétain 96% (0,5 mL, 1,8 mmol) a alors été ajouté doucement et l'agitation a continué pendant une nuit. Le contenu du tube a ensuite été filtré sur Celite® et transvidé dans une ampoule à décanter. 20 mL d'eau distillée ont été ajoutés et la phase organique a été extraite au dichlorométhane (1 x 20 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, puis filtrée. Le solvant a été évaporé pour obtenir une huile jaune foncé. Le **37** a ensuite été utilisé directement, sans caractérisation, pour effectuer une tentative de couplage de Stille avec le **11**.

**2,2'-(3,4-Dibutylthiophène-2,5-diyl)bis(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane) (38)** – Le **11** (0,15 g, 0,42 mmol) a été solubilisé à l'aide de THF (3 mL) dans un tube de type Schlenk sec et purgé à l'azote. Le montage a ensuite été placé dans un bain d'acétone/glace sèche et le *n*-BuLi 1,9 M dans l'hexane (0,45 mL, 0,84 mmol) a tranquillement été ajouté. L'agitation a

continué à froid pendant 1 h. Le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (0,43 mL, 2,1 mmol) a ensuite été ajouté d'un seul coup puis l'agitation à température ambiante a continué pendant 18 h. Le contenu du ballon a alors été versé dans de l'eau distillée glacée (10 mL), puis transvidée dans une ampoule à décanter. La phase organique a été extraite à l'AcOEt (2 x 10 mL), puis lavée au NaCl(sat.) (1 x 15 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, et filtrée. Le solvant a été évaporé et l'huile résultante a été purifiée sur colonne de silice. Le produit a été obtenu comme une huile jaune pâle (45 mg, 24%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) : 2,83 (t, *J* = 7,6 Hz, 4 H), 1,52 – 1,38 (m, 8 H), 1,33 (s, 24 H), 0,94 (t, *J* = 7,2 Hz, 6 H). RMN <sup>13</sup>C (acétone-*d*<sub>6</sub>, 175 MHz, ppm) : 155,7, 85,3, 36,5, 29,7, 26,0, 24,4, 15,2.

**3,3',4,4'-Tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5-carbaldéhyde (41)** – Le **39** (35 mg, 0,11 mmol) et le **10** (27 mg, 0,089 mmol) ont été combinés dans un tube de type Schlenk avec du THF (0,8 mL) et une solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 M (0,2 mL, 0,4 mmol). Le milieu réactionnel a été purgé à l'azote pendant 20 min, puis le Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5,8 mg, 0,0050 mmol) a été ajouté et le tout a été chauffé à 110° C pendant 16 h. La réaction a continué pendant 48 h après avoir ajouté du THF (2 mL) et du catalyseur (5,3 mg, 0,0046 mmol). Le mélange réactionnel a ensuite été versé dans de l'eau distillée (50 mL). La phase organique a été extraite à l'AcOEt (3 x 25 mL), puis lavée à l'eau distillée (2 x 25 mL). L'huile résultante a été purifiée sur colonne de silice. Le produit pur n'a pas pu être isolé, mais le produit impur a été utilisé pour poursuivre la synthèse de **42** en espérant que la purification subséquente soit facilitée.

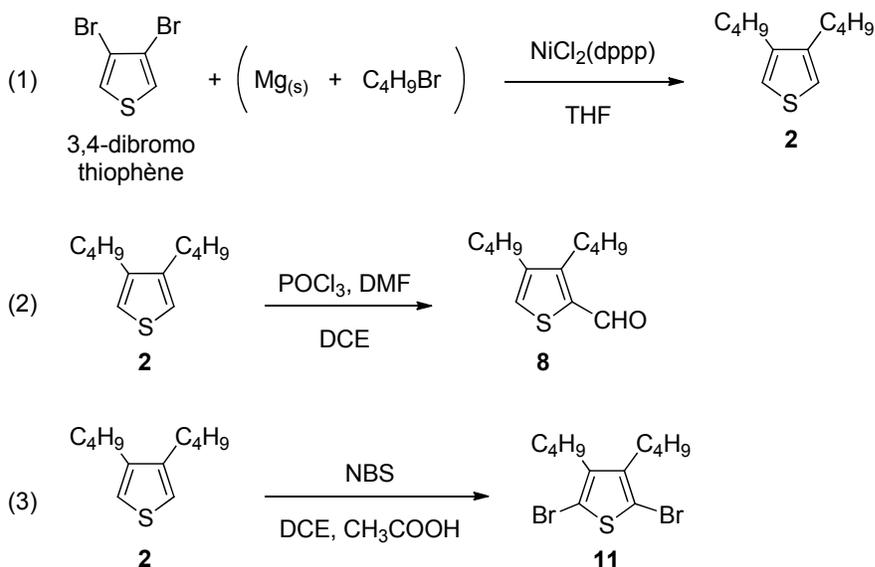
**5'-Bromo-3,3',4,4'-tétrabutyl-[2,2'-bithiophène]-5-carbaldéhyde (42)** – Le NBS recristallisé (38 mg, 0,21 mmol) a été solubilisé dans un mélange de chloroforme/acide acétique 1 : 1 (10 mL) dans un ballon préalablement séché au four. Le **41** (0,025 g, 0,060 mmol) a ensuite été ajouté à l'aide de solvant supplémentaire (10 mL), avant de recouvrir le ballon de papier d'aluminium et d'agiter pendant une nuit. Le mélange réactionnel a été versé dans de l'eau distillée (30 mL), puis la phase organique a été extraite au DCM (2 x 25 mL), lavée à l'eau distillée (1 x 30 mL), au NaHCO<sub>3</sub>(sat.) (1 x 30 mL) et à l'eau distillée (1 x 30 mL) encore. Elle a été séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, filtrée et le solvant a été évaporé. Le produit résultant a ensuite été purifié sur colonne de silice. Le produit désiré n'a pas pu être isolé.

**3,3'',4,4''-Tétrabutyl-2,2':5',2''-terthiophène (44)** – Le **27** (0,30 g, 0,89 mmol) a été solubilisé dans du toluène (6 mL) dans un tube de type Schlenk. Le **35** (0,53 g, 1,9 mmol) ainsi qu'une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 M (2,6 mL, 5,2 mmol) ont ensuite été ajoutés avant de purger le tout à l'azote pendant 20 min. Le Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (23 mg, 0,033 mmol) a été ajouté et quelques cycles vide-azote ont été effectués avant de chauffer le milieu réactionnel à 110° C pendant 17 h. Le contenu du tube a ensuite été versé dans de l'eau distillée (100 mL), puis la phase organique a été extraite à l'AcOEt (3 x 30 mL), lavée au NaCl(sat.) (1 x 60 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, puis filtrée. Le solvant a été évaporé avant de purifier le produit obtenu sur colonne de silice. Le produit désiré n'a pas pu être isolé.

## Chapitre 3. Méthodes de synthèse ciblées

### 3.1 Objectifs

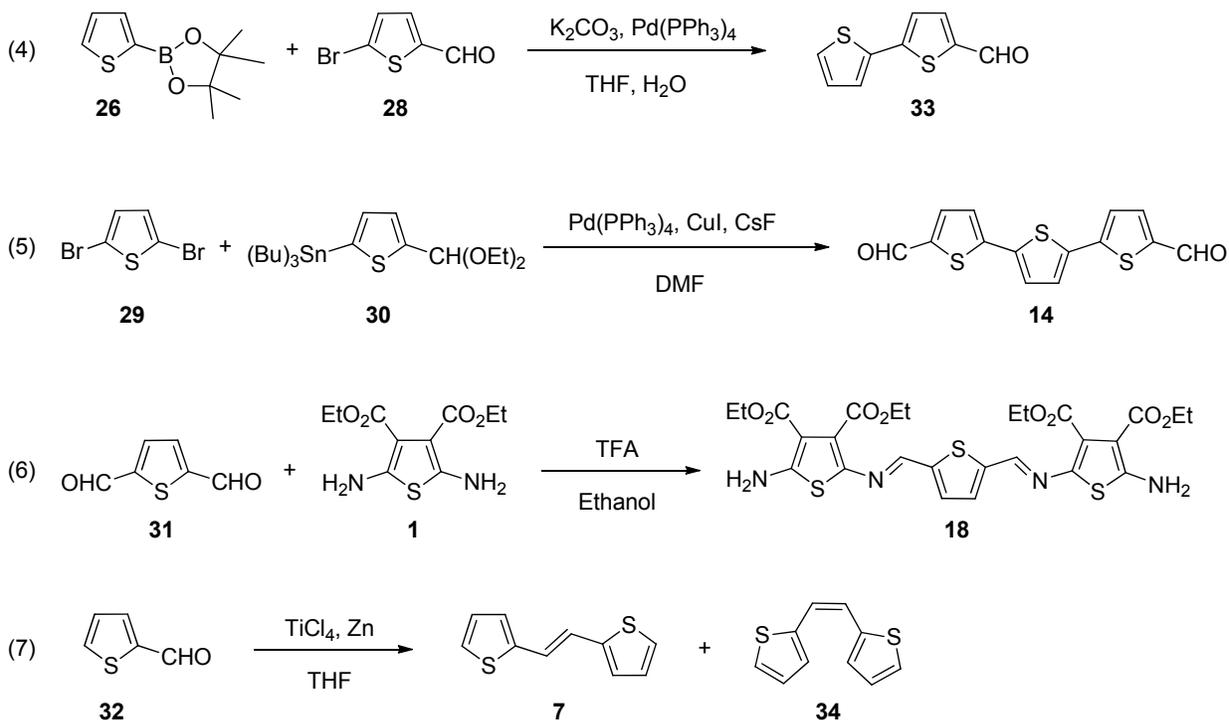
Les nouvelles molécules présentées dans ce mémoire ont été synthétisées en faisant appel à un répertoire restreint de réactions dont la majorité est très présente dans la littérature sur la synthèse de dérivés du thiophène.<sup>67,68</sup> Les réactions telles la formylation Vilsmeier-Haack, l'alkylation par une réaction de Kumada, et la bromation par le *N*-bromosuccinimide (NBS) furent les outils les plus communément employés lors de la préparation des nouvelles molécules électrochromes de cet ouvrage (Figure 16).



**Figure 16.** Schéma illustrant les réactions les plus utilisées lors de la synthèse des nouveaux composés électrochromes présentés dans ce mémoire: l'addition de chaînes alkyles de Kumada (1), la formylation Vilsmeier-Haack (2), et la bromation avec le NBS (3).

Les buts visés lors de la synthèse complète des composés électrochromes **20** à **25** (Figure 5) étaient d'utiliser des réactions à haut rendement, de limiter le nombre d'étapes requises pour arriver au produit désiré, et de favoriser l'usage de réactions demandant le moins de réactifs nocifs possible avec des conditions réactionnelles relativement douces. Par exemple, dans le cas des réactions de couplage : la méthode de Suzuki a été préférée à celle de

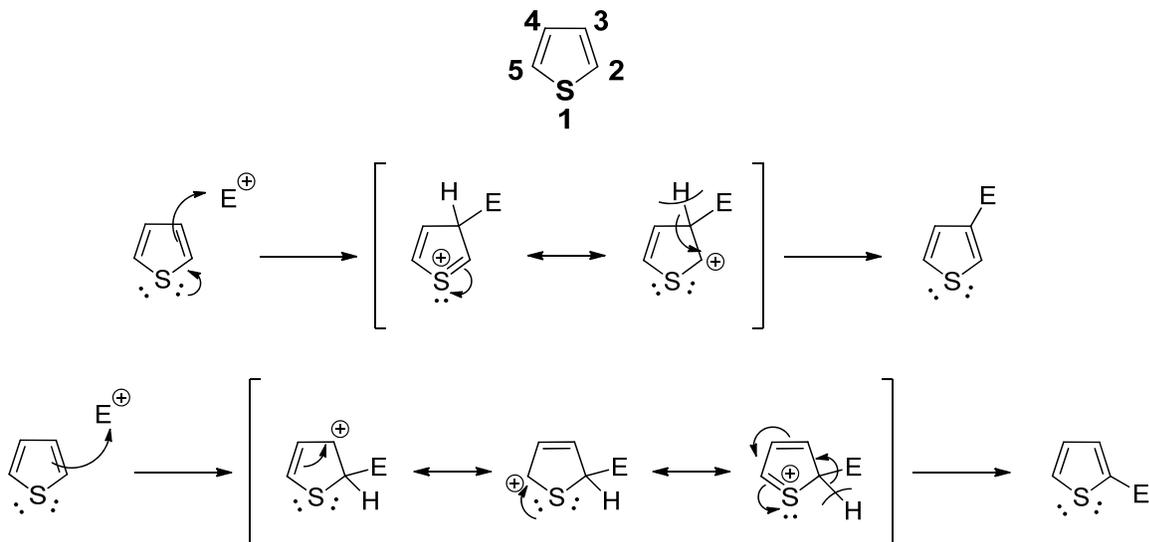
Stille, et la formation de liens imines par condensation a été favorisée plutôt que des liens vinyles qui auraient pu être préparés par exemple, à partir d'un couplage de McMurry (7, Figure 17). Ceci est justifié car la réaction de Suzuki utilise une quantité catalytique de catalyseur de palladium (4, Figure 17), contrairement au couplage de Stille qui requiert la formation d'un dérivé stannique ainsi que l'utilisation d'une quantité presque stoechiométrique de fluorure de césium toxique (5, Figure 17). Ensuite, la formation d'imines par condensation se fait dans des conditions très douces, en produisant de l'eau comme sous-produit (6, Figure 17), tandis que l'élongation de la conjugaison par la formation de liens vinyle requiert l'utilisation de tetrachlorure de titane qui est hautement réactif et peut créer un mélange de produits (7, Figure 17).



**Figure 17.** Schéma du couplage de Suzuki (4), du couplage de Stille (5),<sup>69</sup> de la formation de liens imines par condensation (6),<sup>65</sup> et de la formation de liens vinyles par la réaction de McMurry (7).<sup>60,70</sup>

## 3.2 Réactivité

Dans plusieurs cas, la réactivité des hétérocycles aromatiques peut être comparée avec celle du benzène, même lorsqu'il est question des cycles à cinq unités.<sup>67</sup> Dans le cas des cycles à cinq unités tels que le furane, le pyrrole et le thiophène, la réactivité augmente avec l'électronégativité de l'hétéroatome, puisque ceci détermine le degré d'aromaticité du système et, donc, sa stabilité. Le soufre étant moins électronégatif que l'azote et l'oxygène, le thiophène possède une aromaticité plus proche du benzène ce qui lui confère une plus grande stabilité. Ceci se traduit alors par une plus grande résistance aux conditions réactionnelles ardues, contrairement au furane qui possède l'hétéroatome le plus électronégatif des trois, l'oxygène, et qui est donc relativement beaucoup moins stable.



**Figure 18.** Schéma illustrant la numérotation du thiophène (haut), ainsi qu'une comparaison des structures de résonance lors de la substitution électrophile sur le thiophène en position C3 (milieu) et en position C2 (bas).

Les positions C2 et C5 du thiophène sont les plus réactives, dues à la meilleure stabilisation par résonance de la charge positive générée lors de l'attaque de la liaison double sur un électrophile.<sup>67</sup> La Figure 18 illustre la schématisation des structures de résonance qui pourraient être présentes dans le cas d'une substitution en position C3 et dans le cas d'une substitution en position C2. La deuxième option présente un plus grand nombre de structures

de résonance stabilisant l'intermédiaire cationique. Ceci favorise la formation de cet intermédiaire, augmentant donc la réactivité du thiophène en position C2 pour les réactions de substitution électrophiles.<sup>28,67</sup>

Ce type de réaction s'effectue alors très aisément, surtout dans le cas d'une simple substitution, car une fois qu'un groupement électroattracteur est présent à la position C2 du cycle, la réactivité de la liaison double, qui pourrait réagir pour effectuer une substitution en position C5, est diminuée. Puisque la densité électronique du cycle est attirée vers le groupement électroattracteur déjà en position C2, par exemple, suite à une formylation de Vilsmeier-Haack, ce groupement va alors agir en tant que désactivant, de façon similaire à ce qui a lieu dans le cas du benzène. Cela veut dire qu'une deuxième substitution serait orientée en position *méta* par rapport au groupement en position C2, donc en position C4.<sup>28,67</sup>

Même si les techniques de synthèse n'étaient pas nouvelles, plusieurs difficultés ont été rencontrées en essayant d'appliquer directement des réactions de thiophènes non-substitués en position 3 et 4 sur des dérivés dialkylés comprenant des chaînes butyles. L'encombrement stérique engendré par la double alkylation du motif thiophène a été le plus grand obstacle à la réussite de la synthèse des composés présents dans cette étude, surtout dans le cas des réactions de couplage donnant lieu aux composés **6**, **13** et **15**.

### 3.3 Synthèse de dérivés du thiophène

L'ajout de chaînes alkyles sur les positions C3 et C4 des thiophènes dans les unités centrales a pour but premier d'empêcher l'électropolymérisation ou la dimérisation des molécules. Cet ajout devrait augmenter leur stabilité, ce qui pourrait améliorer leur performance en solution et en dispositif. La substitution permet également de faciliter la caractérisation des molécules en augmentant leur solubilité dans les solvants organiques. Par contre, dans une grande proportion des cas, non seulement les structures des molécules électrochromes finales **20** à **25** sont nouvelles, mais leurs précurseurs le sont aussi, en grande partie due à la disubstitution avec les chaînes alkyles. Ainsi, plusieurs nouvelles voies de synthèse ont dû être développées pour obtenir les molécules désirées de façon contrôlée et vérifiable, dont une partie seulement sont décrites dans ce chapitre.

Dans un premier temps, la réaction de Kumada,<sup>71</sup> comme la réaction 1 illustrée à la Figure 16, a permis l'ajout de chaînes butyles aux positions C3 et C4 du thiophène, en partant du 3,4-dibromothiophène. Cette réaction se déroulait assez bien; par contre, il a été constaté que les rendements étaient plus élevés lorsque la synthèse se déroulait sur de plus petites quantités, en utilisant 3 – 5 g de dibromothiophène plutôt que 10 g par exemple. Le rendement pouvait alors passer d'environ 20% à presque 80% en réduisant l'échelle de la réaction. Cette différence pourrait être due à l'étape de transfert du magnésien au substrat dibromé qui s'effectuerait plus facilement en manipulant de plus petites quantités.

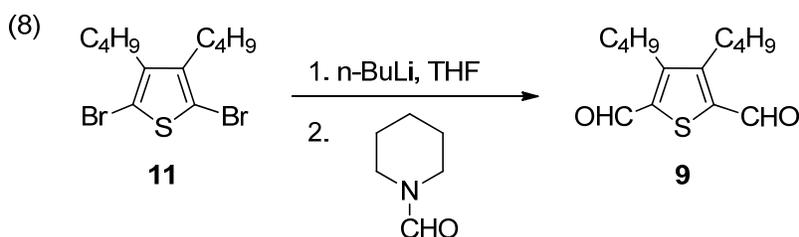
La préparation du composé **20** s'est tout d'abord déroulée en synthétisant le dérivé diformylé du composé **2**. Dans ce cas-ci, la formylation de Vilsmeier-Haack, quoique répondant aux critères d'une réaction relativement douce et ayant de bons rendements, n'était pas le choix approprié pour ajouter une fonction aldéhyde en position C2 et C5 du thiophène. Cette substitution électrophile effectuée en utilisant l'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>) et le diméthylformamide (DMF) privilégie la position C2 du thiophène mais, ensuite, le groupement aldéhyde désactive la position C5 du thiophène, comme il a été décrit ci-dessus, et favorise plutôt une deuxième substitution en position C4, ou en *méta* par rapport à l'aldéhyde. Dans le cas présent, cette position est bloquée par une chaîne alkyle, donc une deuxième substitution n'a pas lieu, même en présence d'un grand excès de réactifs.

Une stratégie plus agressive a alors été adoptée pour réussir la double formylation, en utilisant le *n*-butyllithium (*n*-BuLi), suivi de l'addition de 1-formylpipéridine (Figure 19).<sup>72</sup> Ce réactif fût choisi comme source alternative d'électrophile suite à la présence d'un problème temporaire avec la pureté du DMF présent dans le laboratoire. L'usage de 1-formylpipéridine s'est déjà avéré être un meilleur choix que le DMF comme source d'amide aliphatique lors de formylations,<sup>73</sup> et le mode opératoire de Banishoeib *et al.* qui a été suivi comportait un substrat quasi identique au **11**, ce qui en faisait un choix approprié.<sup>72</sup>

En plus de l'usage de ces réactifs, la réaction a été effectuée à partir du dérivé dibromé, le composé **11**, au lieu du **2**. La synthèse de **11** à partir de **2** se déroule avec une conversion complète du réactif de départ en présence de NBS (3, Figure 16). Ici, le brome est un groupement qui peut être décrit comme un désactivant faible; puisqu'il est très électronégatif,

il va attirer le nuage électronique vers lui par effet inductif, mais sa richesse en doublets électroniques fait en sorte qu'il est électrodonneur du point de vue de la résonance.<sup>28</sup> Lors de la synthèse de **11**, cette caractéristique fait en sorte qu'une deuxième substitution électrophile en position C5 est favorisée, puisque le brome agit comme un orienteur en *ortho* (position C3) ou *para* (position C5).

Par la suite, en vue de la synthèse du précurseur au composé **20**, la présence de bromes au lieu d'hydrogènes sur l'hétérocycle facilite l'attaque du *n*-BuLi qui procède alors par un échange lithium-halogène plutôt que par une déprotonation, cette première méthode étant une réaction plus rapide et donnant lieu au composé **9**.<sup>74</sup>



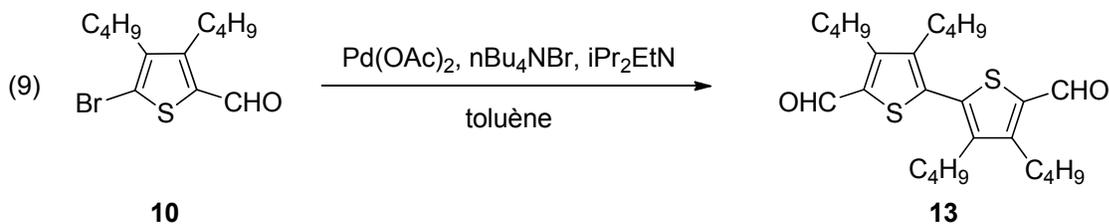
**Figure 19.** Schéma réactionnel de la synthèse de **9**.

### 3.4 Synthèse de bithiophènes

L'unité centrale comprenant un bithiophène sous forme de dialdéhyde, nécessaire à la préparation du composé **21**, a été synthétisée à partir du 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène, disponible commercialement, en effectuant une diformylation avec le *n*-BuLi en présence de DMF.<sup>62</sup> Pour éviter l'utilisation de cette étape de formylation employant un organolithien pour la synthèse de son homologue alkylé, car les rendements sont faibles, une réaction de couplage a été employée à partir du dérivé **10**, dont le schéma réactionnel est représenté à la Figure 20.

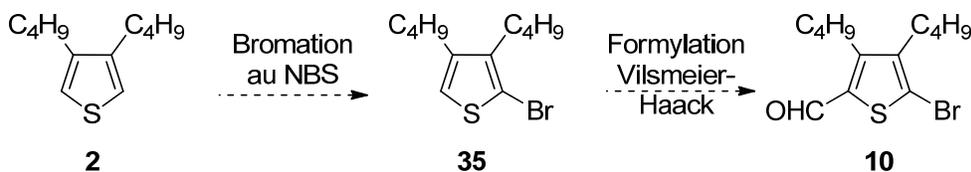
La réaction de couplage s'est déroulée en utilisant une procédure alternative à un homo-couplage de type Ullmann, utilisant une quantité catalytique d'acétate de palladium(II) (Pd(OAc)<sub>2</sub>) au lieu d'une quantité plus importante de cuivre comme catalyseur.<sup>75</sup> Cette méthode, qui requiert également moins de réactif métallique qu'un couplage de Suzuki ou de Stille, a été sélectionnée pour sa compatibilité avec les groupements aldéhydes, qui pourraient

être réduits par d'autres réactions de couplage telles celles utilisant du palladium sur charbon activé en présence d'agent réducteur comme le zinc ou la triéthylamine (TEA).<sup>76,77</sup>



**Figure 20.** Schéma de la réaction d'homocouplage de **10** en présence d'acétate de palladium(II).

De plus, puisque le couplage a été effectué directement à partir du dérivé de thiophène possédant une fonction aldéhyde (**10**), plusieurs inconvénients de synthèse ont pu être éliminés. À partir du **2**, il est très facile d'obtenir le composé mono-formylé (**8**) par réaction de Vilsmeier-Haack. Ensuite, le **10** est obtenu en réagissant le **8** avec du *N*-bromosuccinimide. Cette étape se déroule également avec un bon rendement, contrairement à la mono-bromation du thiophène lorsque les positions C2 et C5 sont libres.<sup>68,78</sup> La synthèse de **35** serait nécessaire si la voie de synthèse inverse était suivie, où la bromation se déroule en premier, suivie de la formylation (Figure 21). Cette approche n'a pas été favorisée dans le cas présent car le **35** semblait instable, passant d'une huile incolore à brune après avoir été exposé à l'oxygène pendant un certain laps de temps, et dont la synthèse dans le cadre de la présente étude n'a donné qu'un rendement maximal de 36% sur les différents essais.



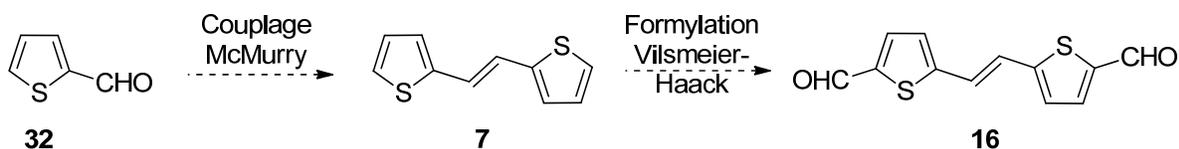
**Figure 21.** Schéma illustrant la voie de synthèse inverse de **10**.

Une fois la réaction de couplage accomplie, une quantité suffisante de produit désiré a été obtenue, malgré un rendement en deçà de 30%. Procéder à la synthèse du **13** de cette manière a évité la synthèse peu efficace du **35**, ne créant que des produits stables à l'air et

nécessitant la purification de mélanges simples. Cela a également évité la diformylation du bithiophène, qui est généralement effectuée en présence d'un réactif organolithien.<sup>79,80</sup> Cette dernière doit être effectuée à  $-78^{\circ}\text{C}$  et elle génère un mélange complexe de sous-produits, ce qui rend la purification plus ardue et diminue le rendement.

La troisième unité centrale comportant un motif bithiophène est celle requise pour la synthèse du composé électrochrome **25**, qui n'est pas un bithiophène du même type que les deux précédents. Cette unité comprend deux thiophènes séparés par une liaison double carbone-carbone. Sa synthèse a été effectuée par un couplage de McMurry à partir du thiophène-2-carboxaldéhyde (**32**) en présence de zinc et de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) (7, Figure 17).<sup>70,81</sup> Lors de cette réaction, le zinc permet la réduction du Ti(IV) en Ti(0) qui peut ensuite réagir avec la fonction aldéhyde du substrat pour y ajouter un électron et permettre la dimérisation radicalaire entre deux molécules de **32**. Des études ont permis d'indiquer que les oxygènes des aldéhydes sont liés aux particules de Ti(0), et que la formation du lien vinylique résulte du bris séquentiel des liaisons entre les deux oxygènes et les deux carbones de la forme pinacolate de la molécule.<sup>81</sup> Ceci s'est révélé être une méthode efficace pour synthétiser le **7** avec un rendement de 58% obtenu sur le premier essai.

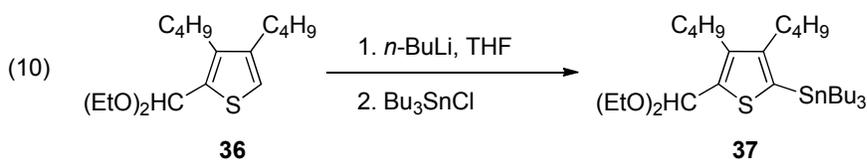
Ensuite, pour former l'unité centrale qui sera couplée avec le **1**, il suffit de procéder par formylation Vilsmeier-Haack pour ajouter une fonction aldéhyde à chaque extrémité de la molécule, créant ainsi le **16** (Figure 22). Le lien vinylique procure une assez grande séparation entre les deux motifs thiophènes pour permettre à l'étape de diformylation de se dérouler sous des conditions relativement douces, utilisant le  $\text{POCl}_3$  et le DMF. Cela était préférable à l'emploi d'une méthode plus agressive comme il a été le cas pour le **9** et le **12**, mentionnés ci-haut, qui nécessitaient l'usage de *n*-BuLi.



**Figure 22.** Schéma illustrant la stratégie de synthèse adoptée pour produire le **16**.

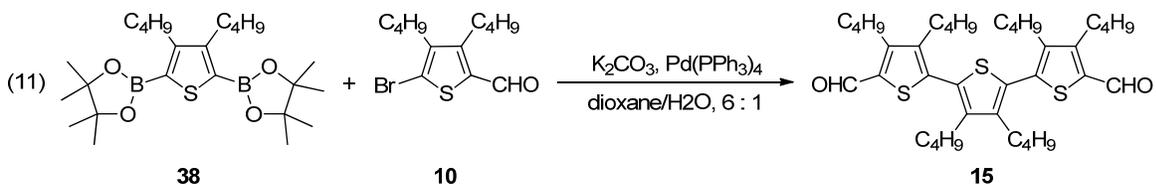
### 3.5 Synthèse de terthiophènes

Lors de la synthèse du terthiophène alkylé électrochrome **24**, c'est la méthode de couplage Suzuki-Miyaura qui fût le premier choix pour ses nombreux avantages face à d'autres méthodes courantes de couplage. Ces avantages ressortent surtout lors de la comparaison entre le couplage de Suzuki et le couplage de Stille. Le premier est basé sur la formation d'un lien carbone-carbone entre un substrat halogéné et un substrat comportant un ester boronique, en présence d'un catalyseur de palladium. Le deuxième passe par la formation d'un dérivé stannique, employant une quantité stoichiométrique de *n*-BuLi et de réactif de Stille comme le chlorure de tributylétain ( $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ) (Figure 23). Ce dérivé peut ensuite réagir avec un substrat halogéné en présence d'un catalyseur de palladium, comme c'est le cas du couplage de Suzuki, mais au lieu d'être en présence d'une base faible relativement peu toxique comme le carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), on utilise un excès de fluorure de césium ( $\text{CsF}$ ) toxique et corrosif, ainsi qu'une quantité catalytique d'iodure de cuivre ( $\text{CuI}$ ) toxique lui-aussi, pour mieux activer le dérivé stannique (5, Figure 17).<sup>69,82</sup>



**Figure 23.** Schéma illustrant la préparation du composé **37**.

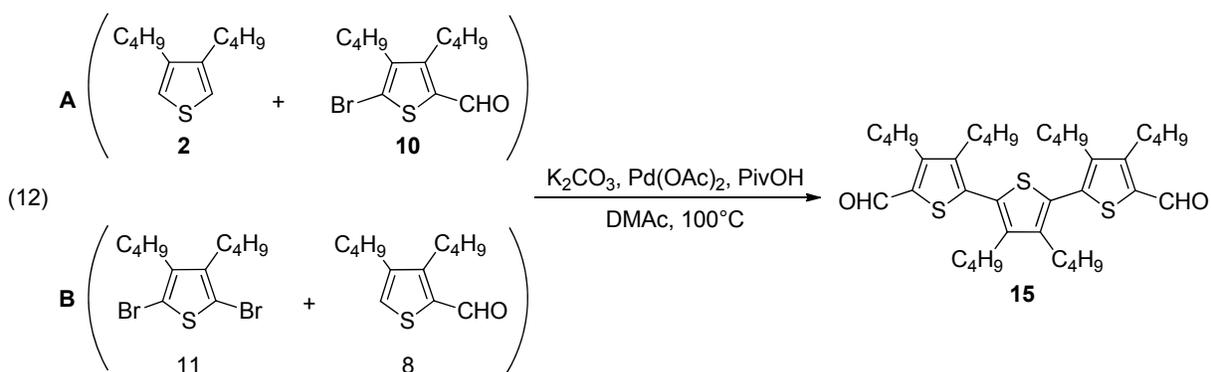
Il a été estimé que la réaction de **10** avec le dérivé **38** procéderait de façon à obtenir le dérivé de terthiophène diformylé directement par couplage Suzuki-Miyaura, évitant ainsi l'usage des divers réactifs métalliques nécessaires au couplage de type Stille (Figure 24). Ce fût le cas, mais avec un rendement extrêmement faible d'environ 5%, avec la formation significative du produit homocouplé (**13**) comme sous-produit. Une des causes proposées afin de justifier le peu de succès obtenu suite à la réaction était l'âge du catalyseur, qui avait une couleur brune au lieu d'une couleur jaune vif, suggérant son oxydation par exposition à l'air ambiant, ce qui aurait diminué sa réactivité.



**Figure 24.** Schéma réactionnel illustrant la réaction de Suzuki employée pour synthétiser le **15**.

Un deuxième essai a alors été effectué en remplaçant le catalyseur de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0), ou Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, par un autre catalyseur de palladium, le dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II), ou PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, qui avait été fraîchement préparé, et qui se conserve plus facilement, étant stable à l'air.<sup>83</sup> Par contre, aucune trace du **15** n'a été observée à la suite de la réaction. Ceci est possiblement dû à une formation incomplète de Pd(0) dans le milieu réactionnel, qui est la forme sous laquelle le palladium doit se retrouver pour promouvoir le couplage de façon efficace.<sup>83-85</sup>

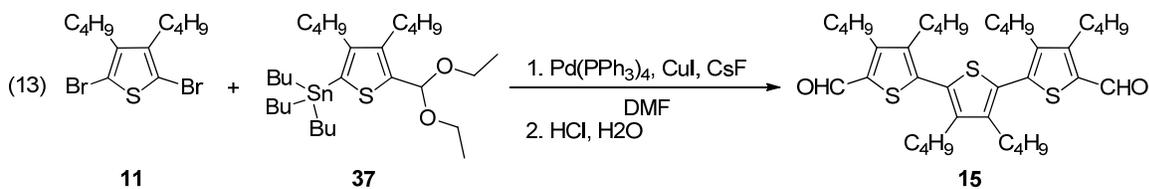
Parallèlement aux tentatives de couplage décrites ci-haut, une autre méthode de couplage, demandant des produits de départ encore moins fonctionnalisés, était en train d'être développée au laboratoire : le couplage par activation C-H.<sup>86-88</sup> Cette méthode se déroule entre un substrat aromatique halogéné et un substrat ayant un lien carbone-hydrogène aromatique activé en présence d'acide pivalique (PivOH), qui forme un co-catalyseur avec un dérivé de palladium (Figure 25).<sup>89</sup>



**Figure 25.** Schéma illustrant deux voies tentées (**A** et **B**) lors de la synthèse de **15** par la méthode de couplage par activation C-H.

Plusieurs essais ont été effectués en utilisant la méthode d'activation du lien C-H, en variant les substrats de départ, par exemple en utilisant **2** et **10**, ou bien **11** et **8** ensemble. La protection du groupement aldéhyde avec des groupements acétal éthyliques a également été employée pour rendre le dérivé de thiophène plus nucléophile, ce qui améliorerait sa réactivité sous les conditions d'activation C-H.<sup>87</sup> Lors de quelques tentatives, le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> était ajouté de 30 minutes à 24 heures après le début de la réaction, laissant le temps à l'activation de se dérouler avant l'ajout de la base pour neutraliser l'acide pivalique. Cette procédure a donné lieu à une production très minime du produit d'homocouplage **13**, sans autre dérivé présent en quantité significative mis à part les produits de départ. Ce résultat a néanmoins motivé une autre tentative, cette fois en diminuant la quantité de **8** en présence de **11** pour un ratio de 3 : 2 (au lieu de 2 : 1), en espérant limiter la production de **13**. Par contre, cette tentative, ainsi que les autres relatives à l'activation C-H, n'a pas conduit à la formation du terthiophène (**15**).

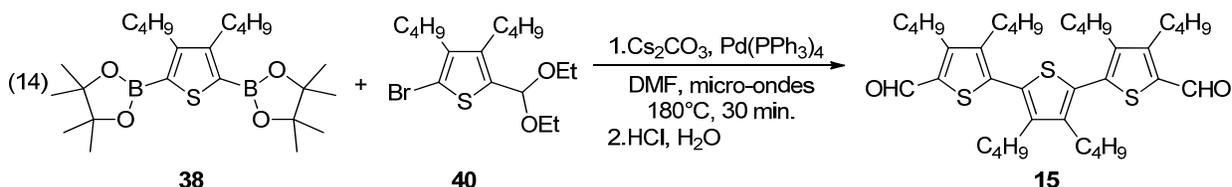
Il a alors été décidé qu'une méthode plus agressive devait être employée, par le biais d'un couplage de Stille entre **11** et **37** (Figure 26). Lors de la préparation des produits de départ, la formation du composé **37** n'a pas été confirmée avec certitude, car il a tout de suite été utilisé dans le couplage de Stille pour éviter sa décomposition. Sa synthèse, à partir de **8** avec son aldéhyde protégé, n'a été confirmée que par l'apparition d'une nouvelle tache lors de l'analyse du mélange réactionnel par chromatographie sur couche mince (CCM), ainsi que par la disparition complète de la tache associée au produit de départ. Par contre, cette méthode de synthèse de **15** n'a pas été réussie, laissant place à l'hypothèse que le **37** n'était peut-être pas réellement formé, ou que l'encombrement stérique des deux réactifs était trop grand.



**Figure 26.** Schéma illustrant la réaction de Stille tentée pour synthétiser le **15**.

Suivant l'échec du couplage de Stille, une nouvelle approche de synthèse a été tentée en utilisant un appareil à micro-ondes. Cette technique s'est déjà avérée avantageuse pour les réactions de couplage de type Suzuki avec des substrats aromatiques.<sup>85,90</sup> Certains avantages

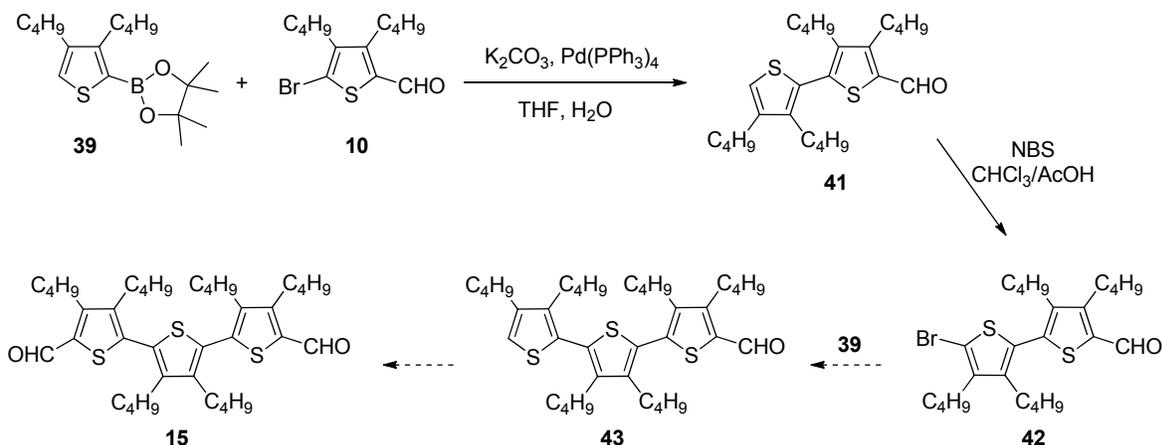
de cette méthode sont la simplicité du ‘montage’, tous les réactifs pouvant être combinés dans un vial hermétique purgé à l’azote, ainsi que la possibilité de lancer plusieurs réactions l’une à la suite de l’autre grâce à l’automatisation de l’instrument. Toutes les réactions décrites précédemment dans cette section ont été essayées, sauf le couplage de Stille.



**Figure 27.** Schéma illustrant la synthèse de **15** par micro-ondes.

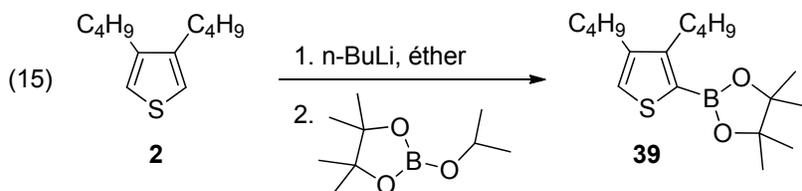
Souvent, il y avait formation de nouveaux produits comprenant des fonctions aldéhydes, mais les mélanges étaient toujours trop complexes pour isoler des composés autres que les produits de départ. La présence du composé **15** a été révélée à l’aide d’une comparaison sur CCM suite à un essai entre le **38** et la version protégée du **10** (**40**) dans les conditions illustrées à la Figure 27. Cet essai était différent des tentatives précédentes dû à un changement de cation de la base faible, où le potassium était remplacé par le césium. Le carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) s’est révélé être un meilleur réactif que le carbonate de potassium pour certaines réactions décrites dans la littérature,<sup>90,91</sup> motivant son utilisation dans le cas présent. Par contre, le **15** n’a quand même pas été isolé.

Suite à l’essai d’une vingtaine de méthodes différentes, une autre stratégie de synthèse fût adoptée, notamment la synthèse du terthiophène par étapes successives de couplage de Suzuki, puis de bromation, terminée par une formylation à la toute fin (Figure 28). Par contre, cette méthode n’a pas été plus fructueuse que les précédentes.



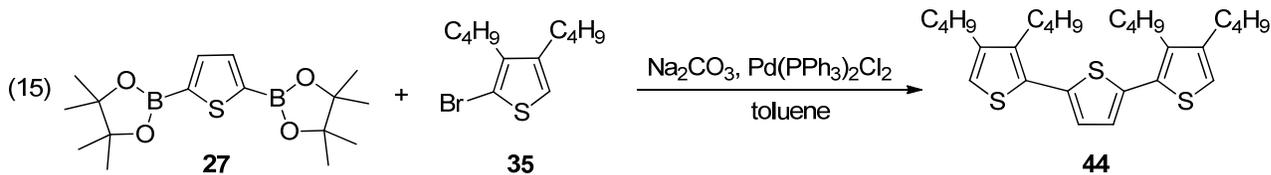
**Figure 28.** Schéma du plan de synthèse par étapes de **15**.

Un des problèmes rencontrés par cette stratégie a été la synthèse du dérivé avec l'ester boronique en position C2 (**39**). Il n'a pas été nécessaire de passer par le thiophène bromé pour l'obtenir, évitant ainsi la synthèse inefficace de ce premier, car le **39** peut être produit directement à partir de **2** en présence de *n*-BuLi avec le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (Figure 29).<sup>33</sup> Les rendements sont demeurés très faibles, autour de 20%, indiquant la présence possible d'un problème dû à l'encombrement stérique causé par les chaînes alkyles, ou dû au dosage du réactif *n*-BuLi. Le dosage du *n*-BuLi doit être très précis afin de n'effectuer la réaction qu'en position C2, donc un excès est à éviter. Par contre, avec le temps et une fois la bouteille de réactif ouverte, il y a toujours formation de sels de lithium due à la contamination de l'intérieur de la bouteille par l'air ambiant humide. Cela diminue alors la concentration de *n*-BuLi par rapport à la valeur proposée sur l'étiquette d'origine, ou celle rapportée suite à un titrage. Si un titrage n'est pas effectué presque immédiatement avant son usage, ou s'il n'est pas effectué correctement, il est difficile de connaître la concentration exacte du réactif. Cette difficulté pourrait également expliquer les faibles rendements obtenus lors des réactions décrites précédemment impliquant le *n*-BuLi.



**Figure 29.** Schéma de la réaction employée pour former le **39**.

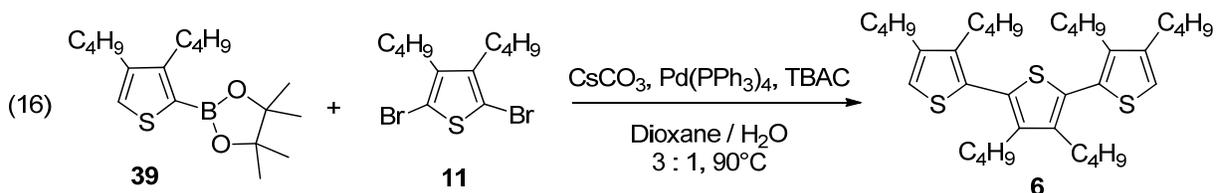
Une hypothèse sur les problèmes encourus lors des essais de couplage est la présence du groupement aldéhyde sur les dérivés périphériques, vu le faible nombre d'exemples utilisant ce type de substrat pour des réactions de couplage Suzuki-Miyaura dans la littérature.<sup>29,92</sup> Une deuxième hypothèse vu l'absence d'exemples concrets dans la littérature est l'encombrement stérique dû aux chaînes alkyles en positions C3 et C4 de tous les substrats de thiophène employés pour les réactions de couplage.<sup>72,93-95</sup> Ces deux facteurs ont motivé l'essai sous les conditions décrites à la Figure 30, n'utilisant aucun dérivé possédant un groupement aldéhyde, et employant un thiophène central sans chaînes alkyles en positions C3 et C4. Cet essai a donné plusieurs produits, mais aucun n'a pu être isolé en quantité assez grande pour une caractérisation définitive de la structure obtenue, ou une confirmation de l'obtention de **44**.



**Figure 30.** Schéma illustrant la synthèse tentée de **44**.

Après avoir étudié tous les essais précédents, le **6** a finalement été préparé selon la Figure 31. Cette méthode de synthèse se déroule entre un équivalent de thiophène dibromé et deux équivalents de thiophène comportant un groupement boronique. Malgré le succès de la réaction, l'isolement de **6** s'est révélé être une procédure fastidieuse car un des sous-produits de la réaction était le dérivé de thiophène **2**, qui possède une polarité quasiment identique au **6**, rendant la purification de ce dernier très difficile par chromatographie liquide sur colonne de silice. L'obtention du produit pur a finalement été possible grâce à la technique de

chromatographie liquide à haute pression (HPLC) préparative. Ensuite, à partir de **6**, il était alors très simple d'obtenir le **15** par formylation de Vilsmeier-Haack, les deux positions à substituer étant assez éloignées les unes des autres, comme il a été le cas lors de la synthèse du dérivé **16**.



**Figure 31.** Schéma de la synthèse de **6**.

Lorsque cette méthode de synthèse est comparée avec les nombreux essais précédents, il est à noter que les conditions réactionnelles ressemblant le plus aux conditions employées selon la réaction 16 (Figure 31) sont celles de la réaction 11 (Figure 24). Les différences se trouvent dans l'utilisation du sel de césium au lieu du sel de potassium, une plus grande proportion d'eau par rapport au dioxane dans le milieu réactionnel, ainsi que l'usage de chlorure de tétrabutylammonium (TBAC) qui agit comme agent de transfert de phases. Puisque la réaction de couplage nécessite la présence d'une base faible, la présence du TBAC semble être un facteur majeur pour faciliter le transfert du sel de  $\text{CsCO}_3$  de la phase aqueuse à la phase organique, augmentant ainsi la réactivité du milieu organique dans lequel se trouvent les réactifs de thiophène. De plus, même si la base est présente en grand excès dans le mélange réactionnel, une plus grande proportion d'eau contribuerait à mieux solubiliser le  $\text{CsCO}_3$  et à le rendre plus disponible au transfert vers la phase organique.

Il a donc été possible de synthétiser le terthiophène **15** en explorant plusieurs voies différentes, dont celle passant par le dérivé **6** (Figure 31) qui a produit un rendement suffisamment élevé pour être considérée la voie la plus réussie. La synthèse totale de **24** a finalement été celle possédant le plus d'étapes en comparaison avec les autres nouveaux dérivés **20 – 23** et **25** pour un total de sept en partant du 3,4-dibromothiophène. La synthèse complète des molécules finales **21** à **25** a également été réalisée sans l'utilisation de la méthode de couplage de Stille, avec des méthodes plus douces comme le couplage de Suzuki-

Miyaura ou l'homocouplage de type Ullmann. La formylation Vilsmeier-Haack a été favorisée le plus possible, mais l'utilisation de conditions plus rigoureuses comme l'utilisation de *n*-BuLi, a été nécessaire dans quelques cas. N'ayant pas été optimisées, toutes les synthèses décrites dans ce chapitre laissent place à un grand potentiel d'amélioration, surtout dans le cas des réactions de couplage formant des liaisons simples entre les thiophènes, ainsi que la synthèse des dérivés comportant des esters boroniques. Le chapitre suivant permettra de déterminer les propriétés des nouvelles molécules électrochromes **20** à **25**.

## Chapitre 4. Caractérisation

### 4.1 Analyses en solution

#### 4.1.1 Données spectrométriques

Ce chapitre décrit la caractérisation des différents composés électrochromes dont il est sujet dans cet ouvrage. Ce sont donc seulement les composés **17** à **25** sur lesquels ont été effectuées les analyses de spectrométrie, d'électrochimie et les calculs théoriques car les autres composés synthétisés dans le cadre de cette étude ne possèdent pas les propriétés recherchées, notamment une absorbance intense dans le domaine du visible. Les composés **17** et **18** et **19** sont mentionnés afin de permettre la comparaison des données recueillies précédemment par les membres du Groupe Skene, et les caractéristiques des nouveaux composés synthétisés dans le cadre de la présente étude (**20** à **25**).

Lorsqu'il est question de longueur de conjugaison, cela peut être décrit de façon intuitive ou empirique en définissant la longueur comme le nombre de liaisons qui participent à la résonance de la molécule. De ce point de vue, les nouvelles molécules électrochromes **20** à **25** pourraient être classées de la façon suivante, en ordre croissant du nombre de liaisons participant à la conjugaison : **20** < **21** = **22** < **25** < **23** = **24**. À partir de cette suite, il est prévu que le composé **20** possède la valeur de  $E_g^{\text{opt}}$  la plus élevée, en ayant la distance HOMO-LUMO la plus grande. **21** et **22**, n'ayant comme différence entre elles que la présence de chaînes alkyles, doivent posséder des  $\lambda_{\text{Abs}}$  similaires, et la même tendance doit avoir lieu entre **23** et **24**. La molécule **25** a alors un  $E_g^{\text{opt}}$  quelque part entre celui des deux couples précédents. La valeur de  $E_g^{\text{opt}}$  est déterminée en prenant la longueur d'onde du début de l'absorbance, mais les valeurs du maximum d'absorbance peuvent quand même donner une indication des tendances présentes.

Par contre, les valeurs d'absorbance maximale de chaque molécule répertoriées au Tableau I indiquent une tendance en désaccord avec le classement décrit ci-haut; les composés alkylés **22** et **24** possèdent tous les deux des valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  entre 430 et 440 nm. Les dérivés

analogues ne possédant pas de chaîne alkyle, les composés **21** et **23**, possèdent également des  $\lambda_{\text{Abs}}$  très similaires juste au-delà de 500 nm. De plus, cette deuxième série possède des  $\lambda_{\text{Abs}}$  à des longueurs d'ondes plus élevées que la première, indiquant une plus grande longueur effective de conjugaison dans leur cas, et donc possédant des distances HOMO-LUMO plus petites (Tableau I). Ceci est appuyé par leurs valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$  qui sont de 2,4 et 2,5 eV pour **22** et **24**, respectivement, et de 2,2 et 2,1 eV pour **21** et **23**, dans cet ordre. Le **25** est le composé qui possède un maximum d'absorbance à la valeur de longueur d'onde la plus grande et le composé **24**, pas le **20**, est celui avec la valeur la plus faible.

**Tableau I.** Données spectroscopiques relatives aux composés **17** à **25** mesurées dans le dichlorométhane.

Composé	$\lambda_{\text{Abs}}$ neutre ( $\pm 3$ nm)	$\lambda_{\text{Ex}}$ ( $\pm 3$ nm)	$\lambda_{\text{Em}}$ ( $\pm 3$ nm)	$\Delta E$ ( $\pm 0,1$ eV) <sup>a</sup>	$E_g^{\text{opt}}$ ( $\pm 0,1$ eV) <sup>b</sup>
<b>17</b> <sup>31,c</sup>	400	400	480	2,9	2,6
<b>18</b> <sup>56</sup>	493	493	594	2,2	2,1
<b>19</b> <sup>35,54</sup>	505	504	683	2,2	2,4
<b>20</b>	503	503	618	2,2	2,1
<b>21</b>	505	504	630	2,2	2,2
<b>22</b>	439	443	582	2,5	2,4
<b>23</b>	504	504	630	2,2	2,1
<b>24</b>	431	437	574	2,5	2,5
<b>25</b>	513	514	648	2,2	2,1

<sup>a</sup> Différence d'énergie absolue mesurée à l'intersection entre le spectre d'absorbance et le spectre d'émission

<sup>b</sup> Différence d'énergie mesurée au début de l'absorbance

<sup>c</sup> Mesures effectuées dans l'acétonitrile

Plusieurs études ont démontré que les molécules comprenant des unités thiophène voisines adoptent une conformation coplanaire et antiparallèle, même lorsque les thiophènes sont séparés par une liaison vinyle ou imine.<sup>27,31,56</sup> Cette observation permet de supposer que la série de molécules décrites dans cet ouvrage devrait adopter une conformation similaire, malgré l'absence de structures cristallographiques. Lorsque ces molécules possèdent une géométrie où les unités de thiophènes sont coplanaires, la conjugaison s'étend sur le maximum

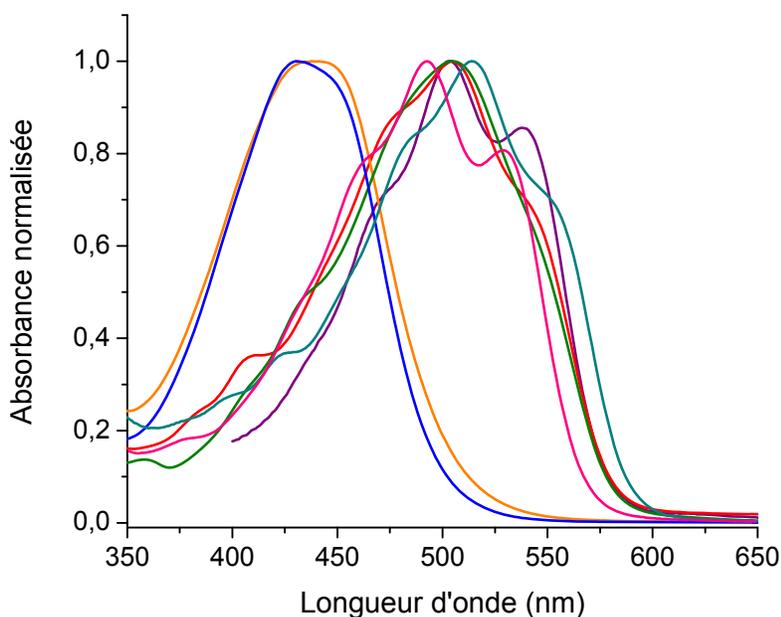
de liaisons possibles à travers la structure.<sup>27,43</sup> Par contre, lorsque l'angle de torsion entre les unités de thiophène est de plus de quelques degrés, la structure n'est plus assez plane pour permettre une bonne délocalisation du nuage électronique et la conjugaison est interrompue, augmentant l'espace entre la HOMO et la LUMO et entraînant un déplacement hypsochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$ .<sup>27,43</sup>

La très faible variabilité de  $\lambda_{\text{Abs}}$  et de  $E_g^{\text{opt}}$  entre les dérivés alkylés **22** et **24** semble indiquer que la longueur effective de conjugaison est presque identique pour ces deux molécules; elle s'arrêterait donc possiblement après le premier thiophène de l'unité centrale. Afin de vérifier cela, il est possible de comparer les données de spectrométrie UV-visible de ces composés avec une molécule possédant une longueur limitée de conjugaison : la molécule **17**. Son maximum d'absorbance se trouve à 400 nm, ce qui est relativement près des  $\lambda_{\text{Abs}}$  de **22** et **24** qui sont respectivement à 439 et 431 nm. En revanche, les composés analogues non-alkylés **21** et **23** possèdent des  $\lambda_{\text{Abs}}$  à 505 et 504 nm, donc à une distance bathochrome de plus de 60 nm par rapport à **22** et **24**. La valeur de  $E_g^{\text{opt}}$  de **17** à 2,6 eV est également assez proche de celle de ces derniers. En se basant uniquement sur ce facteur, et en estimant que l'absorbance de **17** serait la même dans le dichlorométhane, il semblerait que la longueur effective de conjugaison de **22** et **24** soit plus près de celle de **17** que celle de ses analogues non-alkylés. L'étendue de la conjugaison serait également plus courte que celle du composé **18**, qui possède une valeur d'absorbance maximale de 493 nm.

La valeur de  $\lambda_{\text{Abs}}$  de **20** peut être comparée à celle de son homologue non-alkylé **18**, qui a précédemment été préparé et étudié par le groupe Skene.<sup>54</sup> Cette comparaison permet de noter un déplacement bathochrome de 10 nm entre le  $\lambda_{\text{Abs}}$  de **18**, qui est de 493 nm, et celui de **20**, qui est de 503 nm. Ceci suggérerait une légère diminution de la taille de la bande interdite de **20** par rapport à celle de **18** due à la présence des chaînes butyles. Cette tendance a précédemment été observée lorsque **18** fût comparé avec son équivalent **19** portant des chaînes décyles en positions C3 et C4, ce dernier ayant une valeur de  $\lambda_{\text{Abs}}$  de 504 nm. Ceci est dû à la présence du léger effet inductif donneur des chaînes alkyles sur l'hétérocycle.<sup>54</sup> Même si la présence de chaînes alkyles vient modifier l'absorbance de **18**, la comparaison entre **19** et **20** semble indiquer que l'élongation des chaînes n'entraîne aucun effet sur les propriétés

spectroscopiques sur ces molécules à l'état neutre. Cela est confirmé dans les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$  qui sont les mêmes pour **18** et **20** avec 2,1 eV, mais le composé **19** avec les chaînes décyles possède une distance HOMO-LUMO plus grande avec une valeur de 2,4 eV. Ceci indique un début d'absorbance plus près du maximum dans ce cas, donc avec une courbe UV-visible plus abrupte que celle de **18** et **20** du côté des longueurs d'onde élevées.

Les molécules **18** et **20** possèdent également la même valeur de  $E_g^{\text{opt}}$  que celle de **23** et **25**. Leurs profils d'absorbance ne sont pas pareils, mais leurs valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  ne diffèrent que par 20 nm au maximum. Les structures possèdent donc des propriétés d'absorbance à l'état neutre similaires, mais pour des raisons différentes. La plus grande différence est mise en évidence par une comparaison de **18** avec **25**. Le premier comprend un seul thiophène non-alkylé dans son centre, et possède le  $\lambda_{\text{Abs}}$  le plus faible, à 493 nm. Le **25**, quant à lui, est formé de deux thiophènes dans son centre qui sont séparés par une liaison vinyle. Ceci lui conférerait une absorbance plus bathochrome par rapport à **18**.



**Figure 32.** Spectres d'absorbance normalisée des composés **18** (—), **20** (—), **21** (—), **22** (—), **23** (—), **24** (—) et **25** (—).

En comparant les valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  de **18** et de **21**, il est possible de noter que l'ajout d'un thiophène supplémentaire au cœur de la molécule entraîne un déplacement bathochrome de 12 nm, en passant de 493 à 505 nm. Ceci est en accord avec les résultats attendus, puisque l'ajout d'un thiophène dans le cœur de la molécule devrait permettre d'étendre la longueur de conjugaison, diminuant la largeur de la bande interdite. En contrepartie, le passage du motif de bithiophène à celui d'un terthiophène n'a provoqué aucun changement de la valeur du  $\lambda_{\text{Abs}}$  avec la superposition presque parfaite des spectres UV-visible de **21** et de **23** dans le dichlorométhane (Figure 32).

Une autre observation s'ajoute aux comparaisons précédentes, soit la présence de valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  pratiquement identiques pour les molécules **19**, **20**, **21** et **23**. La présence de chaînes alkyles dans le cas de la première paire, **19** et **20**, produirait le même effet sur le  $\lambda_{\text{Abs}}$  à l'état neutre d'une structure de base comme **18**, que l'ajout de thiophènes dans l'unité centrale dans le cas de la deuxième paire, **21** et **23**. Par contre, comme il peut être vu à la Figure 32, les profils des spectres UV-visible ne sont pas les mêmes, le composé **20** ayant une absorbance moins large ainsi qu'un épaulement plus prononcé que **21** et **23**.

La série de molécules composée de **20**, **22** et **24** diffère par l'ajout d'un thiophène dialkylé de plus dans le cœur de la molécule, en passant respectivement de un, à deux, puis à trois thiophènes. L'hypothèse initiale dictait que l'ajout de thiophènes dans le motif central des structures devait allonger la longueur effective de la conjugaison et ainsi diminuer la largeur de la bande interdite. Cette tendance n'a pas tout à fait été confirmée par la série de composés non-alkylés composée de **18**, **21** et **23**, et l'étude des courbes UV-visible de **20**, **22** et **24** ne permet aucunement la validation de l'hypothèse initiale. Dans la première série, le premier ajout d'un thiophène a causé un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$ , mais le deuxième ajout n'a pas généré de changements supplémentaires. De manière différente, la deuxième série a vu l'ajout d'un thiophène de plus entraîner un déplacement hypsochrome de 64 nm du  $\lambda_{\text{Abs}}$ . L'ajout d'encore un autre thiophène n'a pas eu d'effet important sur le  $\lambda_{\text{Abs}}$ , mais a quand même engendré un léger déplacement hypsochrome avec la longueur d'onde maximale d'absorbance passant de 439 à 431 nm. Les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$  en ordre croissant sont : **20** < **22** < **24**, une tendance inverse à celle attendue dans le cas de l'allongement de l'étendue de

conjugaison par l'ajout de thiophènes dans le cœur. Cela indique une interruption importante de la longueur effective de conjugaison dans le cas de **22** et **24** par rapport à **20**, avec des distances HOMO-LUMO respectives de 2,4, 2,5 et 2,1 eV. Ceci pourrait être dû à une torsion du squelette de **22** et **24** entre les thiophènes de la partie centrale de la molécule. Cet effet serait causé par l'encombrement stérique présent avec les chaînes butyles qui empêcherait la structure d'adopter une conformation coplanaire.

Du point de vue de la différence d'énergie absolue ( $\Delta E$ ) qui est déterminée à partir des données d'absorbance et d'émission, les valeurs non-arrondies concordent parfaitement avec les tendances illustrées par l'observation des valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$ . L'ordre, en terme de longueur d'onde, est le suivant: **24** < **22** < **23** < **20** < **21** = **23** < **25**. Les molécules **20** à **25** possèdent toutes une valeur de  $\Delta E$  d'environ 2,2 eV, sauf **22** et **24**. Ces deux composés, avec deux et trois thiophènes dialkylés respectivement dans leur unité centrale, détiennent une valeur de  $\Delta E$  plus grande d'environ 2,5 eV.

En comparant les données relatives à la fluorescence des molécules (Tableau I), il est intéressant de noter la présence d'un déplacement de Stokes, la distance entre le maximum d'excitation et celui d'émission, allant de 115 à 140 nm pour chacun des nouveaux composés **20** à **25**. Ceci est dû à l'énergie perdue par des voies non-radiatives comme la vibration ou la rotation de la molécule lors de sa relaxation vers le niveau excité de plus faible énergie par conversion interne, avant de redescendre à son état fondamental.<sup>42</sup> La différence aussi grande en longueur d'onde est une indication que l'état excité de la molécule est plus polaire que l'état fondamental.<sup>45</sup> Le solvant, qui est du dichlorométhane dans ce cas-ci, est relativement polaire et permet donc de stabiliser l'état excité de la molécule. Cela entraîne un déplacement bathochrome qui rend le déplacement de Stokes encore plus important. Il a été possible de mesurer leurs spectres d'émission, mais la fluorescence des composés n'était pas visible à l'œil nu, lorsqu'illuminés à l'aide d'une source UV. Afin de mieux évaluer la fluorescence relative des composés **20** à **25**, il serait nécessaire de mesurer leurs rendements quantiques, ce qui n'a pas été effectué dans le cadre de cette étude. Par contre, il a été démontré que les liaisons azométhines dans ce type de structure désactivent efficacement les états singulets et

triplets de la molécule excitée, ce qui produit des composés avec des rendements quantiques de fluorescence généralement  $< 2\%$ .<sup>64,96</sup>

Suite à ces analyses, il semblerait que le moyen le plus efficace de moduler l'absorbance du type de composé décrit dans cette étude, afin de causer un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$ , est par l'élongation de la longueur effective de conjugaison. L'ajout de liaisons doubles carbone-carbone dans le cœur de la molécule qui a produit la différence de  $\lambda_{\text{Abs}}$  entre **21** et **25** a été beaucoup plus prononcée que celle résultant de l'ajout d'un thiophène, comme il a été le cas entre **21** et **23**. Effectivement, cet ajout n'a provoqué aucun changement de  $\lambda_{\text{Abs}}$  entre ces deux composés. Un autre moyen qui s'est révélé intéressant est l'ajout de chaînes alkyles, qui a eu des effets contraires sur l'absorbance des molécules. D'une part, en allant de **18** à **19** ou **20**, un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$  d'au moins 10 nm a eu lieu, résultant de l'effet donneur des groupements alkyles sur les hétérocycles. D'autre part, l'ajout de chaînes sur une structure comme **21** ou **23** pour devenir **22** ou **24** a entraîné une variation hypsochrome d'au moins 60 nm, probablement causé par la torsion du squelette engendré par l'encombrement stérique qui a écourté la longueur effective de la conjugaison.

#### 4.1.2 Données électrochimiques

Une des premières observations qui peut être effectuée en regardant les données comprises au Tableau II est que lorsqu'il n'y a qu'un seul thiophène entre les liaisons azométhines de la molécule, il n'y a qu'un seul phénomène d'oxydation présent. Ensuite, aussitôt que plus d'un thiophène est présent dans le cœur de la structure, trois phénomènes d'oxydation apparaissent dans la fenêtre de potentiels explorés, sauf dans le cas de **25**, qui n'en possède que deux. Il semblerait alors que les positions les plus facilement oxydables des molécules soient sur le motif central de la structure.

L'effet inductif donneur des chaînes alkyles se manifeste à nouveau en diminuant la valeur du potentiel d'oxydation, comme on voit vu en comparant les données du composé **18** avec celles de **20** (Tableau II). Ce dernier possède un potentiel d'oxydation au pic ( $E_{\text{ox}}$ ) d'environ 0,8 V, indiquant que son niveau HOMO est situé légèrement plus haut (à une valeur moins négative) que celui de **18**, rendant le retrait d'un électron plus facile. Par contre, la

valeur de la HOMO est la même pour les deux composés. Ceci est possiblement parce que les valeurs sont très proches; donc, une fois les valeur arrondies, la différence n'est plus visible entre les niveaux HOMO. De plus, les valeurs du potentiel d'oxydation sont celles mesurées au pic à l'aller; elles ne correspondent pas au potentiel formel ( $E^0$ ) qui est situé au centre des valeurs du pic à l'aller et au retour d'un couple d'oxydoréduction.<sup>7,56</sup> Il se pourrait alors que les valeurs de potentiels formels de **18** et de **20** soient encore plus similaires que celles de leurs  $E_{ox}$ , ce qui serait ensuite reflété par leurs valeurs de niveaux HOMO. Néanmoins, la tendance subtile qui est présente est en accord avec le résultat attendu, que la présence de groupements donneurs, aussi faibles soient-ils, diminue la valeur du potentiel d'oxydation.<sup>97</sup>

**Tableau II.** Données électrochimiques relatives aux composés **18** à **25**.

Composé	$E_{red}$ (V)	$E_{ox}$ (V)	Nb. d'e <sup>-a</sup>	HOMO (eV)	LUMO (LUMO <sup>b</sup> ) (eV)	$E_g^{EC}$ (eV)
<b>18</b> <sup>45,56</sup>	-1,2	0,87	1	-5,4	-3,3 (-3,3)	2,1
<b>20</b>	-1,4	0,79	1	-5,4	-3,8 (-3,2)	1,6
<b>21</b>	-1,2	0,81	1	-5,4	-3,9 (-3,2)	1,5
<b>22</b>	-1,6	0,81	1	-5,4	-3,8 (-3,0)	1,6
		1,0	1			
		1,2	1			
<b>23</b>	-1,1	0,78	2	-5,4	-3,8 (-3,3)	1,6
		0,86	2			
		1,0	2			
<b>24</b>	-1,0	0,87	1	-5,4	-4,0 (-2,9)	1,4
		1,1	1			
		1,2	1			
<b>25</b>	-1,3	0,80	1	-5,5	-3,8 (-3,4)	1,7
		1,2	1			

<sup>a</sup> Nombre d'électrons échangés lors de chaque phénomène d'oxydation déterminé par la méthode de Randles-Sevcik

<sup>b</sup> Valeur du niveau LUMO déterminé en additionnant la valeur de  $E_g^{opt}$  au niveau HOMO

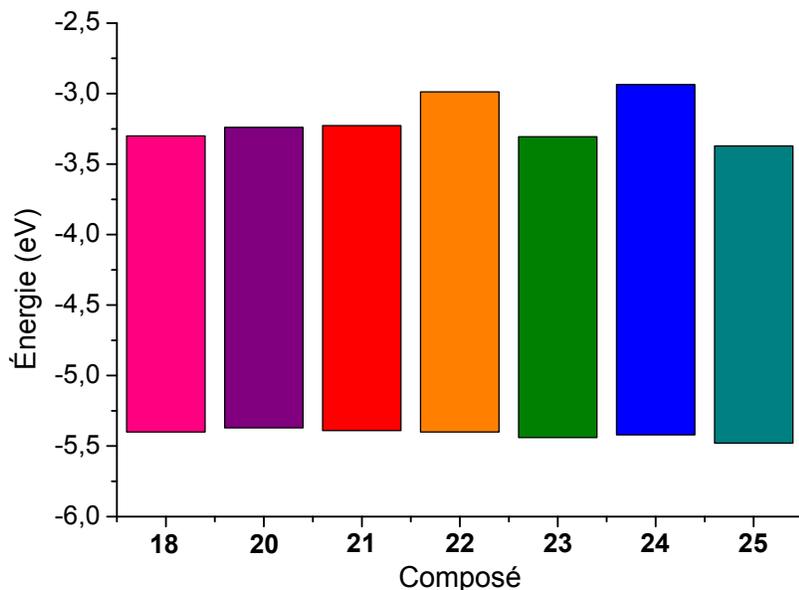
En considérant les valeurs correspondant au niveau HOMO des nouvelles molécules **20** à **25**, elles sont toutes à 5,4 eV sauf celle de **25** qui est légèrement plus élevée à 5,5 eV. Cela est parfaitement en accord avec les potentiels d'oxydation au pic de tous les composés, quoique c'est le composé **24** qui possède la valeur de  $E_{ox}$  la plus grande pour sa première oxydation au lieu de **25**.

Du point de vue des niveaux LUMO, les valeurs ne suivent pas celles des potentiels de réduction mesurés au pic ( $E_{red}$ ). Encore une fois, ce désaccord peut simplement provenir du fait que la valeur de potentiel prise afin de déterminer le niveau de la LUMO est celle correspondant au début de la réduction, et non celle au pic. C'est le **18** qui possède le niveau LUMO le plus élevé (avec la valeur la moins négative), et donc qui détient la taille de bande interdite électrochimique la plus grande. Ceci est logique puisque le **18** est la molécule avec la longueur de squelette la plus courte avec le **20**, donc qui devrait avoir la longueur effective de conjugaison la plus petite. Par contre, contrairement au **20**, le **18** ne possède pas de chaînes alkyles au caractère légèrement donneur qui contribueraient à abaisser son niveau LUMO.

Le composé avec le niveau LUMO le plus bas est le **24**, avec une valeur de -4,0 eV, ce qui pourrait être justifié par les nombreuses chaînes alkyles légèrement donneurs qui aident à abaisser ce niveau (vers des valeurs plus négatives).<sup>44</sup> S'ensuit la tendance de la largeur de  $E_g^{EC}$  qui est la suivante, commençant par la largeur la plus petite : **24** < **21** < **20**, **22**, **23** < **25** < **18**. Cet ordre n'est aucunement en accord avec l'ordre des valeurs de  $E_g^{opt}$ . Les valeurs de  $E_g^{EC}$  sont également plus petites que celles de la largeur de bande interdite déterminée par spectrométrie UV-visible, contrairement à ce qui est généralement le cas.<sup>47</sup> Une source probable de cette divergence se trouve dans la détermination de la valeur des niveaux LUMO. Ces derniers dépendent du potentiel associé au début de la réduction des molécules et, dans tous les cas, ce phénomène s'est révélé être irréversible. Les potentiels de chaque mesure ont été corrigés grâce à la valeur de  $E_{pa}$  du ferrocène. Par contre, il aurait potentiellement été plus juste et plus précis d'utiliser les potentiels formels dans l'application des corrections. Étant donné l'irréversibilité de tous les phénomènes de réduction, ceci n'a pas été possible. L'utilisation du  $E^0$  du ferrocène aurait également été difficile dans le cas des phénomènes d'oxydation de la plupart des molécules s'il n'avait pas été possible d'effectuer une mesure

d'oxydation en présence du ferrocène. Cela a pu être évité puisque le couple réversible d'oxydation de ce dernier ne cachait aucun des phénomènes d'oxydation des composés **18** et **20 – 25**.

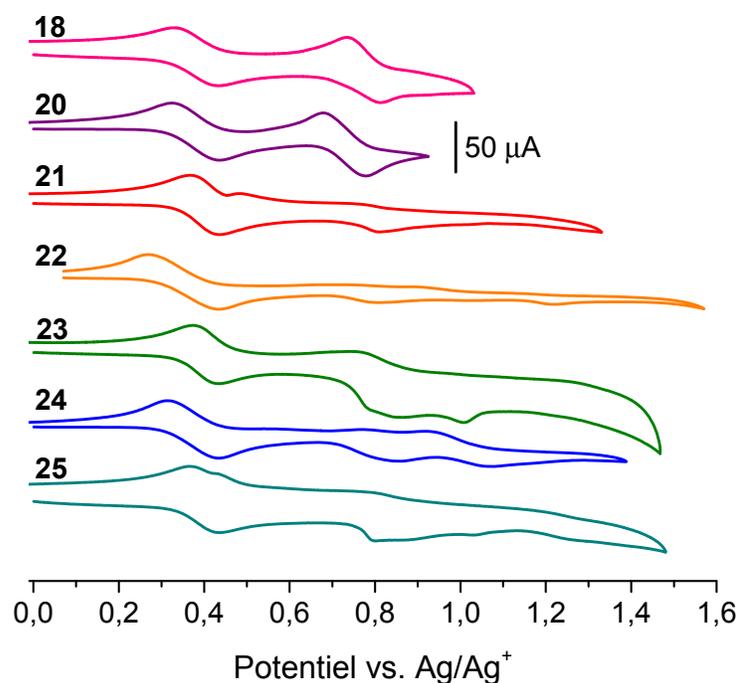
Afin d'obtenir les valeurs des niveaux LUMO à l'aide de données plus fiables, elles ont été recalculées en additionnant la valeur du  $E_g^{\text{opt}}$  au niveau HOMO de chaque composé (Figure 33). Ces nouveaux paramètres se retrouvent entre parenthèses au Tableau II. Les nouvelles valeurs indiquent que la structure avec le niveau LUMO le plus élevé (avec la valeur la moins négative) est le **24**, et que celle avec le niveau LUMO le plus bas est le **25**. La tendance des valeurs des niveaux LUMO suit alors la même tendance que les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$ . Ceci peut paraître peu surprenant étant donné que ce sont les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$  qui ont été additionnées aux niveaux HOMO, mais cela n'aurait pas nécessairement été le cas si les valeurs de HOMO n'étaient pas si semblables.



**Figure 33.** Positionnement de la bande interdite des composés **18**, **20** à **25**.

De la série de composés synthétisés lors de cette étude (**20 – 25**), le seul qui possède un couple d'oxydation parfaitement réversible est le **20** (Figure 34). Ce dernier possède donc le

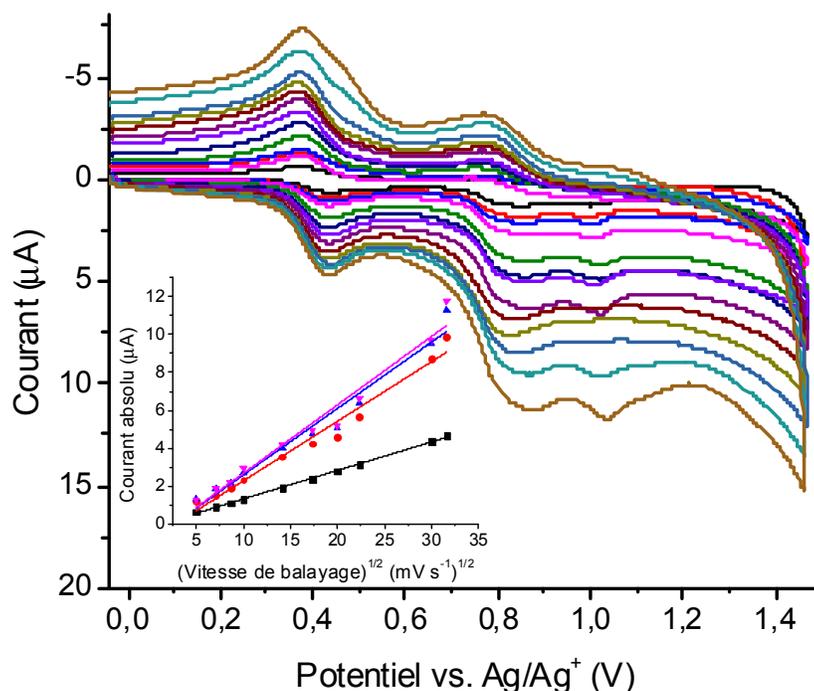
même comportement que **18**. Il semble que l'ajout de thiophènes dans le motif central de ce type de molécule nuit à la réversibilité de son oxydation en solution. Ceci suggère que la présence de thiophènes supplémentaires offre plus de sites pouvant réagir de façon irréversible et former des produits qui ne sont pas détectés dans la fenêtre de potentiels sondée. Cela pourrait également être parce que le processus de réduction du ou des espèces oxydées est trop ralenti par rapport à l'échelle de la mesure.<sup>52</sup> Cette diminution de réversibilité se produit même dans le cas des structures possédant des thiophènes entièrement substitués comme **22** et **24**.



**Figure 34.** Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de **18** (—), **20** (—), **21** (—), **22** (—), **23** (—), **24** (—) et **25** (—) avec le ferrocène comme standard interne ( $E_{pa} = 0,43$  V).

Le **23**, qui possède le terthiophène non-substitué comme unité centrale, est le seul composé de la série à posséder des phénomènes d'oxydation échangeant deux électrons au lieu d'un seul. Dans le cas de tous les autres composés sondés, la formation du radical-cation suite à la première oxydation peut être confirmée. Par contre, suite à l'observation des courbes de

voltampérométrie cyclique mesurées à différentes vitesses, il est évident, même après un seul balayage, que **23** agit différemment des autres composés (Figure 35).

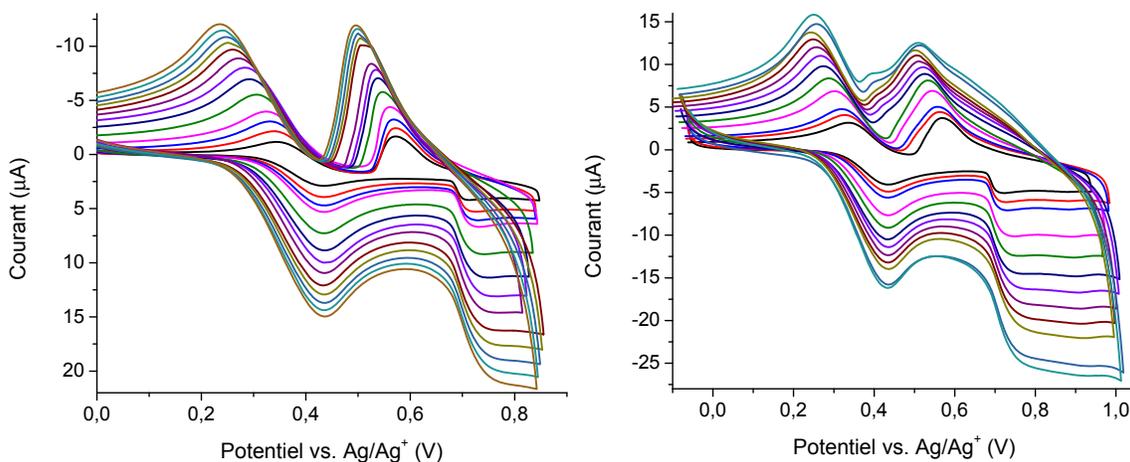


**Figure 35.** Voltampérogrammes cycliques de **23** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage. Encadré : droites illustrant la relation de Randles-Sevcik pour les phénomènes d'oxydation de **23** (—, —, —) et du ferrocène (—).

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse quantitative, et comme le prévoit l'équation Randles-Sevcik pour un couple réversible, le courant est proportionnel à la concentration des espèces en solution.<sup>7</sup> Lors du déroulement de l'analyse dont les résultats sont illustrés par la Figure 35, les concentrations de **23** et du ferrocène en solution étaient les mêmes. Puisque les mesures ont été effectuées avec **23** et le ferrocène présents en même temps, les valeurs de l'aire de l'électrode sont les mêmes, et on applique l'approximation que leurs coefficients de diffusion sont égaux. La pente du tracé du courant au pic d'oxydation à l'aller en fonction de la vitesse de balayage devient alors une indication du nombre d'électrons échangés. En sachant que l'oxydation du ferrocène est un processus à un électron, il est

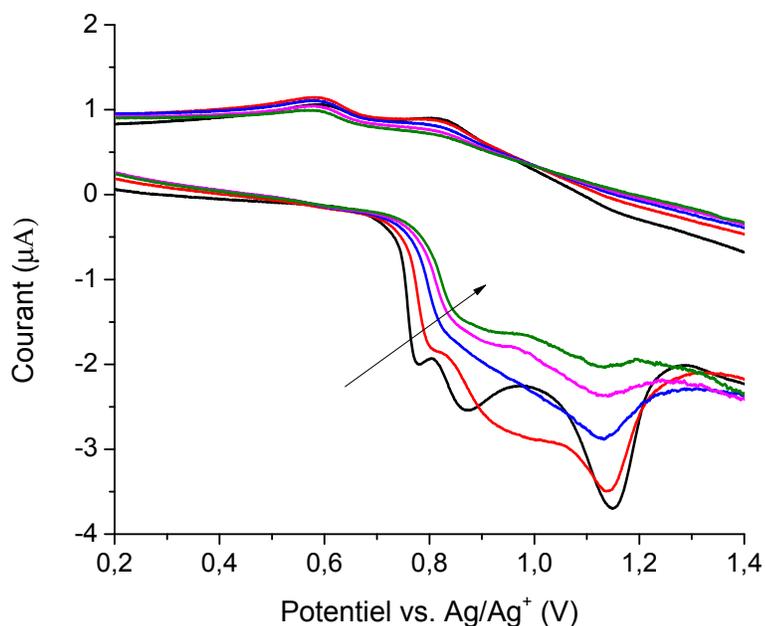
intéressant de remarquer la très grande différence de courant entre le premier pic correspondant au ferrocène, et les pics de courant subséquents qui correspondent à **23**. Suite au traçage des droites illustrant la relation Randles-Sevcik, la comparaison des pentes rend le nombre d'électrons échangés évident; les droites correspondant aux oxydations de **23** possèdent des pentes qui sont le double de la pente associée à l'oxydation du ferrocène (Encadré, Figure 35).

L'allure des courbes à la Figure 35 donne l'impression que le premier pic d'oxydation à 0,78 V et le deuxième à 0,86 V ne deviennent qu'un seul pic à des vitesses de balayage plus élevées. Se pourrait-il que l'échange de deux électrons associés à chacun des phénomènes soit dû à ce comportement? Afin de vérifier ceci, au moins dans le cas des premiers pics d'oxydation, l'étude du nombre d'électrons échangés a été répétée, en limitant les plages de balayage dans le but d'isoler le premier pic anodique, puis les deux premiers (Figure 36). Cette analyse a toutefois confirmé les premiers résultats, qui indiquent la présence d'échanges à deux électrons pour tous les couples anodiques.



**Figure 36.** Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation de **23** en présence de ferrocène en isolant le 1<sup>er</sup> phénomène d'oxydation (gauche), puis le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> phénomène d'oxydation (droite).

La forme des pics suivant le couple du ferrocène dans les deux voltampérogrammes de la Figure 36 donne l'impression qu'il y a l'adsorption d'espèces à la surface de l'électrode.<sup>98,99</sup> Ensuite, lorsqu'un balayage complet est effectué allant jusqu'au bout du troisième phénomène d'oxydation de **23**, la présence du pic avec une pente abrupte sur le retour diminue de façon importante. Cela indique la désorption possible de l'espèce responsable de ce pic à la surface de l'électrode de travail. Il est également possible de remarquer la présence d'un décalage entre le pic anodique et le pic cathodique du couple attribué au ferrocène lors des balayages à différentes vitesses. Cela n'est pas un comportement habituellement attribué à un composé possédant un couple parfaitement réversible comme le ferrocène. Parfois, comme dans ce cas-ci, ce décalage résulte d'une concentration trop élevée d'espèces électroactives en solution qui peuvent augmenter la résistance de la solution à la surface de l'électrode de travail.



**Figure 37.** Voltampérogrammes cycliques successifs de **23**. La flèche indique la direction de l'évolution des pics d'oxydation, du premier cycle au cinquième.

De plus, une série de mesures sur la stabilité de **23** par voltampérométrie cyclique a révélé un autre comportement intéressant. Lorsque plusieurs cycles sont effectués de façon consécutive, il y a une coalescence de certains pics et une diminution de l'intensité de ces

derniers, suggérant la formation irréversible de nouvelles espèces en solution (Figure 37).<sup>31,46</sup> Il se pourrait également que la molécule subisse une électro-polymérisation à la surface de l'électrode de travail, produisant une espèce qui n'est pas détectée lors des différents balayages.

La détermination des valeurs de bande interdite en utilisant les données mesurées par voltampérométrie cyclique pour les niveaux HOMO et LUMO a donné des résultats qui ne concordaient aucunement avec les tendances observées pour les valeurs de  $E_g^{opt}$ . Ceci était dû à la mesure du processus de réduction, dont l'utilisation dans la détermination des valeurs des niveaux LUMO ne pouvait pas être certaine. Ce problème fût remédié par l'addition du  $E_g^{opt}$  aux niveaux HOMO. La présence de chaînes alkyles rend le retrait d'un électron plus facile dans le cas des composés avec un seul thiophène central, et la présence de plusieurs thiophènes dans le cœur augmente le nombre de phénomènes d'oxydation des molécules, mais diminue leur réversibilité. Tous les composés ont quand même démontré la présence de processus à un électron, sauf le **23**, dont la réactivité accrue donna lieu à des comportements différents des autres en solution.

### 4.1.3 Électrochromisme

Les analyses de spectroélectrochimie en solution sur les composés **18** à **25** ont révélé que l'électrochromisme ne se manifestait pas dans tous les cas. L'application d'un potentiel assez élevé pour oxyder les molécules **21**, **23**, **24** et **25** n'a pas entraîné la présence d'un nouveau pic d'absorbance (Tableau III). Il y a plutôt eut une diminution de l'intensité du pic d'absorbance maximale, se traduisant visuellement par l'éclaircissement de la couleur de la solution (Figure 38). Ceci pourrait être dû à plusieurs facteurs, par exemple, l'espèce oxydée pourrait réagir avec une autre espèce en solution et former un composé qui n'absorbe pas dans la gamme de longueurs d'onde sondées. Il pourrait également y avoir décomposition du composé suite à l'application d'une différence de potentiel trop élevée ou pendant trop longtemps. De ces quatre molécules possédant toutes plus d'un thiophène dans leur centre, trois d'entre elles possèdent des thiophènes non-substitués en positions C3 et C4. Il se pourrait alors que l'éclaircissement de la solution lorsque ces composés sont oxydés soit dû à l'oligomérisation ou à la polymérisation des molécules sur l'électrode de travail.

**Tableau III.** Données relatives à l'électrochromisme des composés **18** à **25**.

Composé	$\lambda_{\text{Abs}}$ neutre (nm)	$\lambda_{\text{Abs}}$ oxydé (nm) <sup>a</sup>	$\Delta$ Abs (nm) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{Abs}}$ oxydé (nm) <sup>c</sup>	$\Delta$ Abs (nm) <sup>d</sup>	Ratio FeCl <sub>3</sub> : composé
<b>18</b> <sup>54</sup>	491	749	258	737	246	—
<b>19</b> <sup>54</sup>	505	792	287	781	276	—
<b>20</b>	503	793	290	786	283	2 : 1
<b>21</b>	505	—	—	710	205	2 : 1
<b>22</b>	439	605	166	604	165	2 : 1
<b>23</b>	504	—	—	704	200	2 : 1
<b>24</b>	431	—	—	601	170	2 : 1
<b>25</b>	513	—	—	687	174	2 : 1

<sup>a</sup> Oxydation par électrochimie

<sup>b</sup> Différence entre le  $\lambda_{\text{Abs}}$  à l'état neutre et celui après oxydation électrochimique

<sup>c</sup> Oxydation chimique par le FeCl<sub>3</sub>

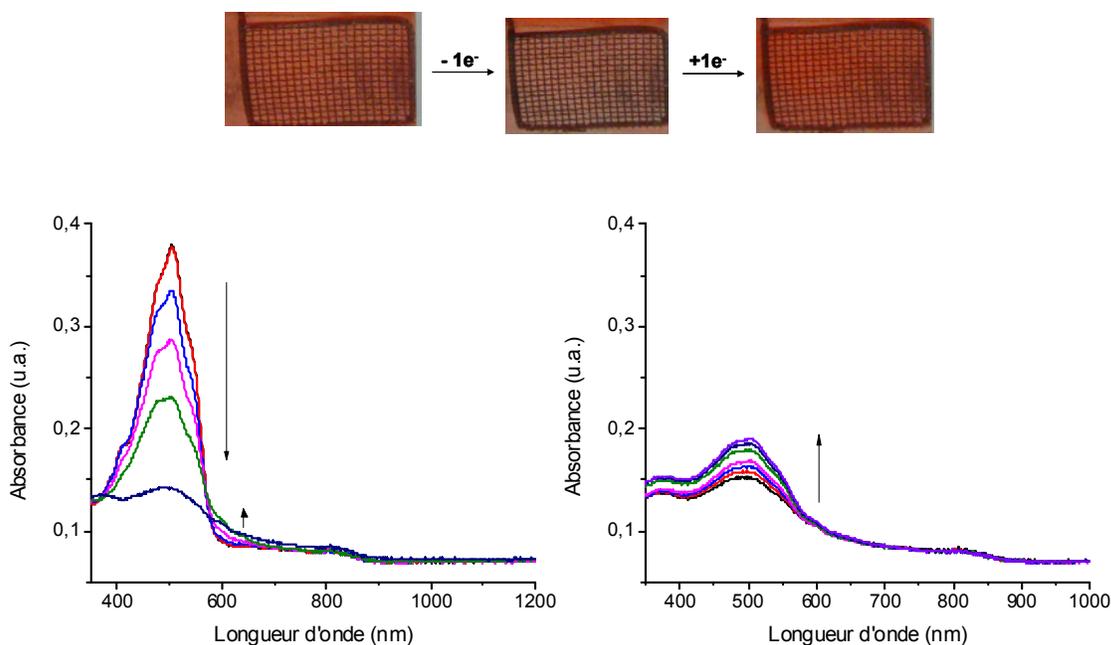
<sup>d</sup> Différence entre le  $\lambda_{\text{Abs}}$  à l'état neutre et celui après oxydation chimique

Dans le cas de **25**, ce changement de rose à incolore était visuellement réversible, même si son oxydation n'était pas complètement réversible lorsqu'analysée par voltampérométrie cyclique (Figure A 40, en annexe). L'intensité du pic à 513 nm suivie pendant l'analyse de spectroélectrochimie n'est également pas revenue à sa valeur initiale lors de la réduction de l'espèce oxydée (Figure 38).

Des composés dont la valeur de  $\lambda_{\text{Abs}}$  de la nouvelle espèce résultant de l'oxydation par électrochimie a pu être déterminée, ceux avec la plus grande différence de longueur d'onde entre le  $\lambda_{\text{Abs}}$  de l'espèce neutre et de l'espèce oxydée sont **19** et **20**. En effet, ces deux composés, dont la seule différence de structure est la longueur des chaînes alkyles sur le thiophène central, possèdent des propriétés pratiquement identiques quant à leur électrochromisme. Même lors de l'oxydation chimique, il n'y a qu'une différence de 5 nm entre les  $\lambda_{\text{Abs}}$  de leurs espèces formant un complexe avec le fer. L'autre composé n'ayant qu'un seul thiophène dans son cœur est le **18**, et ce qui le distingue des deux molécules précédentes est son absence de substitution en positions C3 et C4. Il possède néanmoins une

plus grande différence de  $\lambda_{\text{Abs}}$  lors de son électrochromisme que le composé **22** qui possède deux thiophènes entre ses liaisons azométhine.

Une autre paire de composés ayant des comportements très similaires est celle formée par **22** et **24**. Ce sont les deux structures possédant respectivement deux et trois thiophènes dialkylés dans leur unité centrale. Leurs  $\lambda_{\text{Abs}}$  à l'état neutre n'ont qu'une différence de 8 nm, et cette distance est réduite à 3 nm une fois oxydés chimiquement. Ce sont également les deux composés possédant les différences de  $\lambda_{\text{Abs}}$  les plus petites lors de leur électrochromisme avec des variations de 165 nm dans le cas de **22** et de 170 nm pour **24**. Le **25** les suit de près, avec une variation de 174 nm. Toutes les autres structures possèdent des  $\Delta\lambda_{\text{Abs}}$  bathochromes de 200 nm et plus lors de l'oxydation chimique, suggérant une meilleure stabilisation de leurs états chargés.

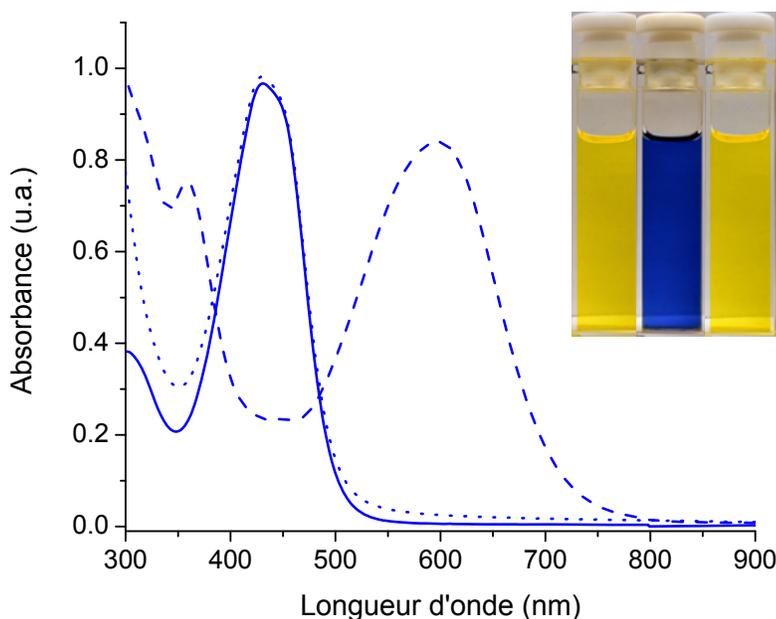


**Figure 38.** Bas : Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **25** (gauche) et lors de la neutralisation de l'espèce oxydée (droite). Haut : photos de la solution à l'état neutre, après l'oxydation et après la réduction de l'espèce oxydée dans l'ordre, de gauche à droite.

L'oxydation des composés **18** à **25** par oxydation chimique a révélé des changements de couleur avec des contrastes très élevés. Les couleurs des espèces oxydées suite à l'ajout de

FeCl<sub>3</sub> étaient stables, et parfaitement réversibles lorsque réduites par l'hydrazine (Figure 39). Par contre, la différence de couleur dans le cas de **18** à **20** était systématiquement légèrement plus petite, de 7 à 12 nm, que la différence lors de l'électrochromisme par oxydation électrochimique. Ceci pourrait indiquer que les mêmes espèces ne sont pas formées lors des oxydations chimiques et électrochimiques.

En dépit de leurs valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  quasi-identiques à l'état neutre, l'électrochromisme n'a pas été le même pour chacun des composés **19** à **21** et **23**. Le déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$  a été plus important dans le cas des molécules possédant un seul thiophène (**19** et **20**) dans l'unité centrale. Ce contraste de couleur lors de l'électrochromisme engendré lors de l'oxydation chimique s'est même raccourci avec chaque ajout de thiophène entre les liaisons azométhines (**21** et **23**).



**Figure 39.** Spectres d'absorbance de **24** à l'état neutre (—), oxydé chimiquement par le FeCl<sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (····). Encadré : photos des solutions respectives.

L'analyse des graphiques tracés pendant l'application de la méthode de Job sur les composés **20** à **25** n'a rien révélé de particulier. La valeur d'absorbance maximale de l'espèce

oxydée a toujours lieu lorsque le composé est en présence d'une fraction molaire en  $\text{FeCl}_3$  de 0,6 et 0,7, se traduisant par un ratio de 2 pour 1 en  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport au composé analysé (Tableau III). Ce sont des résultats préalablement observés dans le cas de trimères similaires.<sup>54</sup> Ceci suggère que l'espèce oxydée responsable du nouveau pic d'absorbance est di-cationique, puisqu'elle a permis la réduction de deux équivalents de  $\text{Fe}^{3+}$ . L'analyse des tracés illustrant la relation Randles-Sevcik lors de l'oxydation par l'application d'une différence de potentiel a permis de déterminer que tous les composés, sauf le **23**, passent par des processus impliquant 1 seul électron à la fois.

Dans le cas de **22**, le  $\lambda_{\text{Abs}}$  de l'espèce oxydée chimiquement est le même que celui de l'espèce oxydée électrochimiquement. Cela serait une bonne indication que la même espèce est responsable de la nouvelle couleur par rapport à l'espèce neutre. Par contre, le nombre d'électrons échangés ne semble pas être le même selon les analyses mentionnées précédemment. Ceci peut être expliqué par le fait que **22** possède trois étapes d'oxydation qui peuvent être détectés en voltampérométrie cyclique. Il se pourrait alors que le changement de couleur en électrochimie ait lieu suite à la deuxième oxydation, donc après la formation d'un intermédiaire ayant perdu 2 électrons. Lors de l'étude de spectro-électrochromisme, aucun autre changement de couleur n'a été observé suite à la formation du pic d'absorbance à 605 nm, suggérant que la troisième oxydation n'entraînait pas d'électrochromisme supplémentaire.

Une conclusion qui peut être retirée en lien avec l'électrochromisme des molécules **18** à **25** est que tous les composés sont stables et offrent des changements de couleur importants et réversibles lorsqu'ils subissent une oxydation chimique par le  $\text{FeCl}_3$ . Du côté de l'électrochromisme engendré par l'application d'une différence de potentiel, le comportement des différentes molécules se complique. De la série de structures possédant des thiophènes non-substitués en positions C3 et C4 dans leur centre, seul le **18** a pu générer un changement de couleur intense et observable. Le cas des molécules avec plus d'un thiophène, **21**, **23** et **25**, s'est limité à une décoloration, contrairement à leur comportement en oxydation chimique. Il semblerait que ces molécules soient moins stables sous l'application d'une différence de potentiel, dû à leur structure potentiellement plus réactive par le nombre de positions non-alkylées sur les thiophènes centraux. De la série de molécules alkylées, **19**, **20**, **22** et **24**, seul le

**24** n'a pas produit d'électrochromisme sous l'application d'un potentiel. Ceci illustre la meilleure stabilité des structures substituées en positions C3 et C4 des thiophènes entre les liaisons azométhine. Par contre, l'utilisation de motifs de terthiophène dans le cœur des molécules démontre une moins bonne stabilité et une performance indésirable lorsqu'elles sont oxydées électrochimiquement.

## 4.2 Calculs théoriques

L'utilisation de calculs théoriques permet potentiellement de prévoir ou de confirmer les propriétés énergétiques de nouvelles molécules. La simulation devrait aider à appuyer les tendances observées expérimentalement lors des analyses spectrométriques et électrochimiques des molécules **18** et **20 – 25**. Le Tableau IV regroupe les valeurs des niveaux HOMO et LUMO des composés, ainsi que la longueur d'onde maximale d'absorbance déterminée à l'aide du système de calcul B3LYP/6-31G\*. La largeur de la bande interdite théorique ( $E_g^{\text{calc}}$ ) a ensuite été déterminée à l'aide de la différence entre les valeurs des niveaux HOMO et LUMO calculés.

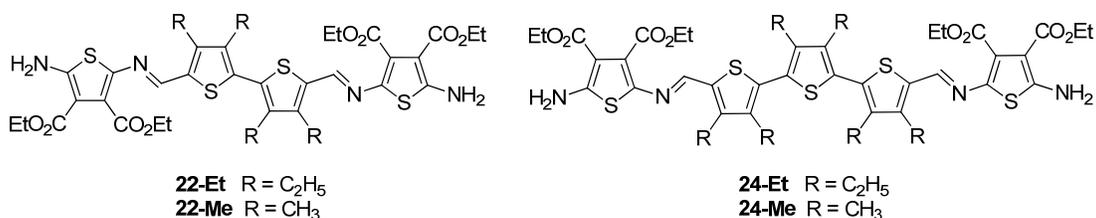
**Tableau IV.** Données relatives aux composés **18**, et **20 – 25** obtenues par calculs DFT<sup>a</sup>.

Composé	$\lambda_{\text{Abs neutre}}$ (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g^{\text{calc}}$ (eV)
<b>18</b>	511	-5,0	-2,5	2,5
<b>20</b>	499	-4,9	-2,3	2,6
<b>21</b>	543	-4,9	-2,5	2,4
<b>22-Et</b>	457	-5,1	-2,0	3,1
<b>22-Me</b>	477	-5,0	-2,1	2,9
<b>23</b>	564	-4,9	-2,6	2,3
<b>24</b>	—	—	—	—
<b>25</b>	565	-4,9	-2,6	2,3

<sup>a</sup> Calculs effectués avec le dichlorométhane comme solvant

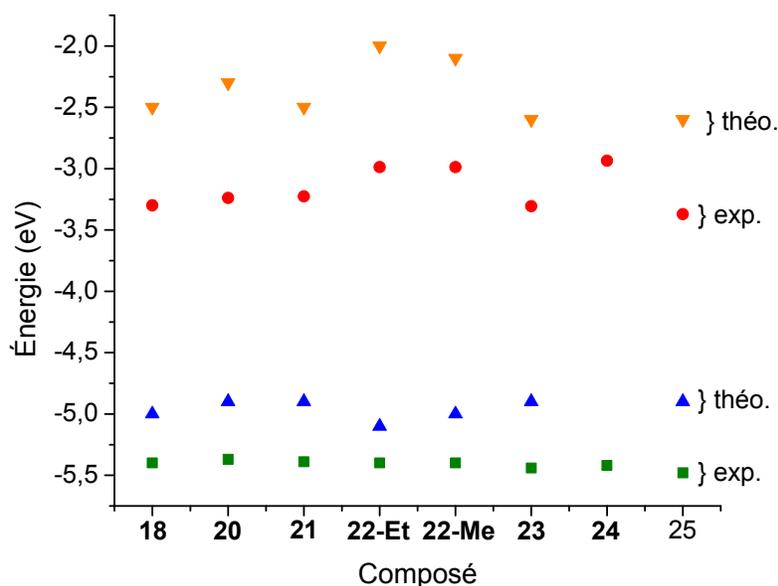
En dépit de la stratégie employée pour effectuer les calculs, en utilisant des modèles ne demandant pas trop de temps et de ressources de calcul, tout en essayant de conserver l'exactitude des résultats le plus possible, il n'a pas été possible de compléter les simulations pour **22** et **24**. Un compromis a donc été fait, en exécutant des calculs sur des structures analogues avec des chaînes éthyle ou méthyle au lieu des chaînes butyles (Figure 40). L'essai utilisant les chaînes méthyles avait pour but de déterminer si les résultats produits étaient très différents de ceux des chaînes éthyles car l'emploi de ces premiers permettrait de réduire le coût des calculs au maximum, tout en gardant la présence des chaînes. Malheureusement, même avec ces modifications, le coût de calcul était trop élevé dans le cas des structures analogues à **24**, et des résultats n'ont pas été obtenus.

La tendance qui peut être déduite à partir des valeurs de bande interdite est la suivante, en ordre croissant : **23**, **25** < **21** < **18** < **20** < **22-Me** < **22-Et**. La structure ayant la valeur de bande interdite la plus élevée serait le **22**, en se basant sur les résultats obtenus avec les structures correspondant au **22-Me** et au **22-Et**. Malgré le fait que les valeurs ne sont pas celles du **22** avec les chaînes butyles, il est évident que, dans le cas des molécules avec un bithiophène dans le cœur, aussitôt qu'il y a la présence de groupements alkyles sur leurs positions C3 et C4, la largeur du  $E_g^{\text{calc}}$  augmente de façon significative. La différence entre la structure **21**, possédant un motif bithiophène sans chaînes alkyles, et le **22-Me** est même de 0,5 eV, tandis que la différence entre le composé avec la valeur la plus faible et la plus grande en excluant les dérivés de **22** n'est que de 0,3 eV. Ceci vient appuyer les analyses par spectrométrie UV-visible qui ont montré que ce sont **22** et **24** qui possèdent les largeurs de bande interdite les plus élevées. Il serait donc raisonnable de présumer que le  $E_g^{\text{calc}}$  de **24** aurait une valeur également élevée, semblable au cas de **22** et en lien avec les valeurs spectroscopiques.



**Figure 40.** Structures remplaçant celles de **22** et **24** pour les calculs DFT.

Du point de vue des données du Tableau IV, l'élongation de la conjugaison par addition de thiophènes dans l'unité centrale (**23**) aurait le même effet de réduire la largeur du  $E_g^{\text{calc}}$  que l'utilisation de deux thiophènes séparés par un lien vinylique (**25**). Ceci est également très près de ce qui est observé en comparant les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$ . Par contre, bien que **21** ait un  $E_g^{\text{opt}}$  très près de celui de **18**, **20**, **23** et **25**, les calculs théoriques prédisent que sa valeur de bande interdite est en effet plus élevée que celle de **23** et **25**, mais qu'elle est plus faible que celle de **18** et **20**. Ceci est partiellement attribuable à la valeur calculée du niveau LUMO de **20**, qui diverge de la tendance décrite en additionnant le  $E_g^{\text{opt}}$  aux niveaux HOMO évalués par électrochimie (Figure 41).

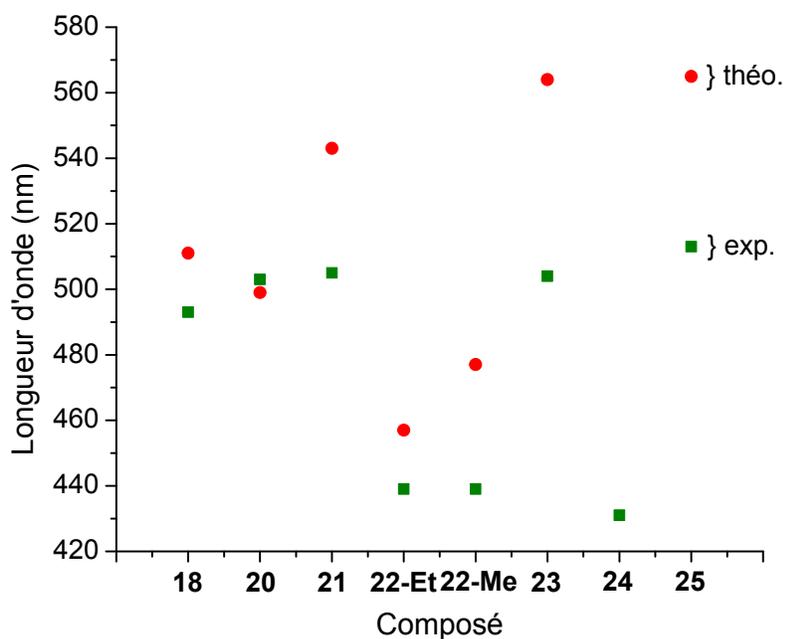


**Figure 41.** Valeurs théoriques des niveaux HOMO (▲) et LUMO (▼) ainsi que les valeurs expérimentales des niveaux HOMO (■) et LUMO (●) des composés **18** et **20** à **25**.

La Figure 41 illustre la comparaison entre les valeurs de niveaux HOMO et LUMO théoriques et expérimentales. Dans tous les cas, sauf celui de **24** pour lequel il n'y a pas de données théoriques, les valeurs calculées sont plus élevées que les valeurs expérimentales. Le calcul du niveau HOMO s'est avéré le plus près de la valeur expérimentale en utilisant la structure **22-Et**, par contre c'est avec le **22-Me** que la valeur du  $E_g^{\text{calc}}$  s'est le plus rapprochée de celle du  $E_g^{\text{opt}}$ . L'utilisation de groupements méthyles aurait donc été une piste possible afin

d'effectuer des calculs sur la structure de **24**. Ce sont **23** et **25** qui ont subi les plus grandes déviations par rapport à leurs valeurs de niveaux HOMO, avec des surestimations respectives de 0,5 et 0,6 eV. Les valeurs des niveaux HOMO théoriques sont cependant très près les unes des autres, tout comme il a été observé expérimentalement, avec une différence de 0,2 eV entre la valeur la plus petite et la plus grande.

Du côté des valeurs de niveaux LUMO, le plus grand désaccord entre les données expérimentales et théoriques, mise à part celui des dérivés de **22**, a lieu dans le cas de **18** et de **20**. La tendance des niveaux LUMO théorique suit presque la même variation que celle des niveaux déterminés expérimentalement, sauf la valeur de **21**, qui devrait être plus près de la valeur de **20**, et la valeur de **25**, qui devrait être un peu plus faible que celle de **23**.

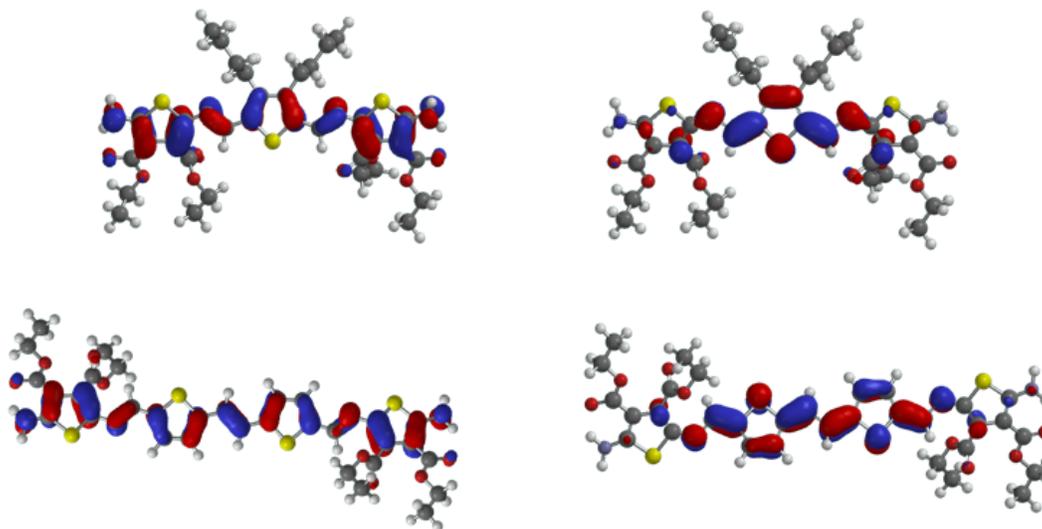


**Figure 42.** Valeurs théoriques (●) et expérimentales (■) des valeurs de  $\lambda_{Abs}$  des composés **18** et **20 – 25**.

Lorsqu'il est question de la simulation des longueurs d'onde maximales d'absorbance dans le dichlorométhane, les valeurs théoriques et expérimentales ne suivent pas tout à fait la même tendance (Figure 42). Dans le cas de **22**, le désaccord entre les valeurs simulées et

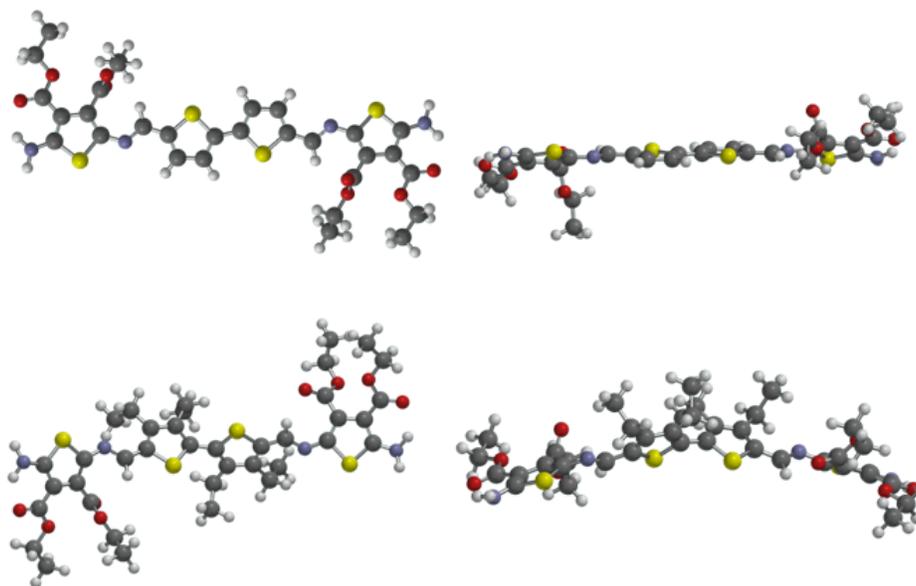
réelles est en partie dû aux variations de structure entre les dérivés de **22**, **22-Et** et **22-Me**, et la structure étudiée expérimentalement comportant des chaînes butyles. La technique de DFT a quand même prédit que ces valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  seraient plus faibles que celles des composés **18**, **20**, **21**, **23** et **25**. Elle a également déduit que le **25** serait la molécule avec la valeur de  $\lambda_{\text{Abs}}$  la plus grande. Par contre, expérimentalement il y a une plus grande différence entre **25** et **23**. C'est avec ce dernier que le désaccord entre les valeurs théoriques et mesurées est la plus grande, et l'estimation la plus juste par calcul DFT est dans le cas de **20**. C'est le seul composé dont les simulations ont légèrement sous-estimé le  $\lambda_{\text{Abs}}$ . Dans tous les autres cas, les  $\lambda_{\text{Abs}}$  possèdent des valeurs théoriques plus élevées par au moins 18 nm.

La visualisation des orbitales HOMO et LUMO de toutes les structures analysées (**18**, **20 – 23** et **25**, figures A89 – A95 en annexe) indique la même tendance : les orbitales du niveau HOMO sont réparties sur la longueur du squelette conjugué de la molécule, et les orbitales du niveau LUMO sont plus centrées sur les thiophènes au cœur de la molécule, et ne sont pas très présentes sur les motifs de **1** sur les deux extrémités (Figure 43). Ceci est en accord avec la littérature lorsque des molécules similaires ont été analysées en utilisant le même système de calcul.<sup>56</sup>



**Figure 43.** Orbitales HOMO (gauche) et LUMO (droite) calculées pour les composés **20** (haut) et **25** (bas).

La simulation de la conformation des squelettes des composés étudiés par calculs DFT permet d'appuyer l'hypothèse émise pour expliquer le déplacement hypsochrome important du  $\lambda_{\text{Abs}}$  des composés possédant des chaînes alkyles sur leurs thiophènes centraux en comparaison avec leurs analogues non-alkylés. La Figure 44 permet de visualiser la planéité de **21** et du dérivé **22-Et**. L'allure des deux structures vues de face (gauche, Figure 44) indique déjà la présence d'une certaine torsion du squelette de **22-Et**. Ceci est confirmé lorsque les structures sont vues de côté (droite, Figure 44). Le squelette de **21** semble adopter une conformation presque parfaitement plane, contrairement à celui de **22-Et** qui adopte une certaine courbe. Cette forme est causée par l'encombrement stérique des chaînes éthyyles sur la structure qui empêchent une planéité comparable à **21** et qui explique l'interruption de la longueur effective de conjugaison observée lors des analyses spectrométriques. La même déviation de planéité du squelette dans le cas de **24** expliquerait ses résultats également, surtout son déplacement hypsochrome de  $\lambda_{\text{Abs}}$  par rapport à celui de **23**.



**Figure 44.** Simulation de la conformation du squelette de **21** (haut) vue de face (gauche) et de de côté (droite), et du squelette de **22-Et** (bas) vue de face (gauche) et de côté (droite).

L'utilisation des calculs théoriques par la méthode DFT s'est avérée utile afin d'appuyer les résultats expérimentaux obtenus lors des analyses spectroscopiques et

électrochimiques. Même si les tendances dans les valeurs du  $E_g^{\text{calc}}$  ne suivent pas parfaitement celles du  $E_g^{\text{opt}}$  des composés, et en dépit de la variabilité des valeurs de  $\lambda_{\text{Abs}}$  théoriques par rapport à la réalité, la simulation des structures a permis de mieux comprendre le comportement des molécules possédant des unités centrales avec plusieurs thiophènes alkylés.

### 4.3 Analyses à l'état solide

Afin d'étudier les propriétés des molécules **20** à **25** dans un contexte plus représentatif des applications futures, des films de chaque composé ont été préparés sur substrat de verre. Due à la quantité restreinte de produit, la méthode de dépôt par goutte a été choisie car elle ne nécessite pas une grande quantité de produit. Dans le même sens, les premiers produits étudiés à l'aide de cette technique furent le **9** et le **12**. Lorsque déposés à partir d'une solution de 2 mg/mL dans le chloroforme, le solvant des deux échantillons s'est évaporé en produisant des films ayant des dégradés d'épaisseur (Figure 45).

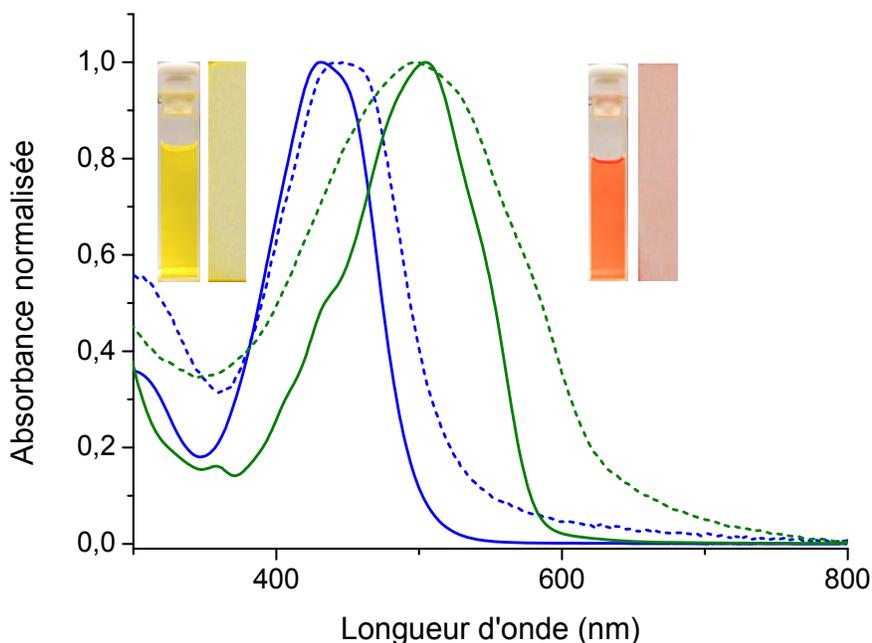
Le film fait à partir de **20** présentait des qualités intéressantes. Suivant le dégradé d'épaisseur, il y avait également une variation dans la couleur du film. Les endroits plus épais et concentrés étaient rouge, et les endroits plus minces et translucides étaient mauve (Figure 45). Le rouge était en accord avec la couleur de **20** lorsque solubilisé dans le chloroforme ou dans le dichlorométhane.



**Figure 45.** Photos du composé **20** en solution dans le dichlorométhane (gauche) et en film sur plaque de verre (droite).

Dans le cas de **23**, le film était rouge, semblable à la couleur du composé en solution, mais il était également opaque, indiquant que le composé ne s'était pas entièrement dissout

dans le chloroforme dû à sa structure centrale comportant une unité de terthiophène sans chaînes alkyles. Il était alors désirable de trouver un solvant approprié pour les deux composés et qui pourrait en même temps être un solvant adéquat pour la gamme entière de composés **20** à **25**, vu la grande différence de structure et ainsi de solubilité entre le **20** et le **23**. Ce solvant fût le tétrahydrofurane (THF). L'usage d'un même solvant pour le dépôt des composés assure la possibilité de comparer les films résultants entre eux, sans que le choix de solvant soit un facteur qui pourrait influencer les résultats. Le film ainsi produit avec le **23** était de qualité comparable au film de **20** déposé à partir d'une solution de chloroforme, c'est-à-dire qu'il était d'apparence translucide et ne semblait pas contenir de particules non-dissoutes. Par contre, le film de **20** préparé à partir d'une solution de THF ne reproduisait plus la couleur mauve présente lors du premier dépôt.



**Figure 46.** Spectre d'absorbance de **23** (—) et de **24** (—) en solution dans le DCM (—) et sous forme de film (- - -), avec les photos correspondantes (**23** droite et **24** gauche).

Afin d'obtenir des films plus homogènes en vue de leur caractérisation par spectrométrie UV-visible, des échantillons de chaque composé ont été déposés sur plaque de

verre par la méthode de dépôt à tournette, ou *spin-coating*, toujours à partir d'une solution dans le THF. Cette analyse allait également permettre de vérifier si d'autres composés dans la série de dérivés électrochromes avaient le même comportement que le **20** à l'état solide, lorsque ce dernier était déposé par goutte à partir d'une solution dans le chloroforme.

**Tableau V.** Données relatives à l'absorbance des composés **18** et **20 – 25** sous forme de film et en solution.

Composé	$\lambda_{\text{Abs}}$ en solution (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{Abs}}$ en film (nm) <sup>b</sup>	$\Delta$ entre film et solution (nm)	$\lambda_{\text{Abs}}$ film après chauffage (nm) <sup>c</sup>	$\Delta$ entre film après et avant chauffage (nm)
<b>18</b>	492 <sup>d</sup>	512	20	512	0
<b>20</b>	503	517	14	—	—
<b>21</b>	505	524	19	490	-34
<b>22</b>	439	448	19	441	-7
<b>23</b>	504	497	-7	499	2
<b>24</b>	431	447	16	448	1
<b>25</b>	513	525	12	496	-29

<sup>a</sup> En solution dans le dichlorométhane.

<sup>b</sup> Déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution dans le THF.

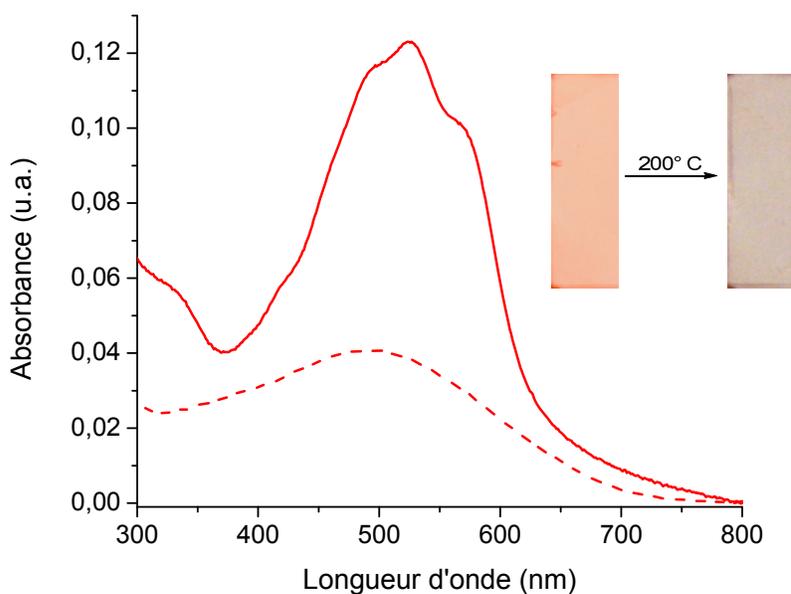
<sup>c</sup> Chauffé jusqu'à 200° C.

<sup>d</sup> En solution dans l'acétonitrile.

Cette fois-ci, dans tous les cas, les composés ont adopté le même comportement; la couleur sous forme de film n'était pas visiblement différente de leur couleur en solution dans le DCM. Par contre, suite à l'analyse des plaques par spectrométrie UV-visible, un élargissement du pic d'absorbance était présent dans tous les cas, et parfois il avait un léger déplacement du  $\lambda_{\text{Abs}}$  (Figure 46, Tableau V).

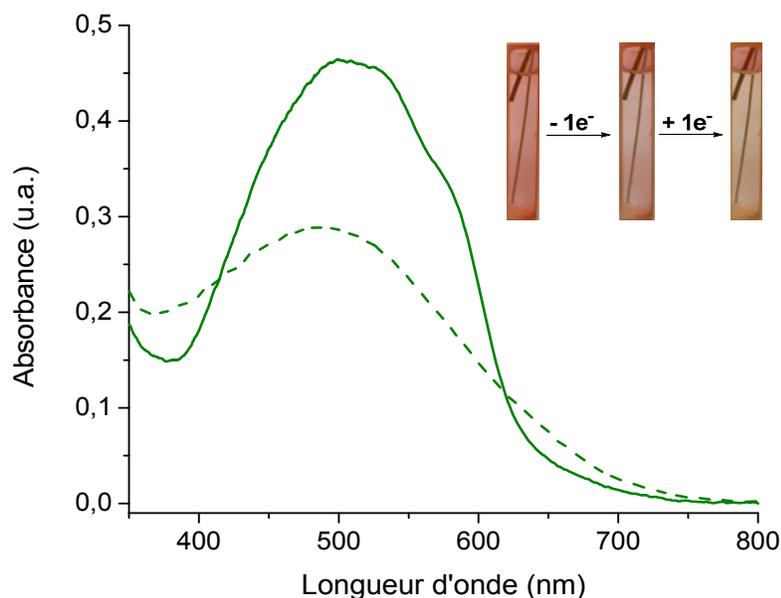
Dans la majorité des cas, il y a eu un déplacement bathochrome du maximum d'absorbance d'au moins 12 nm lorsque les composés sont sous forme de film par rapport à leurs valeurs en solution. Le plus grand déplacement a été dans le cas de **18**, **21** et **22**, avec une

valeur de 19-20 nm. Ce décalage du  $\lambda_{\text{Abs}}$  ainsi que l'élargissement du pic d'absorbance sont dus à une augmentation des interactions intermoléculaires lorsque le composé est sous forme de film, ce qui engendre une stabilisation.<sup>100</sup> La seule exception est le **23**, dont le  $\lambda_{\text{Abs}}$  s'est légèrement déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes. Ceci suggère qu'il n'y a pas une grande différence de stabilité entre l'état de ce composé en solution et sous forme de film. Ceci pourrait être dû à la présence d'interactions intermoléculaires déjà plutôt fortes en solution, provenant du fait que la structure comprend un terthiophène non-substitué en positions C3 et C4 pouvant fournir des interactions- $\pi$  sans encombrement par des chaînes alkyles. Il est également possible que le motif de terthiophène soit assez long pour minimiser l'encombrement stérique également présent dû aux thiophènes terminaux qui possèdent des groupements esters. Cela ne serait pas le cas du **21** ou du **25**, qui ne possèdent pas de chaînes alkyles sur leurs motifs centraux, mais sont stabilisés de façon significative lorsque sous forme de film.



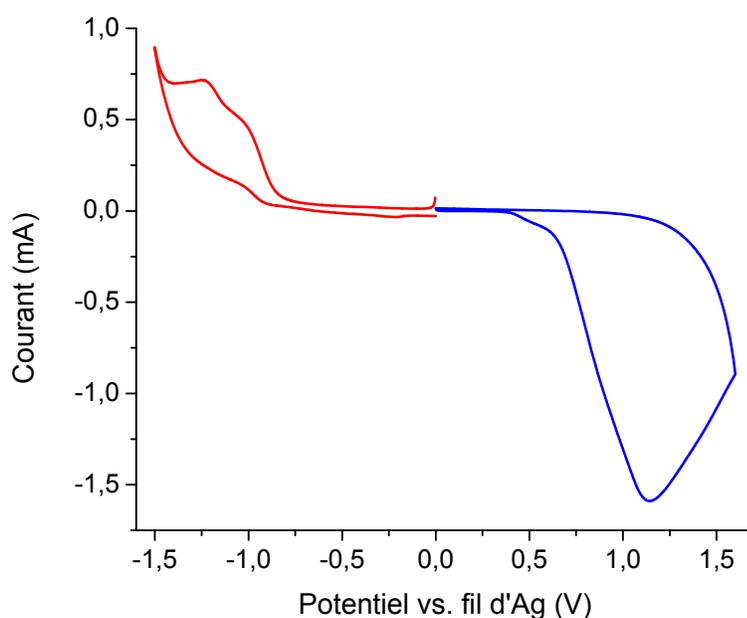
**Figure 47.** Spectres d'absorbance de **21** sous forme de film (—) et après chauffage du film à 200° C (---). Encadré : photos du film avant et après chauffage.

Revenant à la présence de différentes couleurs lors du dépôt de **20** par gouttes à partir d'une solution dans le chloroforme, il a été estimé que si cela n'était pas dû à un dégradé de concentration, il y avait peut-être un réarrangement des molécules sur la surface de verre. Afin de favoriser ce type de réarrangement envers **18**, et **21** à **25**, leurs films ont été chauffés sur une plaque chauffante numérique à température réglable, à l'air ambiant. La rampe de température commença à 90° C et monta par tranches de 10° jusqu'à 200° C. Ceci devait fournir assez d'énergie aux molécules pour permettre leur réarrangement et un changement de couleur. Suite à l'expérience, un léger changement de couleur était visible. Par contre, une fois examinés par spectrométrie UV-visible, il y avait la présence d'un élargissement plus grand encore des pics d'absorbance, ainsi qu'une diminution de l'intensité (Figure 47). De plus, lorsqu'il y avait un déplacement significatif du  $\lambda_{Abs}$ , celui-ci se déplaçait de façon hypsochrome, suggérant une déstabilisation et même la décomposition des films (Tableau V).



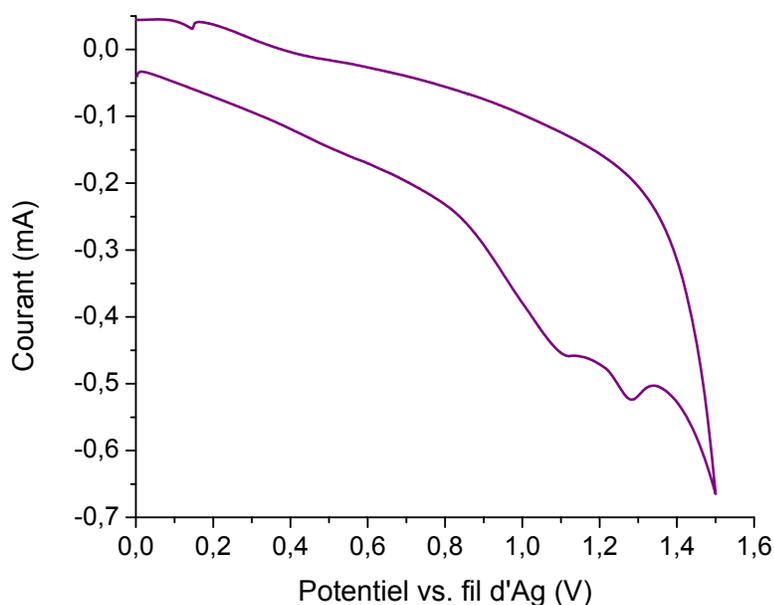
**Figure 48.** Spectres d'absorbance de **23** sur plaque ITO à l'état initial (—) et suite à la réduction de l'état oxydé (---). Encadré : photos du film de **23** à l'état initial (gauche), après l'oxydation (centre) et après la réduction de l'état oxydé (droite).

La prochaine étape a alors été de procéder au dépôt des composés sur des plaques de verre recouvertes d'une fine couche conductrice d'ITO afin de procéder aux essais de spectroélectrochimie sur surface. Encore une fois, les premiers essais ont été effectués avec le **20** et le **23**. Les essais d'électrochromisme se sont déroulés à l'aide d'un montage à trois électrodes avec la plaque d'ITO comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et un fil d'argent comme pseudo-électrode de référence. L'électrolyte de support était une solution aqueuse de NaCl 0,3 M avec un mélange d'eau déionisée/acétonitrile 4 : 1. L'utilisation de l'eau avait pour but de limiter la solubilisation du film dans la solution électrolytique. De plus, puisque la solution était majoritairement aqueuse, un sel inorganique devait être utilisé. La présence d'acétonitrile devait faciliter la migration des ions à travers le film. Cette recette précise s'est révélée convenable pour analyser le type de molécule considéré dans la présente étude.<sup>101</sup> Une plus grande proportion d'acétonitrile pouvait améliorer l'électrochromisme des composés, mais à un plus grand risque de solubiliser le film.



**Figure 49.** Voltampérogramme cyclique de **23** sous forme de film lors de l'oxydation (—) et de la réduction (—).

Étant donné la solubilité limitée de **23** dans la majorité des solvants organiques, c'est ce composé qui servit de cobaye pour le premier essai. Cette tentative se solda par un changement de couleur irréversible du film lors de l'oxydation, ainsi qu'une décoloration lors de l'application d'un potentiel négatif pour neutraliser le film (Figure 48). Ceci n'était pas entièrement surprenant puisque les résultats d'électrochromisme en solution dictaient également un changement de couleur irréversible, avec un déplacement hypsochrome du  $\lambda_{Abs}$  lors de sa décomposition.

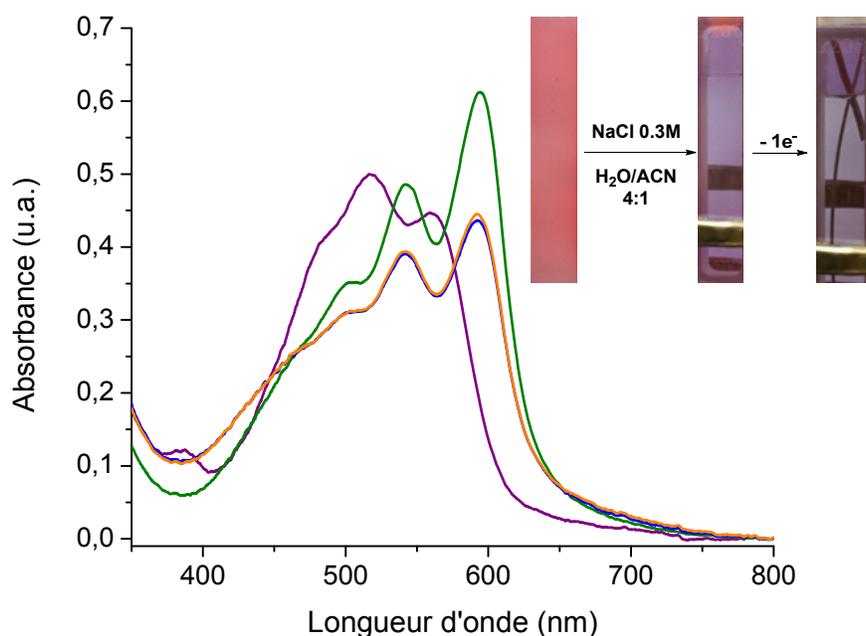


**Figure 50.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **20** sous forme de film.

L'analyse d'électrochromisme de **23** sur plaque ITO a quand même produit un signal mesurable en voltampérométrie cyclique (Figure 49). En accord avec le changement de couleur mesuré par spectrométrie UV-visible, un pic d'oxydation a pu être enregistré lors du balayage vers des potentiels positifs, sans présence de pic lors du retour à 0 V. Ce résultat confirme l'irréversibilité du phénomène d'oxydation et du changement de couleur correspondant. Lors de la réduction du film, deux pics de réduction ont pu être enregistrés. Par contre, aucun ne correspondait à un couple réversible, et ils n'étaient pas accompagnés d'un changement de couleur. Il est à noter que la valeur du potentiel d'oxydation dans ce cas-ci est

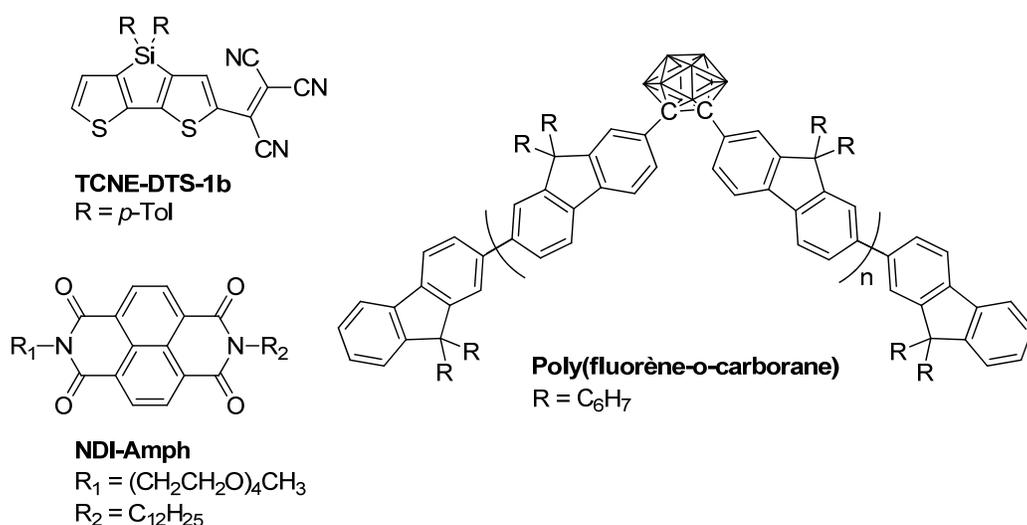
très approximative étant donné l'usage d'une pseudo-électrode de référence, et l'absence d'un standard interne.

L'analyse électrochimique de **23** sous forme de film s'est révélée prometteuse du point de vue de l'absence de solubilisation du composé dans la solution électrolytique. L'expérience fût alors répétée sur un composé possédant un couple d'oxydation très réversible (Figure 34), le composé **20**. Son oxydation révéla la présence de deux pics irréversibles (Figure 50) accompagnés d'un léger changement de couleur. Cette fois-ci, le changement de couleur avait une particularité très marquante. Avant même d'avoir appliqué un potentiel, le film avait changé de rose à mauve dès son contact avec la solution électrolytique. Par la suite, lors de l'oxydation, le film a pâli et n'est pas revenu à son intensité initiale lors de la réduction de l'état oxydé (Figure 51).



**Figure 51.** Spectres d'absorbance du film de **20** déposé sur une plaque ITO (—), une fois trempée dans la solution électrolytique (—), après l'oxydation (—) et après la réduction de l'état oxydé (—). Encadré : photos du film lors des changements de couleur respectifs.

Il a alors été nécessaire d'essayer de déterminer ce qui causait ce changement de couleur spontané lors du trempage du film de **20**. Afin d'éliminer la possibilité que ce soit une protonation de **20** due à une impureté dans le sel, un essai fût effectué en trempant le film dans une solution uniquement composée d'eau déionisée/ACN 4 : 1. Le même changement de rose à mauve fût observé. Il n'y avait aucun changement de couleur lorsque le film rose était trempé dans l'eau déionisée seule, et lorsque le film rose était trempé dans de l'acétonitrile, il se solubilisait en produisant une solution du même rose. Il semblerait que la présence d'un peu de solvant organique dans lequel **20** serait normalement soluble, comme l'acétonitrile, était ce qui causait le changement de couleur du film. Il se pourrait que la quantité d'acétonitrile présente lors des analyses électrochimiques soit suffisante pour permettre aux molécules à la surface du film de se réarranger, et ainsi moduler la couleur. Ce serait alors une forme de vapochromisme, où il y a un changement de couleur (d'absorbance) ou de luminescence du composé à l'état solide, causé par la présence de vapeurs de solvant.<sup>102,103</sup> Cela semble encore plus être le cas en considérant que le film commençait son changement de couleur parfois même juste avant d'entrer en contact avec la solution. Il n'y avait également aucun changement de couleur du film lors du trempage dans l'eau déionisée seule. Une fois que le film mauve était sec, la couleur persistait et ne revenait pas au rose, même après quelques jours. Par contre, si le film mauve était trempé dans du dichlorométhane, il se solubilisait et produisait une solution rose, identique à la solution de dépôt initiale.

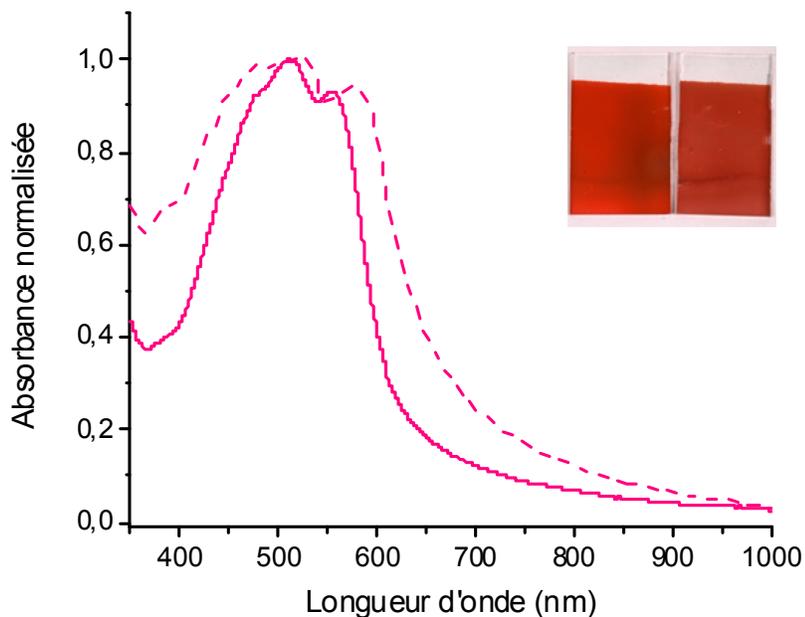


**Figure 52.** Exemples de molécules vapochromiques organiques.

Le vapo-chromisme est un phénomène qui est connu dans le domaine de l'organométallique.<sup>103</sup> Parfois, ceci est dû à l'insertion des molécules de solvant dans les trous du réseau cristallin, ce qui vient modifier la structure de ce dernier en créant de nouveaux polymorphes.<sup>103,104</sup> Une autre cause de changement de couleur est l'incorporation directe de molécules de solvant en tant que ligands liés à un centre métallique.<sup>103</sup> Par contre, seulement une poignée d'exemples de molécules vapo-chromiques organiques sont répertoriées dans la littérature, surtout dans le cas de petites molécules (Figure 52).<sup>102,105,106</sup> Le mécanisme de vapo-chromisme des petites molécules organiques est très différent de celui des structures organométalliques, vu l'absence de centres métalliques. dans leurs structures,. Souvent, il y a la présence ou non d'agrégation,<sup>106</sup> ou un changement dans le type d'agrégat.<sup>105</sup>

Après avoir observé que le **20** possédait des propriétés vapo-chromiques, un essai avec le **18** a été effectué. Afin de déterminer si la réponse visible de **20** en présence d'acétonitrile était due au motif général du squelette, ou si les chaînes alkyles y jouaient un rôle aussi. Lorsque la plaque de verre recouverte d'une couche de **18** fût trempée dans la solution d'eau/ACN 4 : 1, un léger changement de rouge à un peu plus rose était visible (Figure 53). Par contre, la différence était beaucoup moins marquante que dans le cas de **20**.

Des analyses de diffraction des rayons-X on été tentées sur les films déposés sur plaque de verre, car ceci peut donner une indication de la présence d'un changement de conformation des molécules, s'il y a une différence de signal entre chacun des films.<sup>102</sup> Les analyses de diffraction des rayons-X peuvent être effectuées même sur des échantillons de composés amorphes, par contre les signaux mesurés sont très faibles et élargis par rapport aux signaux attribuables à des échantillons de composés cristallins.<sup>107,108</sup> Dans le cas des essais sur **20**, les films étaient trop minces pour obtenir un signal intéressant par rapport au bruit de fond, donc aucune conclusion n'a pu être tirée en lien avec la conformation des molécules et leur vapo-chromisme. La structure de **20**, avec ses longues chaînes alkyles, empêche également la formation d'un réseau cristallin. Le signal de diffraction ne serait donc pas très clair et précis dû au caractère amorphe du film.



**Figure 53.** Spectre d'absorbance normalisée de **18** en film, avant (—) et après (---) trempage. Encadré : photos du film avant (gauche) et après (droite) trempage.

Suite à ces observations, il serait intéressant d'effectuer des essais de vapochromisme avec le **20** sur une gamme étendue de solvants différents pour vérifier si la réponse du composé sous forme de film est liée à la présence d'acétonitrile, ou s'il pourrait changer de couleur en présence d'autres solvants aussi. Si tel est le cas, le changement de couleur ne serait peut-être pas le même, ou bien ne serait pas aussi rapide et intense. Un autre point à vérifier serait d'effectuer les analyses de vapochromisme sur des molécules analogues au **20**, mais comportant des chaînes éthyles ou octyles, par exemple. Cela permettrait de déterminer si la longueur des chaînes alkyles peut moduler la réponse de la molécule aux vapeurs de solvant, en produisant un changement de couleur différent, par exemple, et possiblement de fournir des pistes afin d'obtenir une meilleure compréhension de ce qui cause ce type de comportement.

Les applications concrètes pourraient être dans la détection de contaminants environnementaux, par exemple, suite à un déversement de solvant dans un lac, rivière ou nappe phréatique. Le **20** sous forme de film possède l'avantage de ne pas être soluble à l'eau, et d'offrir un changement de couleur distinct. Ceci serait un moyen qualitatif de détecter la

présence de solvants miscibles avec l'eau, aussi simple d'utilisation qu'un papier pH. Suite à son utilisation, le film serait même potentiellement recyclable, puisque le vapo-chromisme est réversible, et le **20** retrouve sa couleur initiale une fois en solution. Il serait bien sûr nécessaire d'effectuer des analyses quantitatives pour déterminer la limite de détection de solvant par le film, ainsi que l'épaisseur du film requis afin de fournir une réponse claire.

## Chapitre 5. Conclusions

Cinq nouveaux composés électrochromes ont été synthétisés et caractérisés afin de déterminer quels seraient les effets de certaines modifications structurales sur leurs propriétés spectrométriques et électrochimiques. Chaque nouvelle molécule est une variation du motif de base comprenant une unité centrale liée de chaque côté à un thiophène diaminé par une liaison imine. Toutes les modifications ont eu lieu au cœur de la molécule, entre les deux liens azométhines. Les analyses ont permis de mieux comprendre les effets de l'élongation de la conjugaison du type de structure considéré, ainsi que les méthodes les plus efficaces pour le faire. Il a également été possible de déterminer les effets de la présence de chaînes alkyles sur les propriétés des nouvelles molécules électrochromes **20** à **25**, en comparant les données recueillies sur ces dernières entre elles, ainsi qu'avec les composés semblables **17**, **18** et **19**, précédemment développés par le groupe Skene.

La synthèse des nouvelles structures **20** à **25** a été possible en respectant les conditions souhaitées pour la majorité des réactions : en évitant d'utiliser des conditions très rigoureuses ou des réactifs très nocifs. Les réactions de couplage n'ont pas connu des rendements très élevés, ce qui est fort probablement attribuable à l'encombrement stérique engendré par les chaînes alkyles sur les positions C3 et C4 des précurseurs à **22** et **24**. Par contre, les réactions ont quand même été réussies, et de telles réactions de couplage n'ont jamais été décrites auparavant dans la littérature. La présence de ces chaînes, qui ont augmenté la solubilité de ces deux composés, a grandement facilité leur analyse en comparaison avec **21**, **23** et même **25** qui sont peu solubles.

L'absorbance maximale des nouveaux composés **20** à **25** s'étend sur plus de 80 nm, en allant de 431 à 513 nm. L'insertion d'un lien vinylique entre deux molécules de thiophène dans l'unité centrale de la molécule (**25**) s'est avéré un moyen beaucoup plus efficace d'allonger la longueur de conjugaison et de produire un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$  que l'ajout direct d'un thiophène supplémentaire (**24**). Effectivement, l'application de cette dernière stratégie ne modifie presque pas le  $\lambda_{\text{Abs}}$  des molécules, en plus de nuire à la réversibilité de l'électrochromisme lors de l'application d'une différence de potentiel en

solution. Ce résultat indique que la tendance de déplacement bathochrome lors de l'ajout de thiophènes supplémentaires observée précédemment dans une étude effectuée par le groupe Skene<sup>37</sup> ne s'applique pas de la même façon lorsque les modifications ont lieu au cœur de la molécule au lieu des extrémités.

Les analyses par voltampérométrie cyclique ont démontré la présence d'un premier pic d'oxydation avec une valeur de  $E_{ox}$  entre 0,8 et 0,9 V dans le cas de tous les nouveaux composés. Les structures possédant plus d'un thiophène dans leur unité centrale présentaient tous plus d'un phénomène d'oxydation, mais ils étaient également tous quasi- ou irréversibles. Seulement **18** et **20**, avec un seul thiophène dans le cœur de la molécule, ont démontré des processus d'oxydation réversibles. Ce modèle de structure limité à trois thiophènes avec une liaison azométhine entre chacun des hétérocycles semble être le seul moyen d'obtenir une bonne réversibilité électrochimique dans le cas des oligomères décrits dans la présente étude. D'autres exemples dans la littérature démontrent que l'incorporation d'hétérocycles différents tels le furane ou le pyrrole, dans des structures semblables nuit à la réversibilité de l'oxydation, tandis que leur présence dans des trimères inversés, avec le thiophène diaminé au centre, n'est pas nécessairement néfaste en cet égard.<sup>31,65</sup>

Aucun composé n'a révélé la présence de processus de réduction réversible. L'irréversibilité de ce phénomène a nui à la détermination expérimentale des valeurs des niveaux LUMO des molécules, ce qui a produit ensuite des valeurs de  $E_g^{EC}$  complètement en désaccord avec celles de  $E_g^{opt}$ . Cela a motivé l'addition de la valeur de  $E_g^{opt}$  aux niveaux HOMO déterminés par électrochimie afin d'obtenir des valeurs de niveaux LUMO plus fiables.

L'analyse des composés en utilisant la relation de Randles-Sevcik afin d'évaluer le nombre d'électrons échangés pour chacun de leurs phénomènes d'oxydation a révélé que tous les composés échangeaient un seul électron pendant chacun de leurs processus. Il n'y a que le **23** qui a démontré des processus à deux électrons en lien avec chacun de ses phénomènes d'oxydation. Cela, ainsi que son comportement très variable observé lors des autres analyses effectuées en voltampérométrie cyclique, témoigne de la réactivité de sa structure, possédant un motif terthiophène central sans substitution alkyle.

Le composé qui a démontré l'électrochromisme le plus réversible lors de l'application d'un potentiel positif est le **20**, fort probablement en lien avec la réversibilité de son phénomène d'oxydation. Il a changé de couleur de rose à bleu, avec une différence de  $\lambda_{\text{Abs}}$  de 290 nm. Par contre, le **22** a également démontré de l'électrochromisme avec une certaine réversibilité, produisant un changement de couleur de jaune à bleu pour un  $\Delta\lambda_{\text{Abs}}$  de 160 nm. Les trois structures avec de multiples thiophènes non-substitués, **21**, **23** et **25**, ainsi que le **24** ont seulement subi une décoloration quasi-réversible de leur absorbance initiale lors de leurs processus d'oxydoréduction.

Dans le cas de l'électrochromisme par oxydation chimique en présence de  $\text{FeCl}_3$ , toutes les structures développées lors de cette étude ont démontré des changements de couleur à haut contraste. Les composés sont passés de rose ou même jaune à bleu, tous de façon réversible lors de la réduction de l'espèce oxydée par l'ajout d'hydrazine. Cette réversibilité chimique est une preuve de la robustesse des liens azométhines car l'intensité et l'allure du spectre d'absorbance initial a été retrouvée chaque fois.

Les valeurs théoriques, quoique systématiquement plus élevées que les valeurs expérimentales, suivaient quand même la même tendance que ces dernières, de façon générale. Le meilleur rapprochement a eu lieu lors de la comparaison entre les données théoriques de largeur de la bande interdite des molécules et les valeurs de différence d'énergie absolue  $\Delta E$ . Cet accord, ainsi que l'accord convenable avec les valeurs de  $E_g^{\text{opt}}$  appuient la validité des tendances observées grâce aux calculs théoriques par la méthode de DFT employée.

Les informations les plus marquantes qui ont pu être retirées grâce aux calculs théoriques sont celles en lien avec la conformation des squelettes des dérivés de **22**. Tandis que toutes les autres structures simulées ont adopté des conformations planaires, permettant une meilleure délocalisation des électrons- $\pi$ , les représentations de **22-Et** et **22-Me** se sont toutes les deux démarquées par l'allure courbée de leurs squelettes. Cela, en combinaison avec la torsion surtout présente entre les thiophènes du centre, aide à confirmer que la cause du déplacement hypsochrome important du  $\lambda_{\text{Abs}}$  de **22** par rapport à **21** est l'interruption de la longueur effective de conjugaison entraînée par l'encombrement stérique des chaînes alkyles qui empêchent la molécule d'adopter une conformation planaire.

La présence de chaînes alkyles a donc été un moyen efficace de provoquer un déplacement hypsochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$  des composés **22** et **24** par rapport à leurs homologues non-substitués **21** et **23**, respectivement. Même si l'addition de chaînes alkyles cause habituellement un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{Abs}}$ , comme il a déjà été démontré par Roncali *et al.*,<sup>36</sup> le fait que les thiophènes substitués en positions C3 et C4 soient directement liés l'un à l'autre vient empêcher cet effet.

La découverte la plus surprenante a été le vapochromisme de **20** en présence d'acétonitrile, car ce phénomène n'a pas été observé jusqu'à présent dans le cas de petites molécules comportant des hétérocycles et des liaisons azométhines.<sup>38,54,65</sup> Le vapochromisme de **20** en présence d'acétonitrile a semblé nuire aux analyses par voltampérométrie cyclique à l'état solide car presque aucun électrochromisme n'a été observé. Il serait intéressant de savoir si l'utilisation d'un solvant différent dans le milieu électrolytique aurait empêché ce premier changement de couleur avant même l'application d'un potentiel. Des analyses plus approfondies permettraient de mieux comprendre la raison pour laquelle cette structure produit ce type de comportement. Il serait également intéressant d'explorer les applications potentielles utilisant un composé avec ce type de propriété, en profitant de son aise de synthèse et de purification, ainsi que le faible coût de sa production en comparaison avec d'autres composés vapochromes provenant du domaine organométallique.<sup>104,109</sup>

## Bibliographie

- (1) Gustafsson, J.; Liedberg, B.; Inganas, O. *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 145.
- (2) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *60*, 201.
- (3) Yamamoto, T.; Fukushima, N.; Nakajima, H.; Maruyama, T.; Yamaguchi, I. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5988.
- (4) Beaujuge, P. M.; Amb, C. M.; Reynolds, J. R. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1396.
- (5) Mortimer, R. J. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **2011**, *41*, 241.
- (6) Mortimer, R. J. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 2971.
- (7) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- (8) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays*, **2006**, *27*, 2.
- (9) Aydemir, K.; Tarkuc, S.; Durmus, A.; Gunbas, G. E.; Toppare, L. *Polymer*, **2008**, *49*, 2029.
- (10) Wu, H.-Y.; Wang, K.-L.; Jiang, J.-C.; Liaw, D.-J.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y.; Chen, C.-L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 3913.
- (11) Alhalasah, W.; Holze, R. *J. Solid State Electrochem.*, **2007**, *11*, 1605.
- (12) Bello, K. A.; Griffiths, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1639.
- (13) Reichardt, C. *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, *21*, 147.
- (14) Sicard, L.; Navarathne, D.; Skalski, T.; Skene, W. G. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 3549.
- (15) Schoemaker, S.; Willert-Porada, M. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 3053.
- (16) Widjaja, E. J.; Delporte, G.; Vandeveld, F.; Vanterwyngen, B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, *92*, 97.
- (17) Beni, G. *Solid State Ionics*, **1981**, *3-4*, 157.
- (18) Granqvist, C. G. *Pure Appl. Chem.*, **2008**, *80*, 2489.
- (19) Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2013**, *51*, 16.
- (20) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 268.
- (21) Beaujuge, P. M.; Ellinger, S.; Reynolds, J. R. *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 795.
- (22) Forrest, S. R. *Nature*, **2004**, *428*, 911.
- (23) Lampert, C. M. *Sol. Energy Mater.*, **1984**, *11*, 1.
- (24) Maradiya, H. R.; Patel, V. S. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2002**, *38*, 1324.
- (25) Beaujuge, P. M.; Vasilyeva, S. V.; Liu, D. Y.; Ellinger, S.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 255.
- (26) Thompson, B. C.; Kim, Y. G.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12714.
- (27) Bolduc, A.; Mallet, C.; Skene, W. G. *Sci. China Chem.*, **2012**, *56*, 3.
- (28) Solomons, G.; Fryhle, C. *Chimie organique*; John Wiley & Sons, Inc.: Québec, 2000.
- (29) Fitzner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Korner, C.; Ziehlke, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Urich, C.; Bauerle, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11064.
- (30) Lu, L. P.; Finlayson, C. E.; Kabra, D.; Albert-Seifried, S.; Song, M. H.; Havenith, R. W. A.; Tu, G.; Huck, W. T. S.; Friend, R. H. *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 967.

- (31) Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, *25*, 211.
- (32) Dufresne, S.; Perez Guarin, S. A.; Bolduc, A.; Bourque, A. N.; Skene, W. G. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, *8*, 796.
- (33) Haid, S.; Mishra, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 4435.
- (34) Barik, S.; Navarathne, D.; LeBorgne, M.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5508.
- (35) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 8882.
- (36) Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10774.
- (37) Guarin, S. A.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 2631.
- (38) Tshibaka, T.; Bishop, S.; Roche, I. U.; Dufresne, S.; Lubell, W. D.; Skene, W. G. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10879.
- (39) Bourgeaux, M.; Vomscheid, S.; Skene, W. G. *Synth. Commun.*, **2007**, *37*, 3551.
- (40) Frere, P.; Raimundo, J. M.; Blanchard, P.; Delaunay, J.; Richomme, P.; Sauvajol, J. L.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7254.
- (41) Zhang, S.; Ye, L.; Wang, Q.; Li, Z.; Guo, X.; Huo, L.; Fan, H.; Hou, J. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9550.
- (42) Atkins, P.; Paula, J. d. *Physical Chemistry*; 8<sup>th</sup> ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2006.
- (43) Roncali, J. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173.
- (44) Guarin, S. A. P.; Dufresne, S.; Tsang, D.; Sylla, A.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 2801.
- (45) Bolduc, A.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 5053.
- (46) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; Third Edition ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006.
- (47) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2367.
- (48) Li, Y.; Cao, Y.; Gao, J.; Wang, D.; Yu, G.; Heeger, A. J. *Synth. Met.*, **1999**, *99*, 243.
- (49) Glowatzki, H.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Mak, A. M.; Sullivan, M. B.; Chen, W.; Wee, A. T. S.; Dodabalapur, A. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 11530.
- (50) Su, Y.-W.; Lan, S.-C.; Wei, K.-H. *Mater. Today*, **2012**, *15*, 554.
- (51) Barik, S.; Bishop, S.; Skene, W. G. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, *129*, 529.
- (52) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702.
- (53) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; 3 ed.; Pearson Education (US): Upper Saddle River/US, 2007.
- (54) Bolduc, A.; Rivier, L.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *132*, 722.
- (55) Sathyanarayana, D. N. *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*; Universities Press (India) Limited: Hyderabad, India, 2001.
- (56) Bolduc, A.; Al Ouahabi, A.; Mallet, C.; Skene, W. G. *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 9258.
- (57) Hehre, W. J. *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*; Wavefunction Inc.: USA, 2003.
- (58) McCormick, T. M.; Bridges, C. R.; Carrera, E. I.; DiCarmine, P. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Kozycz, L. M.; Seferos, D. S. *Macromolecules*, **2013**, *46*, 3879.

- (59) Tsierkezos, N. G. *J. Solution Chem.*, **2007**, *36*, 289.
- (60) Starčević, K.; Boykin, D. W.; Karminski-Zamola, G. *Heteroat. Chem.*, **2003**, *14*, 218.
- (61) Piron, F.; Leriche, P.; Grosu, I.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 10260.
- (62) Nakayama, J.; Fujimori, T. *Sulfur Lett.*, **1990**, *11*, 29.
- (63) Bader, M. M.; Pham, P.-T. T.; Elandaloussi, E. H. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 5027.
- (64) Bourque, A. N.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 19677.
- (65) Dufresne, S.; Bolduc, A.; Skene, W. G. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 4861.
- (66) Schnürch, M.; Holzweber, M.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Green Chem.*, **2007**, *9*, 139.
- (67) Davies, D. T. *Chimie des hétérocycles aromatiques*; DeBoeck Université: Paris, 1997.
- (68) Gronowitz, S.; Hörnfeldt, A.-B. *Thiophenes*; Elsevier Ltd.: Oxford, UK, 2004.
- (69) Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1132.
- (70) Wang, Z. In *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*; John Wiley & Sons, Inc.: 2010.
- (71) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1417.
- (72) Banishoeib, F.; Henckens, A.; Fourier, S.; Vanhooyland, G.; Breselge, M.; Manca, J.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Nguyen, L. H.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 3978.
- (73) Ishii, G.; Harigae, R.; Moriyama, K.; Togo, H. *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 1462.
- (74) Nájera, C.; Sansano, J. M.; Yus, M. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 9255.
- (75) Hassan, J.; Gozzi, C.; Lemaire, M. *C. R. Acad. Sci.*, **2000**, *3*, 517.
- (76) Bamfield, P.; Quan, P. M. *Synthesis*, **1978**, *1978*, 537.
- (77) Yin, L.; Liebscher, J. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 133.
- (78) Paquette, L. A. *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*; W. A. Benjamin, Inc.: New York, 1968.
- (79) Lee, W.-H.; Kong, H.; Oh, S.-Y.; Shim, H.-K.; Kang, I.-N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 111.
- (80) Chen, R.; Yang, X.; Tian, H.; Wang, X.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4007.
- (81) McMurry, J. E. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1513.
- (82) Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4704.
- (83) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
- (84) Amatore, C.; Carre, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics*, **1995**, *14*, 1818.
- (85) Li, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4856.
- (86) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5094.
- (87) Ackermann, L. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4866.
- (88) Fujinami, Y.; Kuwabara, J.; Lu, W.; Hayashi, H.; Kanbara, T. *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 67.
- (89) Lafrance, M.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16496.
- (90) El Akkaoui, A.; Berteina-Raboin, S.; Mouaddib, A.; Guillaumet, G. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, *2010*, 862.
- (91) Ozawa, F.; Takita, R.; Fujita, D. *Synlett*, **2011**, *2011*, 959.
- (92) Handy, S. T.; Mayi, D. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8108.
- (93) Tkachov, R.; Senkovskyy, V.; Komber, H.; Kiriya, A. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 2006.
- (94) Araki, K.; Endo, H.; Masuda, G.; Ogawa, T. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3331.

- (95) Krömer, J.; Bäuerle, P. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 3785.
- (96) Becker, R. S.; Seixas de Melo, J.; Maçanita, A. L.; Elisei, F. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 18683.
- (97) Işık, D.; Santato, C.; Barik, S.; Skene, W. G. *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 3022.
- (98) Varineau, P. T.; Buttry, D. A. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 1292.
- (99) Andrieux, C. P.; Savéant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 377.
- (100) Shi, P.; Amb, C. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 6512.
- (101) Navarathne, D.; Skene, W. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 12646.
- (102) Ohshita, J.; Lee, K. H.; Hashimoto, M.; Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Kunai, A. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 1891.
- (103) Wenger, O. S. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3686.
- (104) Katz, M. J.; Ramnial, T.; Yu, H. Z.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10662.
- (105) Kumar, M.; George, S. J. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11102.
- (106) Peterson, J. J.; Davis, A. R.; Werre, M.; Coughlin, E. B.; Carter, K. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 1796.
- (107) Fewster, P. F. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1339.
- (108) Fultz, B.; Howe, J. 2013, p 1.
- (109) Ni, J.; Wang, Y. G.; Wang, J. Y.; Zhao, Y. Q.; Pan, Y. Z.; Wang, H. H.; Zhang, X.; Zhang, J. J.; Chen, Z. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13092.

# Annexe

## Liste des figures en annexe

<b>Figure A 1.</b> Charte complète des composés.....	xxiv
<b>Figure A 2.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>2</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxv
<b>Figure A 3.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>2</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxvi
<b>Figure A 4.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>8</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxvii
<b>Figure A 5.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>8</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxviii
<b>Figure A 6.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>9</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxix
<b>Figure A 7.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>9</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxx
<b>Figure A 8.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>10</b> dans l'acétone deutéré. ....	xxxi
<b>Figure A 9.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>10</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxxii
<b>Figure A 10.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>13</b> dans l'acétone deutéré. ....	xxxiii
<b>Figure A 11.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>13</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxxiv
<b>Figure A 12.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>15</b> dans l'acétone deutéré. ....	xxxv
<b>Figure A 13.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>15</b> dans l'acétone deutéré. ....	xxxvi
<b>Figure A 14.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>20</b> dans l'acétone deutéré. ....	xxxvii
<b>Figure A 15.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>20</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xxxviii
<b>Figure A 16.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>21</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xxxix
<b>Figure A 17.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>21</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xl
<b>Figure A 18.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>22</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xli
<b>Figure A 19.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>22</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xlii
<b>Figure A 20.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>23</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xliii
<b>Figure A 21.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>23</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xliv
<b>Figure A 22.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>24</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xlv
<b>Figure A 23.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>24</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xlvi
<b>Figure A 24.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>25</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xlvii
<b>Figure A 25.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ de <b>25</b> dans le diméthylsulfoxyde deutéré. ....	xlviii
<b>Figure A 26.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ de <b>35</b> dans le chloroforme deutéré. ....	xlix

<b>Figure A 27.</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H de <b>38</b> dans l'acétone deutéré. ....	l
<b>Figure A 28.</b> Spectre RMN <sup>13</sup> C de <b>38</b> dans l'acétone deutéré. ....	li
<b>Figure A 29.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>20</b> . ....	lii
<b>Figure A 30.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>20</b> . ....	lii
<b>Figure A 31.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>21</b> . ....	liii
<b>Figure A 32.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>21</b> . ....	liii
<b>Figure A 33.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>22</b> . ....	liv
<b>Figure A 34.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>22</b> . ....	liv
<b>Figure A 35.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>23</b> . ....	lv
<b>Figure A 36.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>23</b> . ....	lv
<b>Figure A 37.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>24</b> . ....	lvi
<b>Figure A 38.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>24</b> . ....	lvi
<b>Figure A 39.</b> Voltampérogramme cyclique de la réduction de <b>25</b> . ....	lvii
<b>Figure A 40.</b> Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de <b>25</b> . ....	lvii
<b>Figure A 41.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>20</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage. ....	lviii
<b>Figure A 42.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>20</b> (●) en comparaison avec le ferrocène (■). ....	lviii
<b>Figure A 43.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>21</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage . ....	lix
<b>Figure A 44.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>21</b> (●) en comparaison avec le ferrocène (■). ....	lix
<b>Figure A 45.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>22</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage . ....	lx
<b>Figure A 46.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>22</b> (0,81 V (●), 1,04 V (▲), 1,22 V (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■). ....	lx
<b>Figure A 47.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>23</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage . ....	lxi
<b>Figure A 48.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>23</b> (0,78 V (●), 0,86 V (▲), 1,0 V (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■). ....	lxi

<b>Figure A 49.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>24</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage .....	lxii
<b>Figure A 50.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>24</b> (0,87 V (●), 1,07 V (▲), 1,17 V (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■). .....	lxii
<b>Figure A 51.</b> Voltampérogramme cyclique de <b>25</b> et du ferrocène à différentes vitesses de balayage .....	lxiii
<b>Figure A 52.</b> L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de <b>25</b> (0,80 V ●, 1,24 V ▲) en comparaison avec le ferrocène (■). .....	lxiii
<b>Figure A 53.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>20</b> .....	lxiv
<b>Figure A 54.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>20</b> .....	lxiv
<b>Figure A 55.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>21</b> .....	lxv
<b>Figure A 56.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>21</b> . .....	lxv
<b>Figure A 57.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>22</b> .....	lxvi
<b>Figure A 58.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>22</b> .....	lxvi
<b>Figure A 59.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>23</b> .....	lxvii
<b>Figure A 60.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>23</b> .....	lxvii
<b>Figure A 61.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>24</b> .....	lxviii
<b>Figure A 62.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>24</b> .....	lxviii
<b>Figure A 63.</b> Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de <b>25</b> .....	lxix
<b>Figure A 64.</b> Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de <b>25</b> .....	lxix
<b>Figure A 65.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>20</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxx
<b>Figure A 66.</b> Absorbance de <b>20</b> mesurée à 721 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> . .....	lxx
<b>Figure A 67.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>21</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxxi
<b>Figure A 68.</b> Absorbance de <b>21</b> mesurée à 710 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> . .....	lxxi
<b>Figure A 69.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>22</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxxii

<b>Figure A 70.</b> Absorbance de <b>22</b> mesurée à 604 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> .....	lxxii
<b>Figure A 71.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>23</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxxiii
<b>Figure A 72.</b> Absorbance de <b>23</b> mesurée à 704 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> .....	lxxiii
<b>Figure A 73.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>24</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxxiv
<b>Figure A 74.</b> Absorbance de <b>24</b> mesurée à 601 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> .....	lxxiv
<b>Figure A 75.</b> Variation du spectre d'absorbance de <b>25</b> en fonction de la fraction molaire de FeCl <sub>3</sub> .....	lxxv
<b>Figure A 76.</b> Absorbance de <b>25</b> mesurée à 687 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl <sub>3</sub> .....	lxxv
<b>Figure A 77.</b> Spectres d'absorbance de <b>20</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....).....	lxxvi
<b>Figure A 78.</b> Spectres d'absorbance de <b>21</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....).....	lxxvi
<b>Figure A 79.</b> Spectres d'absorbance de <b>22</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....).....	lxxvii
<b>Figure A 80.</b> Spectres d'absorbance de <b>23</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....). Encadré : photos des solutions respectives. ....	lxxvii
<b>Figure A 81.</b> Spectres d'absorbance de <b>24</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....).....	lxxviii
<b>Figure A 82.</b> Spectres d'absorbance de <b>25</b> en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl <sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (....).....	lxxviii
<b>Figure A 83.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>20</b> .....	lxxix
<b>Figure A 84.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>21</b> .....	lxxix
<b>Figure A 85.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>22</b> .....	lxxx
<b>Figure A 86.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>23</b> .....	lxxx

<b>Figure A 87.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>24</b> .....	lxxxix
<b>Figure A 88.</b> Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de <b>25</b> .....	lxxxix
<b>Figure A 89.</b> Conformation calculée de <b>18</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite). .....	lxxxix
<b>Figure A 90.</b> Conformation calculée de <b>20</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite). .....	lxxxix
<b>Figure A 91.</b> Conformation calculée de <b>21</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite). .....	lxxxix
<b>Figure A 92.</b> Conformation calculée de <b>22-Et</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).....	lxxxix
<b>Figure A 93.</b> Conformation calculée de <b>22-Me</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).....	lxxxix
<b>Figure A 94.</b> Conformation calculée de <b>23</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite). .....	lxxxix
<b>Figure A 95.</b> Conformation calculée de <b>25</b> vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite). .....	lxxxix
<b>Figure A 96.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>18</b> en solution dans l'acétonitrile (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....). .....	lxxxix
<b>Figure A 97.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>21</b> en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).....	lxxxix
<b>Figure A 98.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>22</b> en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).....	xc
<b>Figure A 99.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>23</b> en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).....	xc
<b>Figure A 100.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>24</b> en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).....	xc
<b>Figure A 101.</b> Spectres d'absorbance normalisés de <b>25</b> en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).....	xc

## Charte

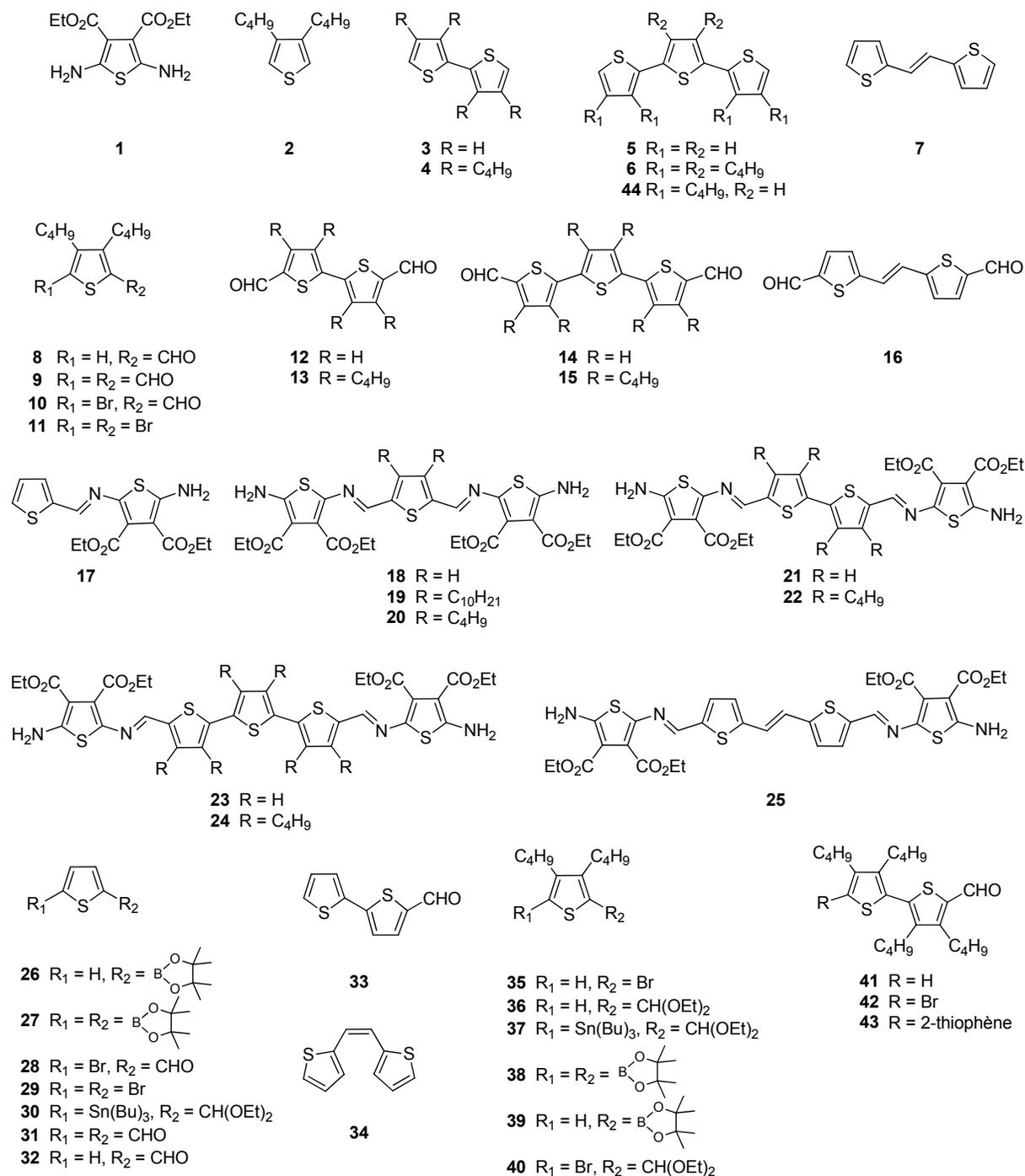


Figure A 1. Charte complète des composés.

# Spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

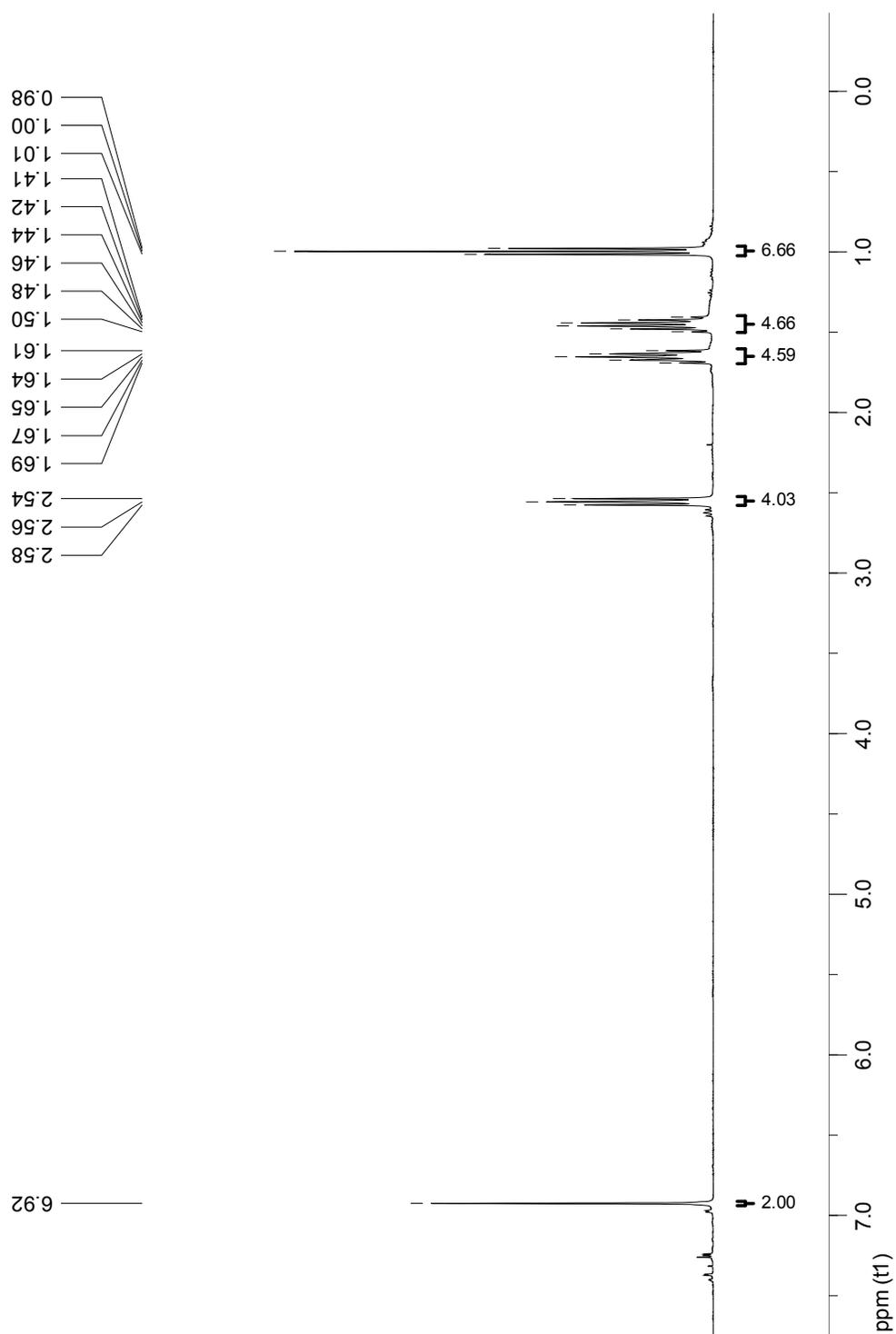
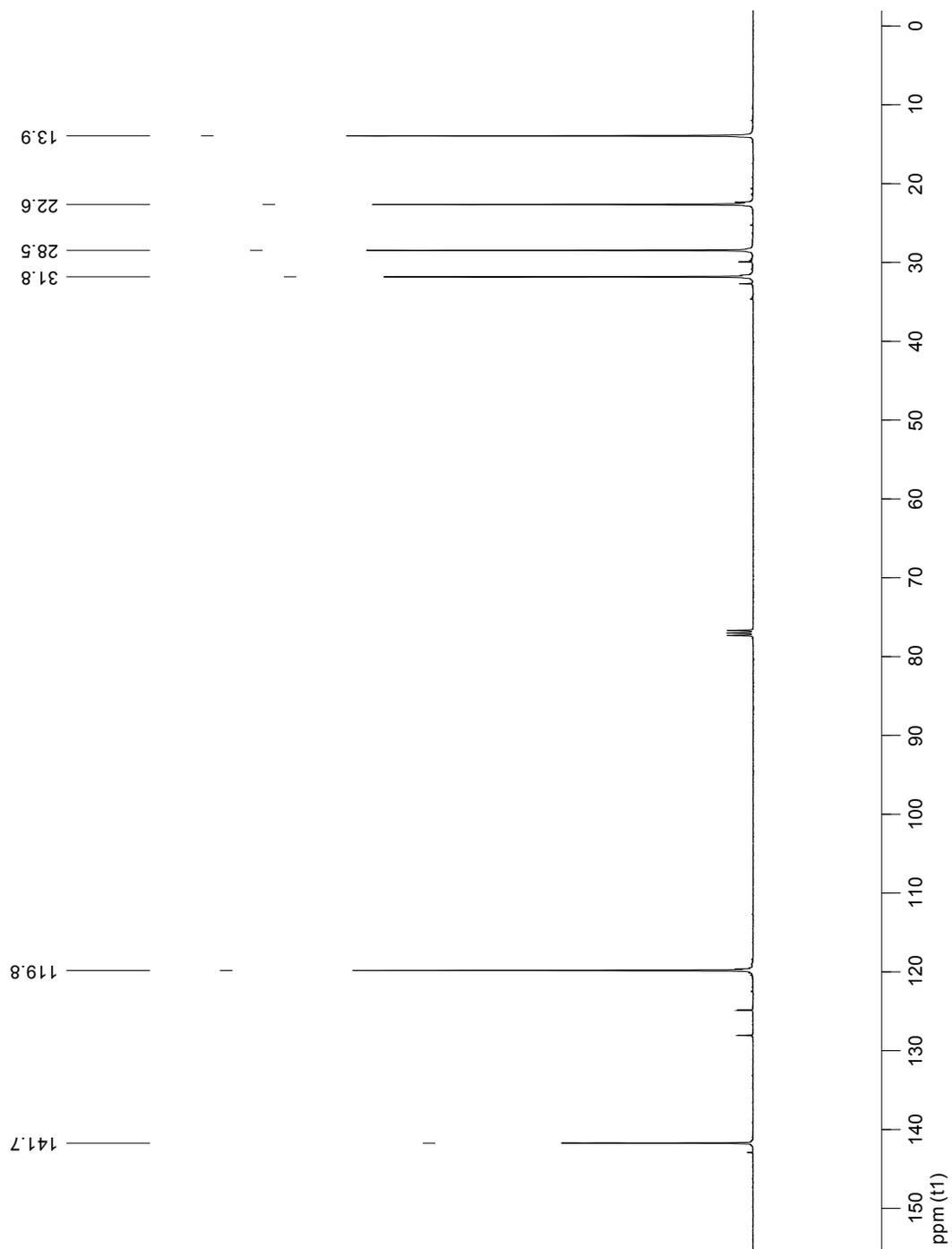


Figure A 2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **2** dans le chloroforme deutéré.



**Figure A 3.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **2** dans le chloroforme deutéré.

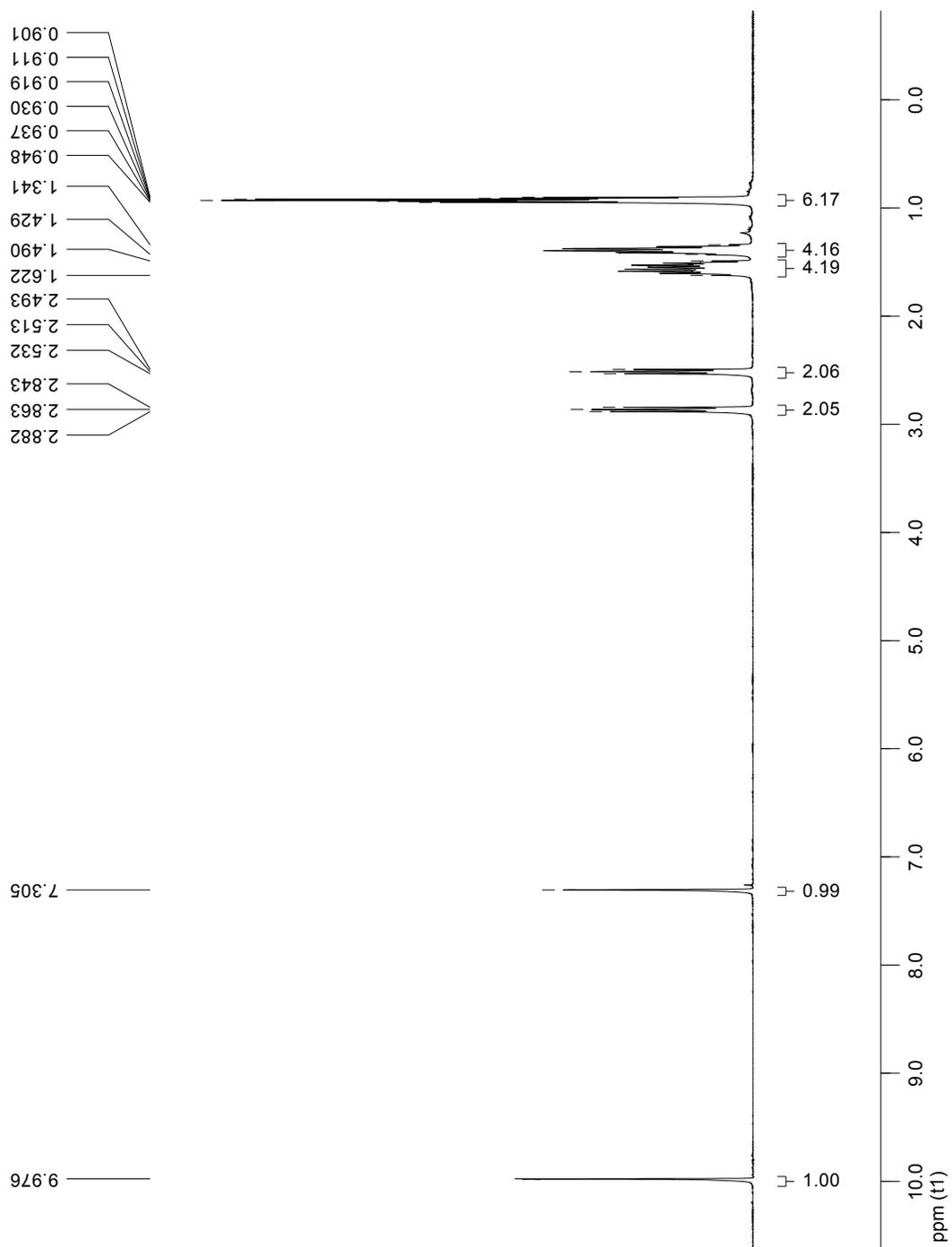
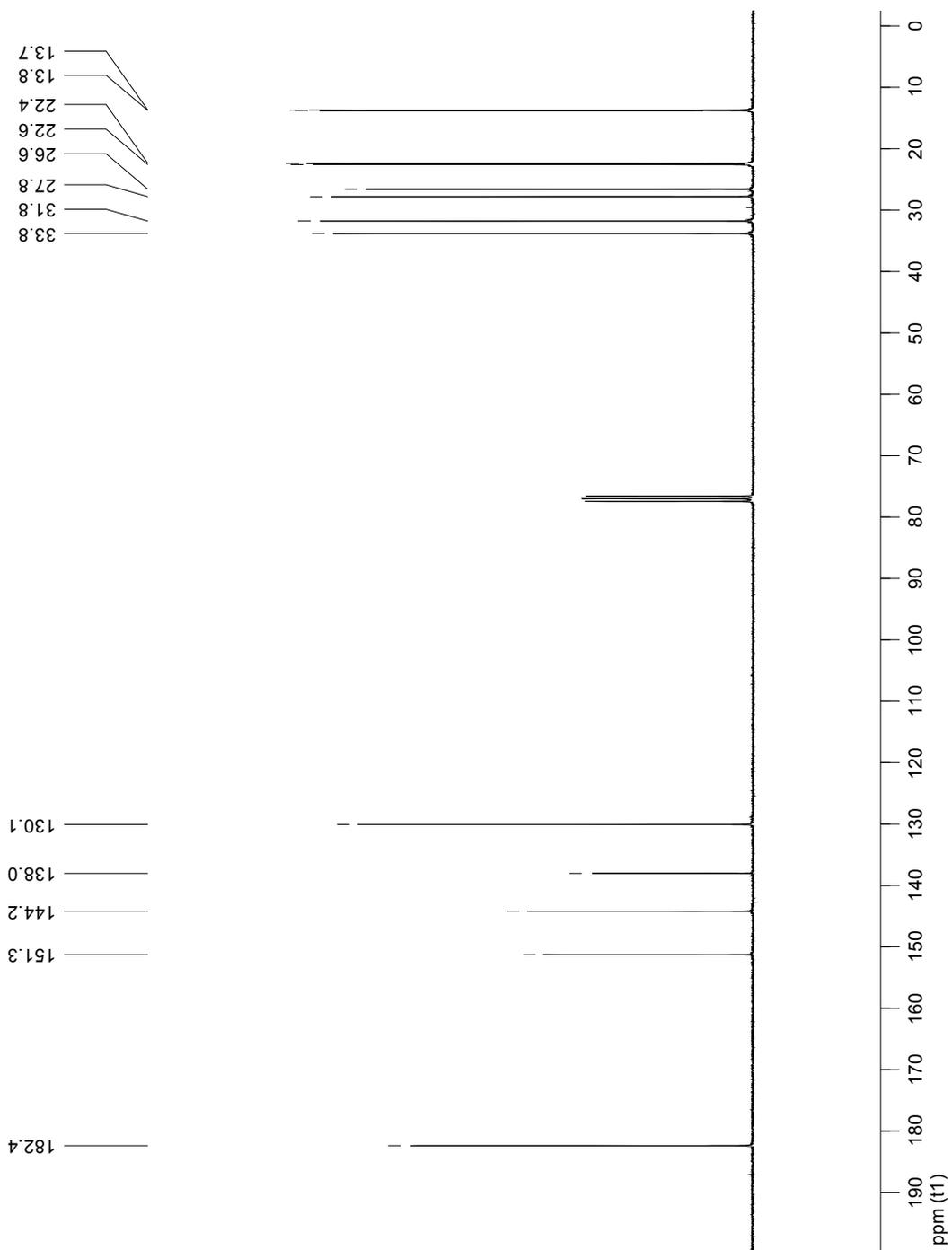


Figure A 4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **8** dans le chloroforme deutéré.



**Figure A 5.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **8** dans le chloroforme deutéré.

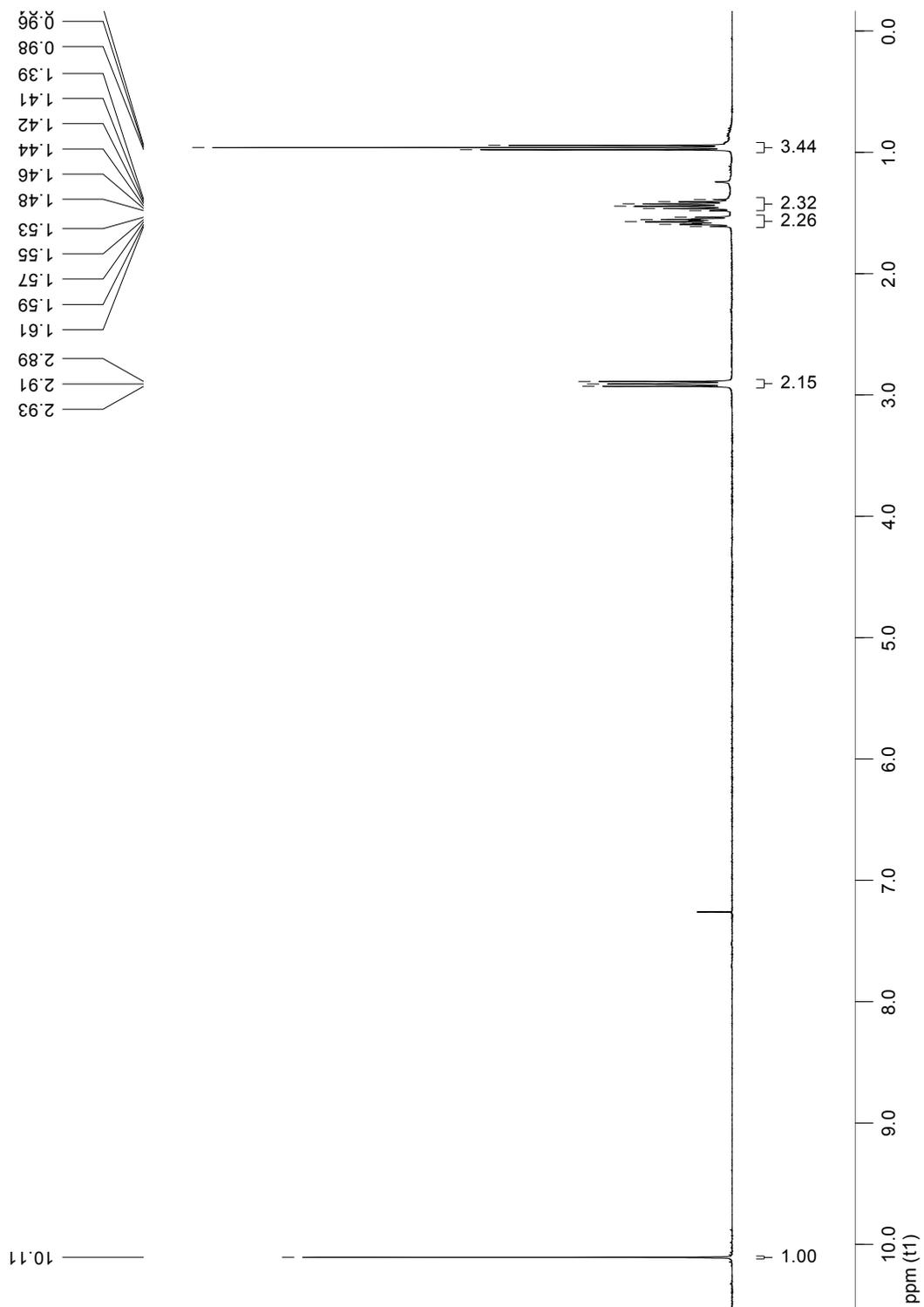
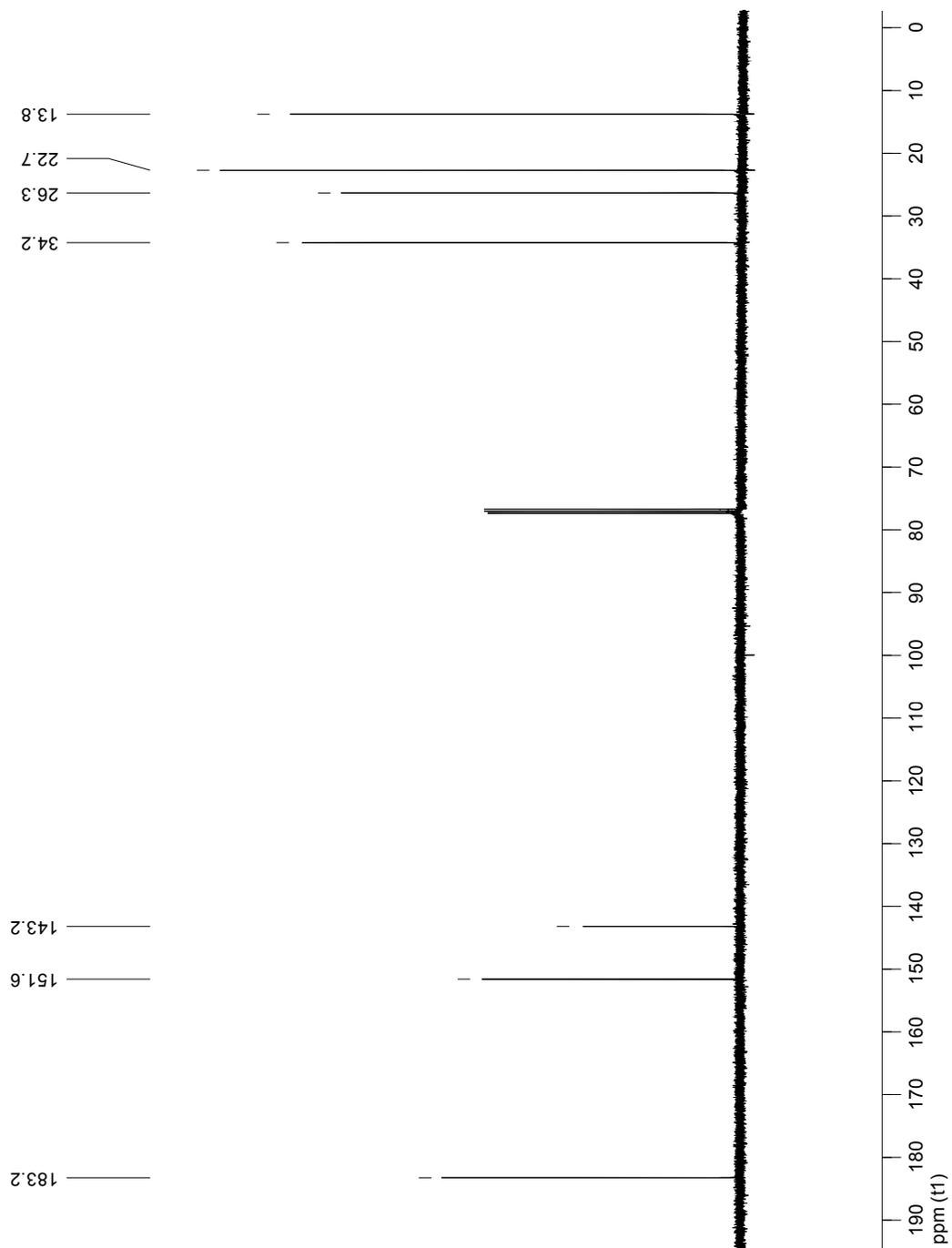
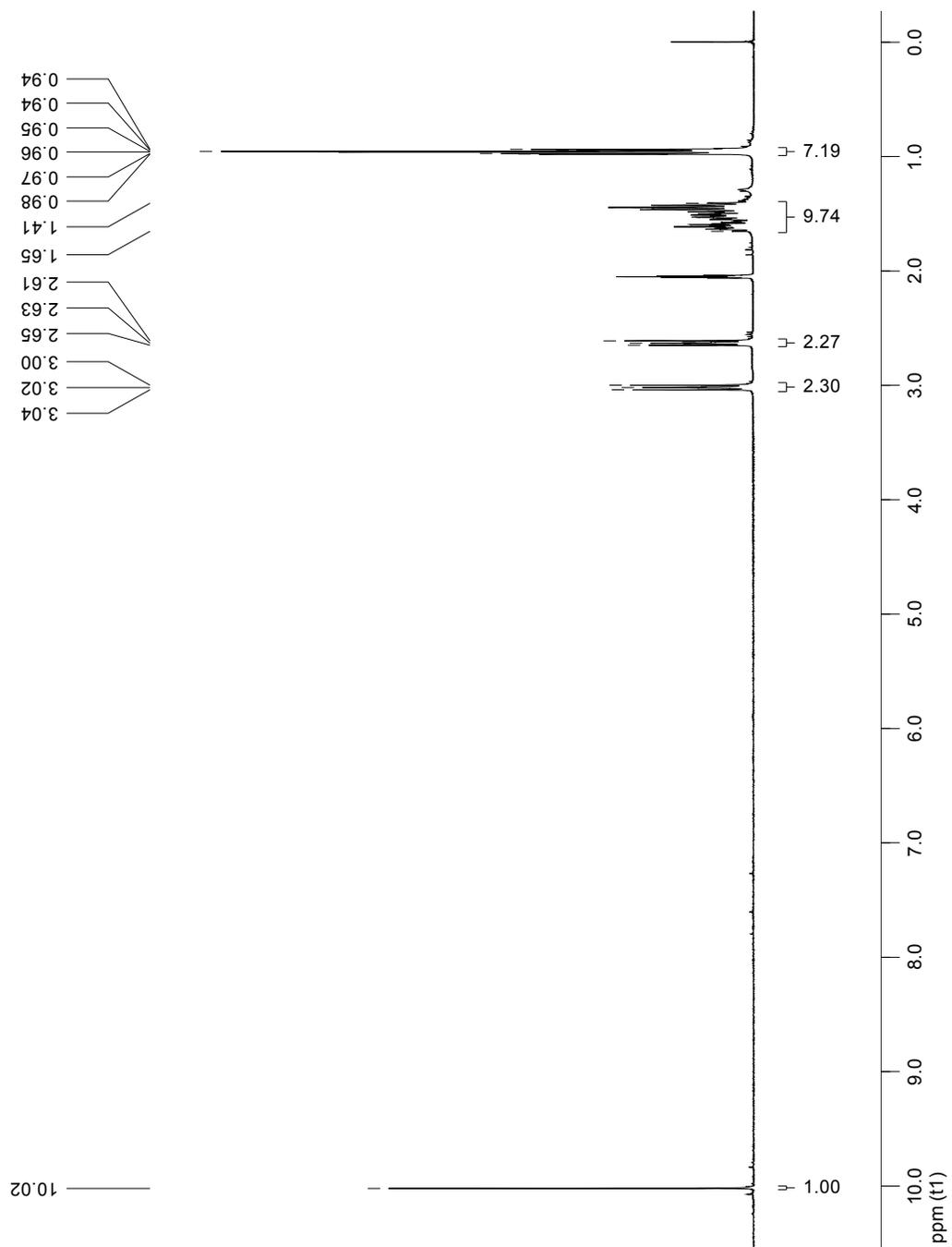


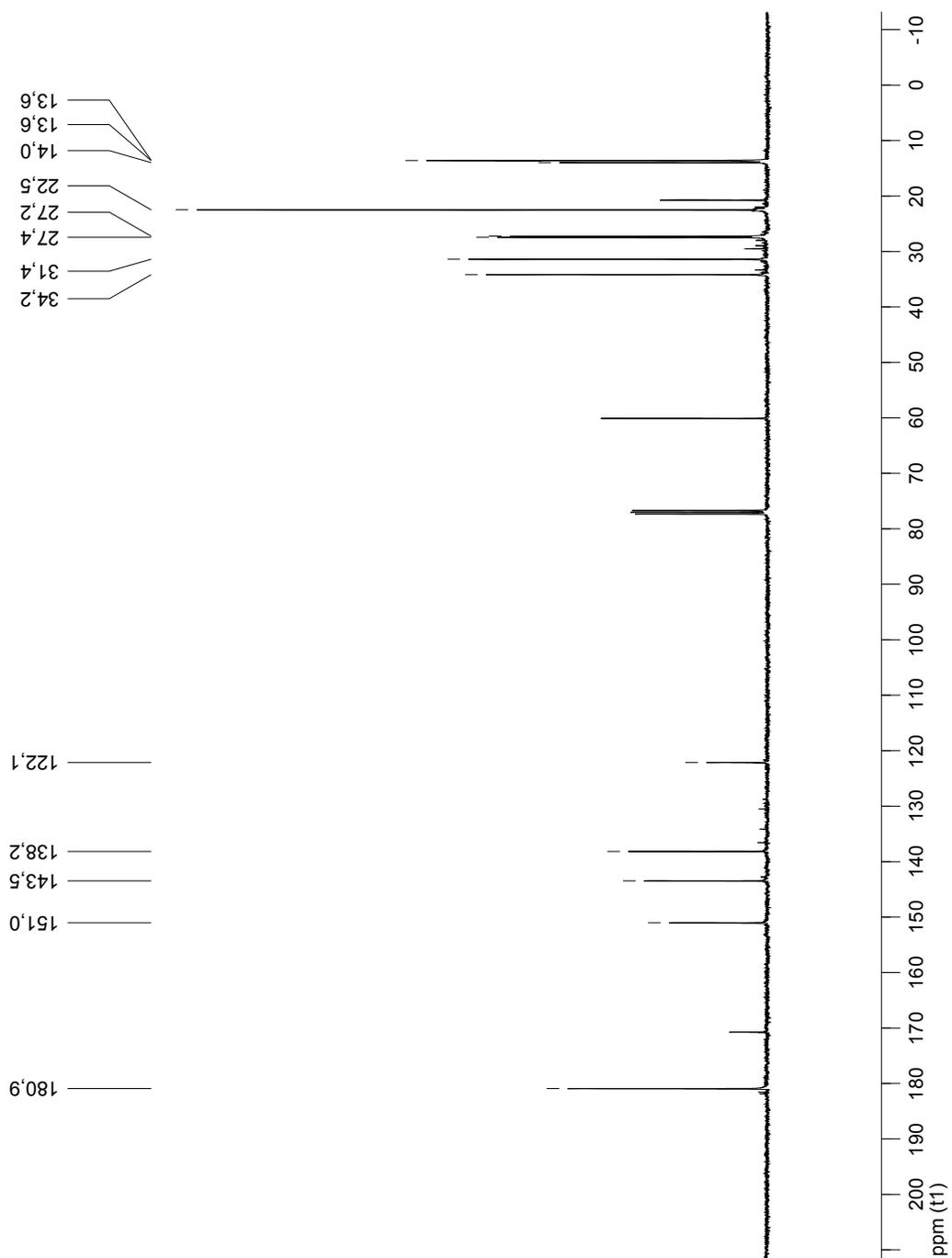
Figure A 6. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **9** dans le chloroforme deutéré.



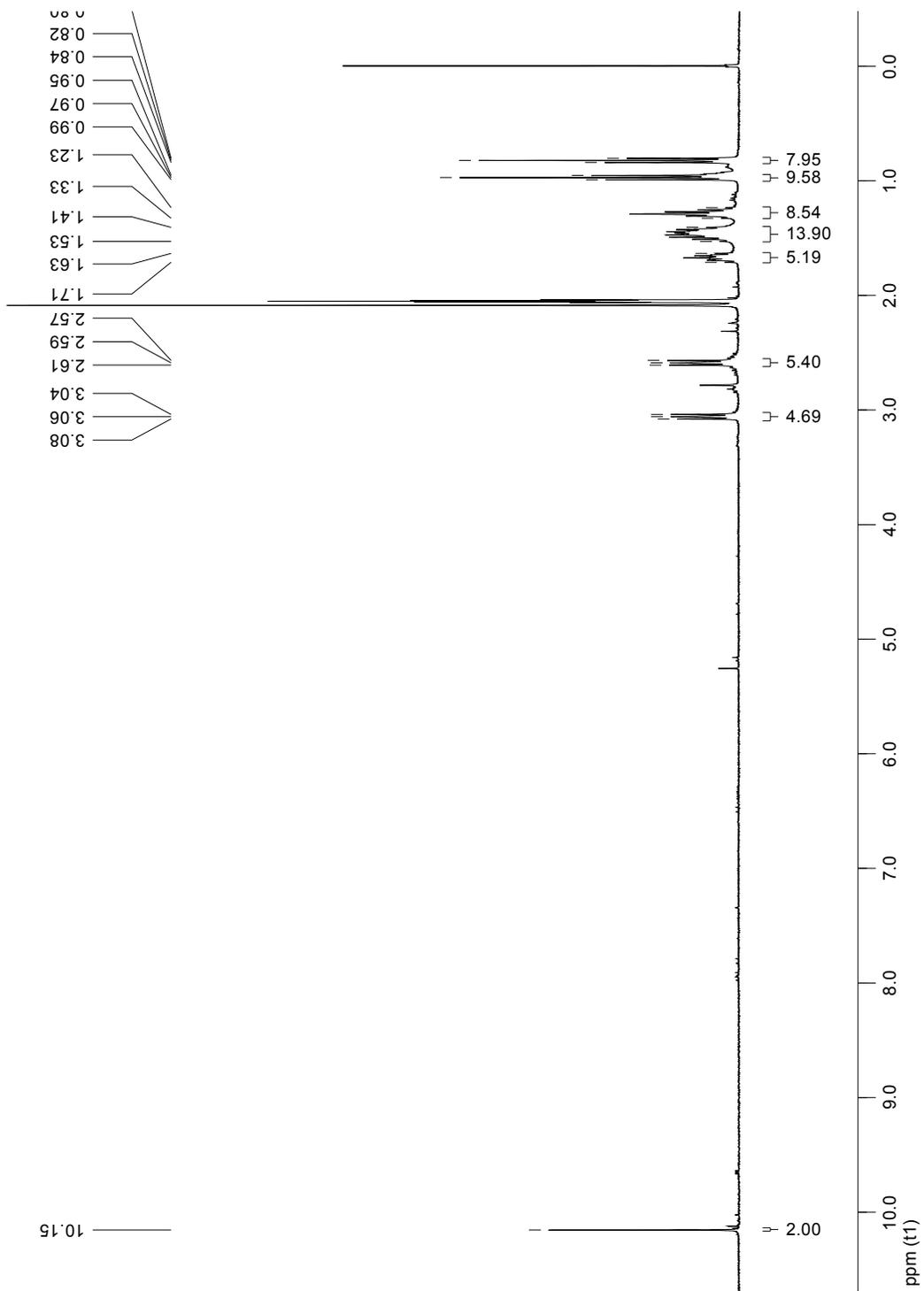
**Figure A 7.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **9** dans le chloroforme deutéré.



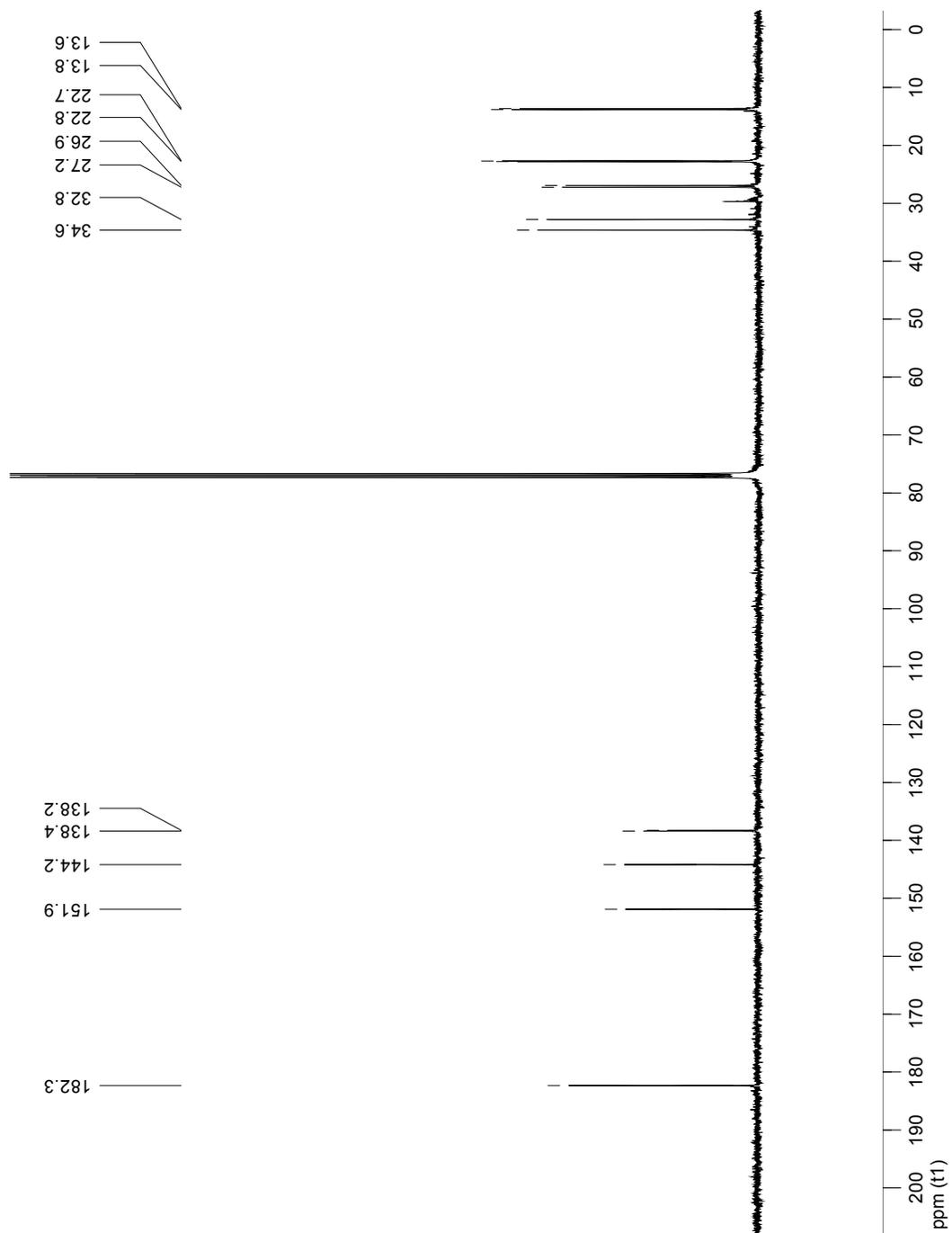
**Figure A 8.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **10** dans l'acétone deutéré.



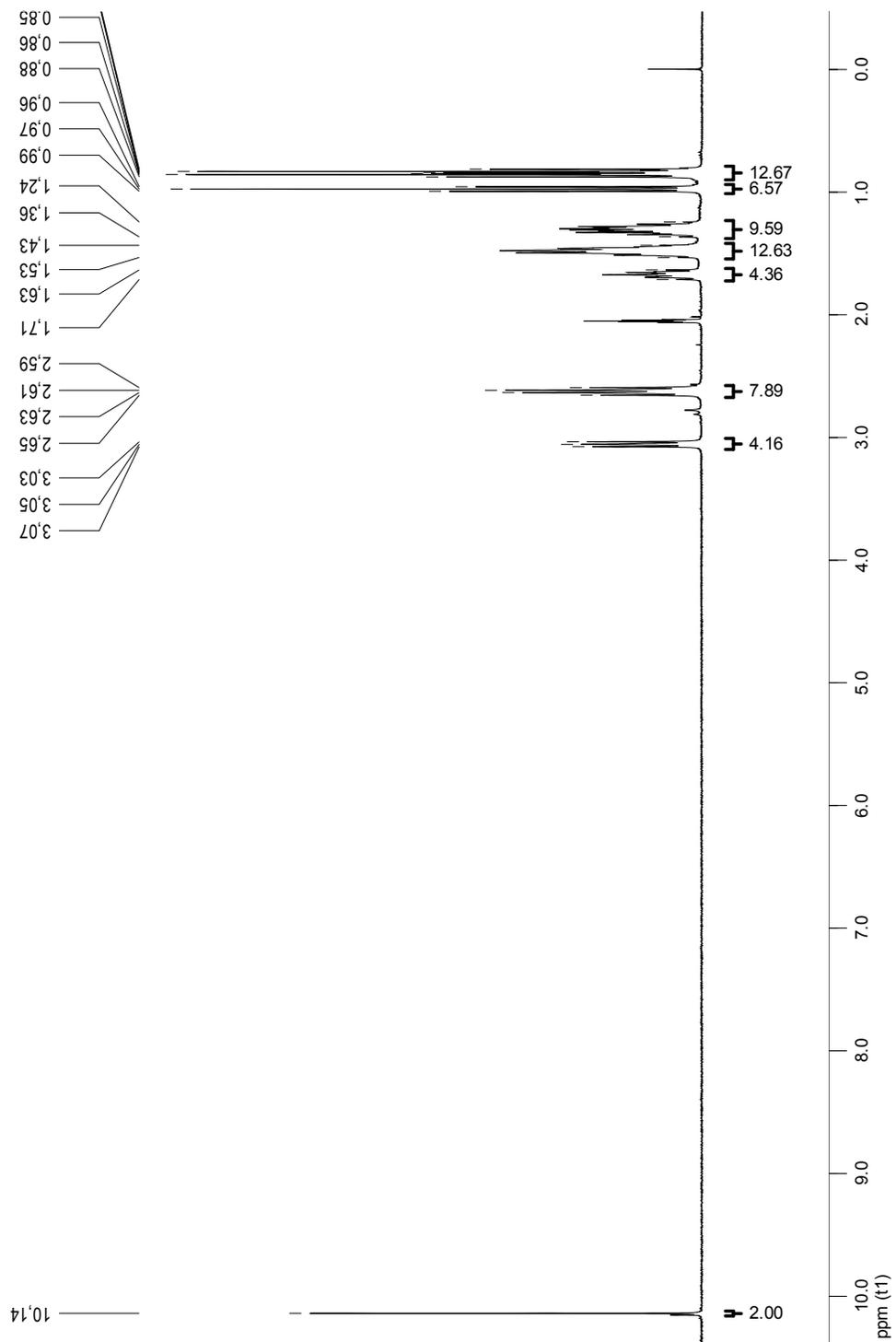
**Figure A 9.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **10** dans le chloroforme deutéré.



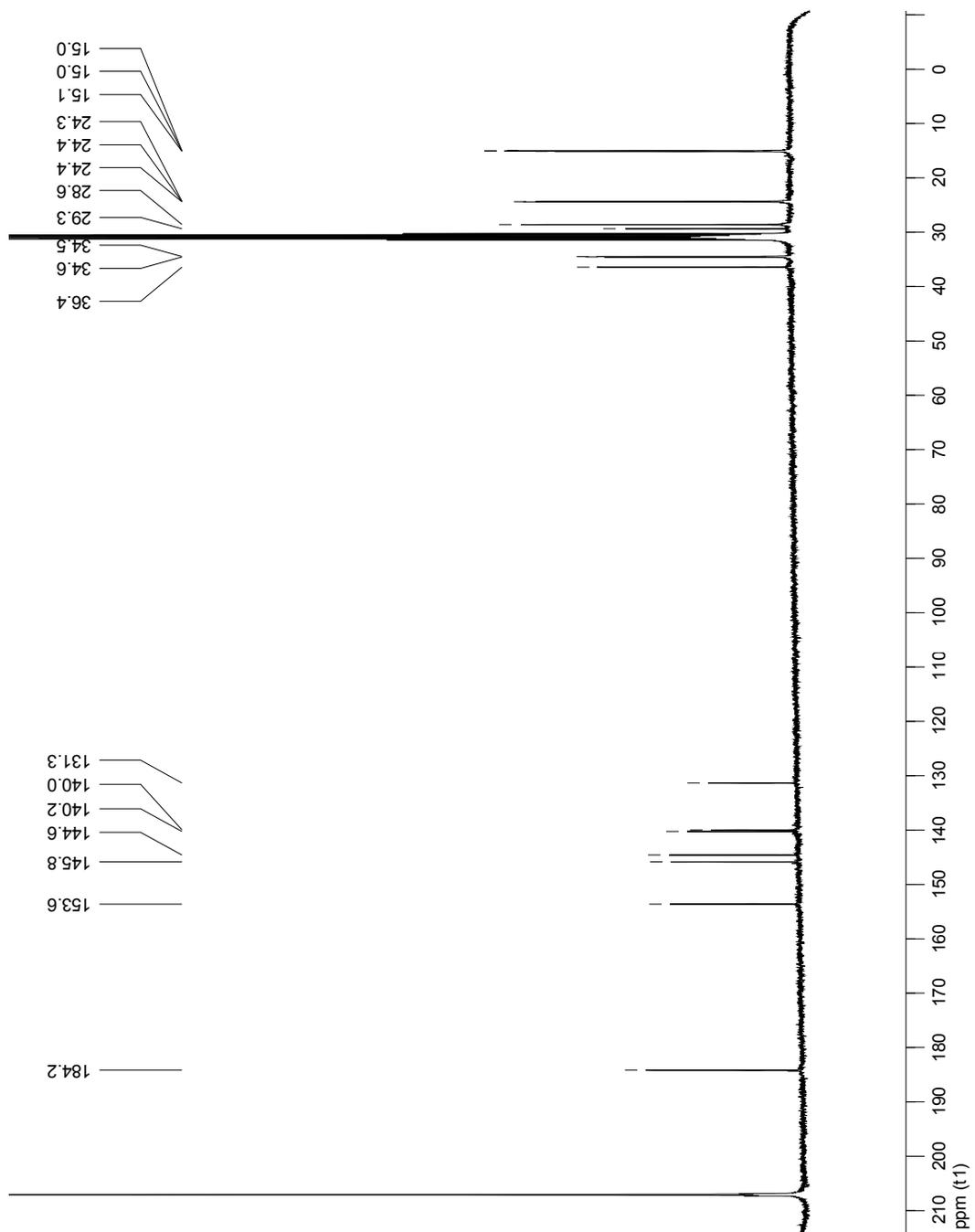
**Figure A 10.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **13** dans l'acétone deutéré.



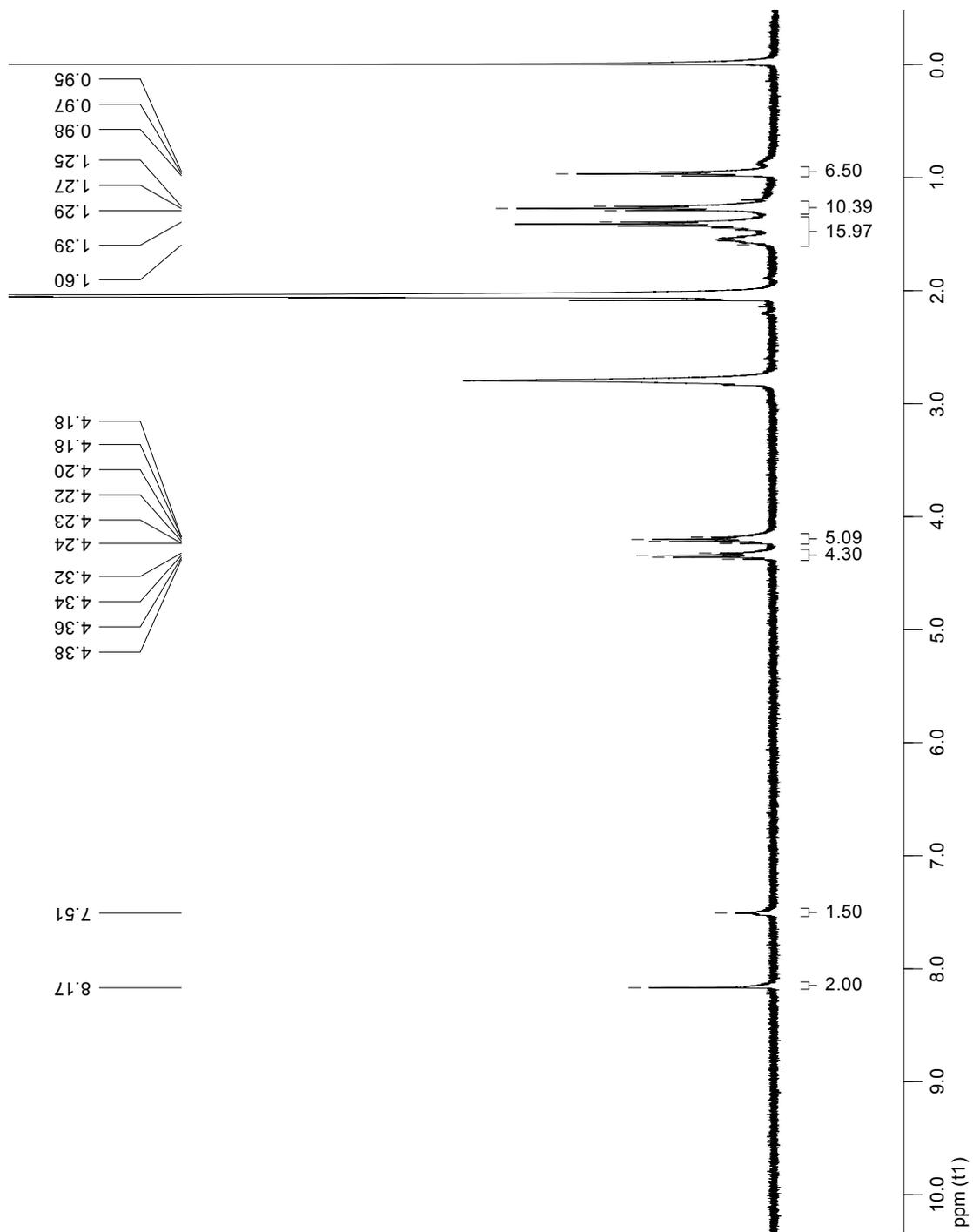
**Figure A 11.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **13** dans le chloroforme deutéré.



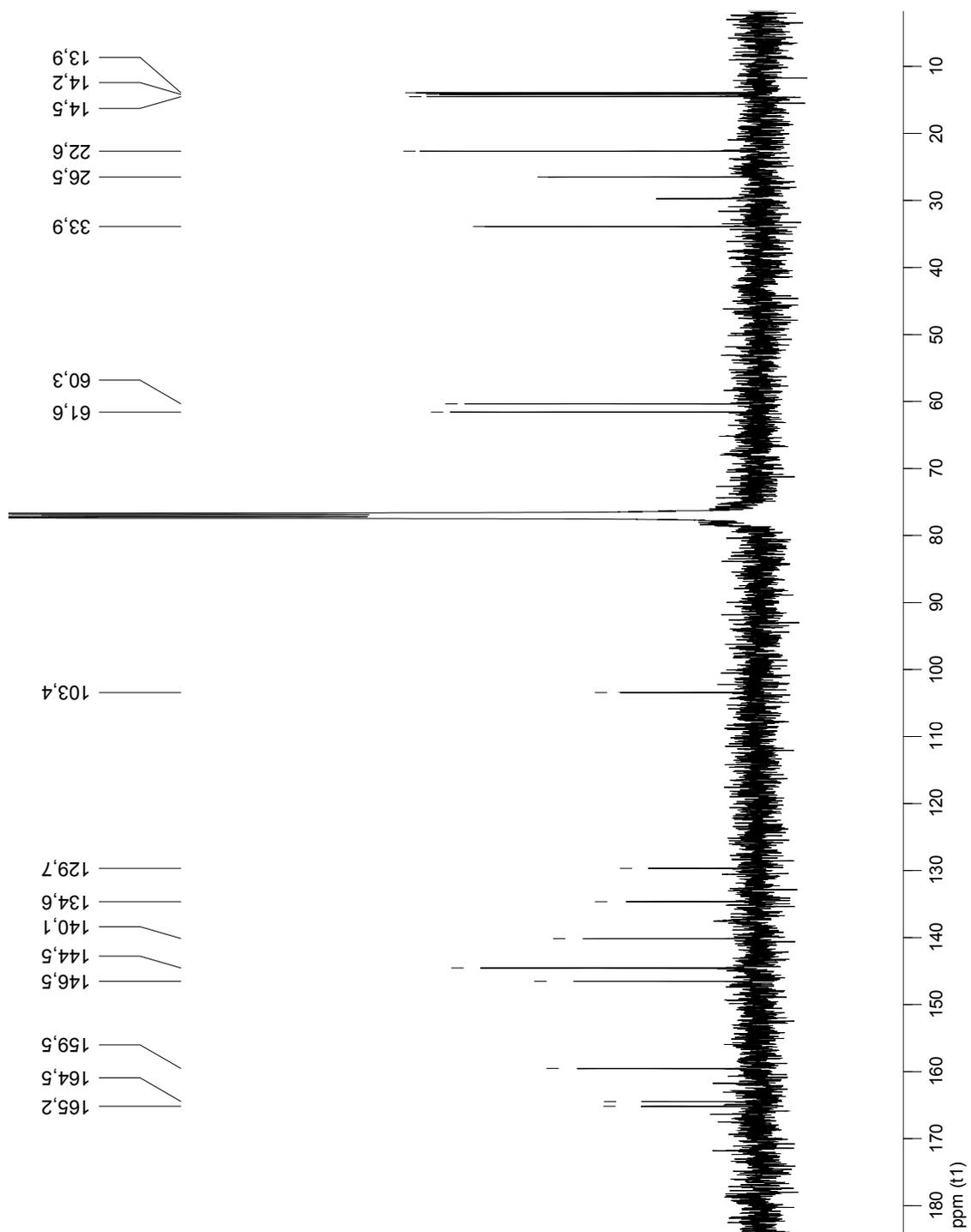
**Figure A 12.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **15** dans l'acétone deutéré.



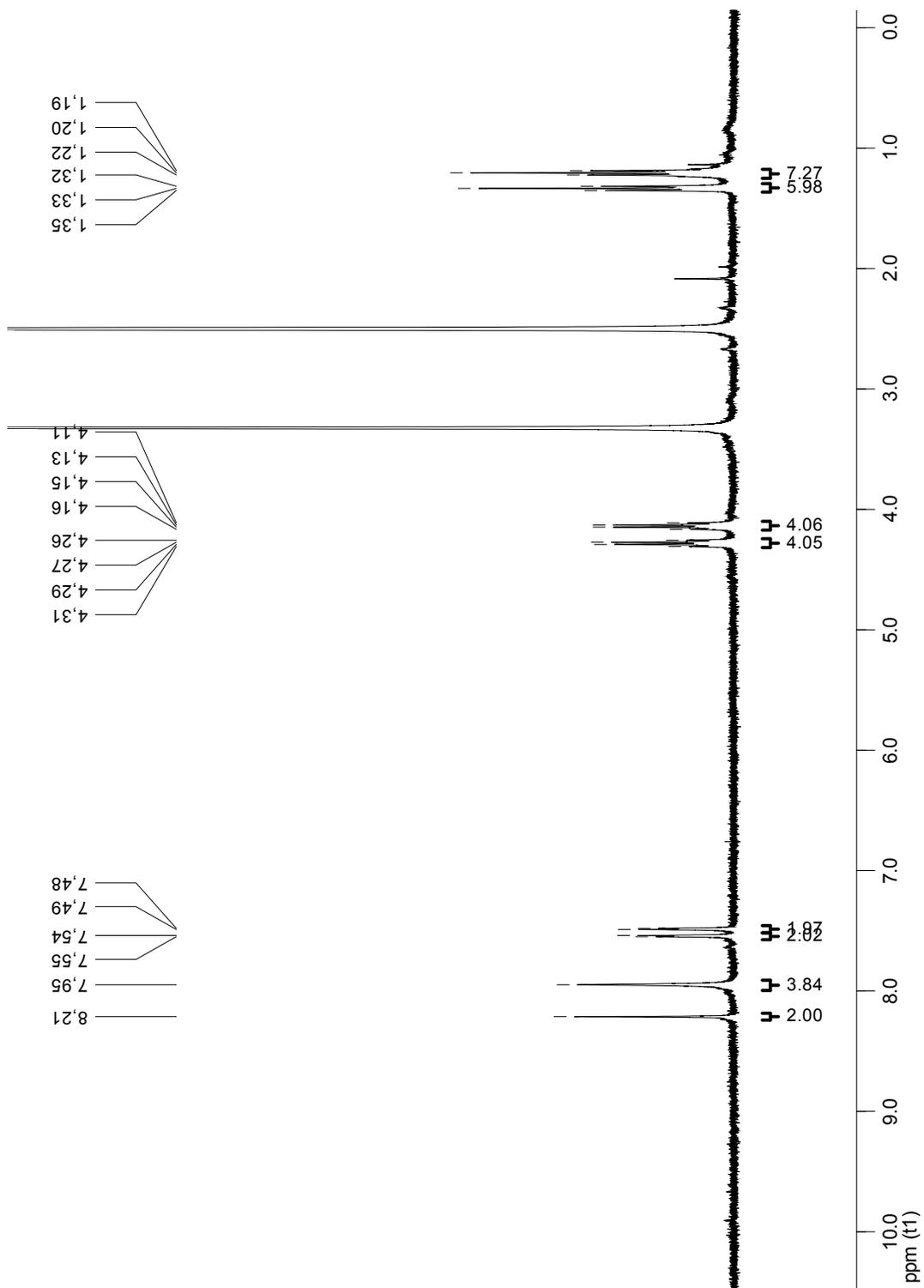
**Figure A 13.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **15** dans l'acétone deutéré.



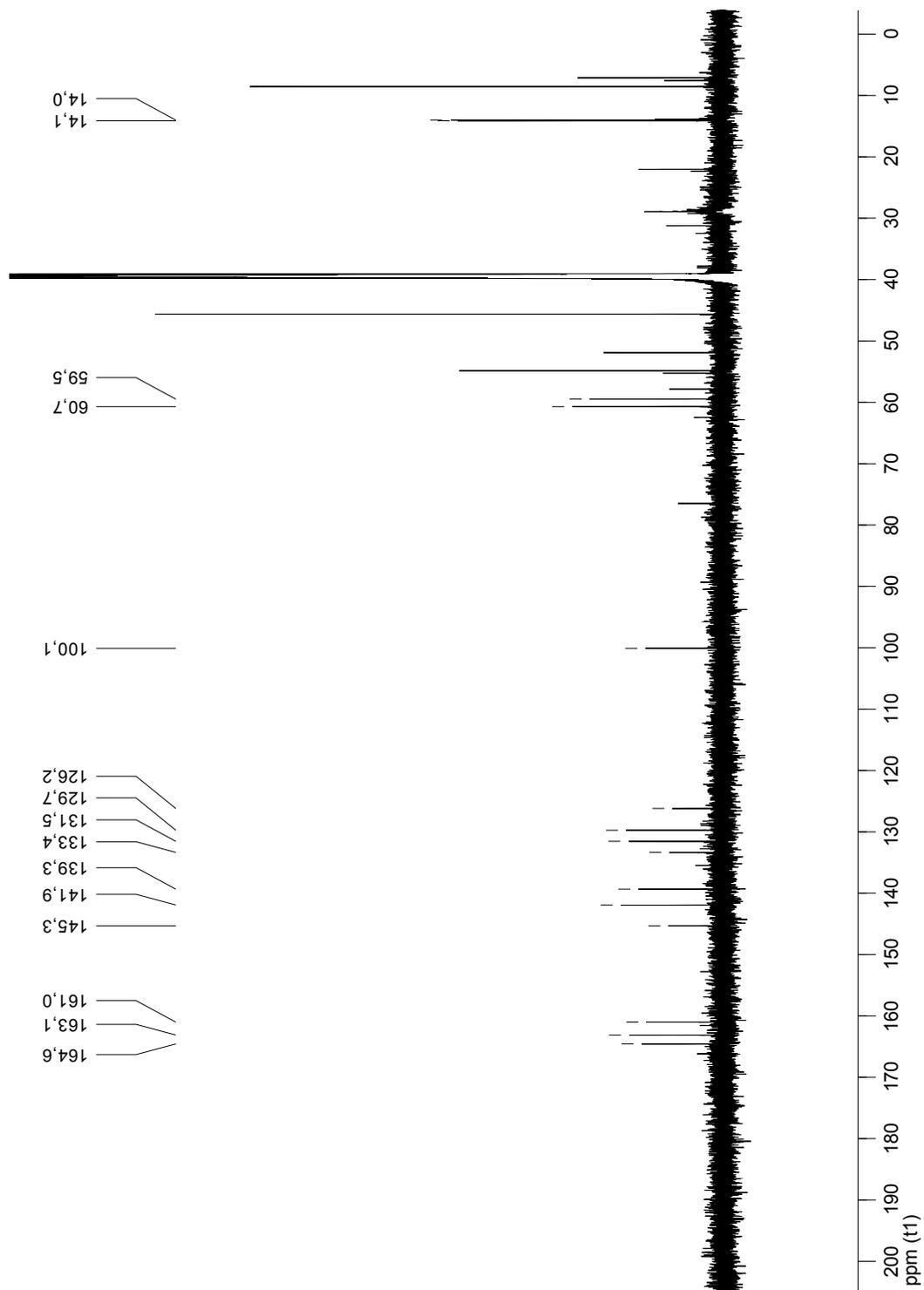
**Figure A 14.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **20** dans l'acétone deutéré.



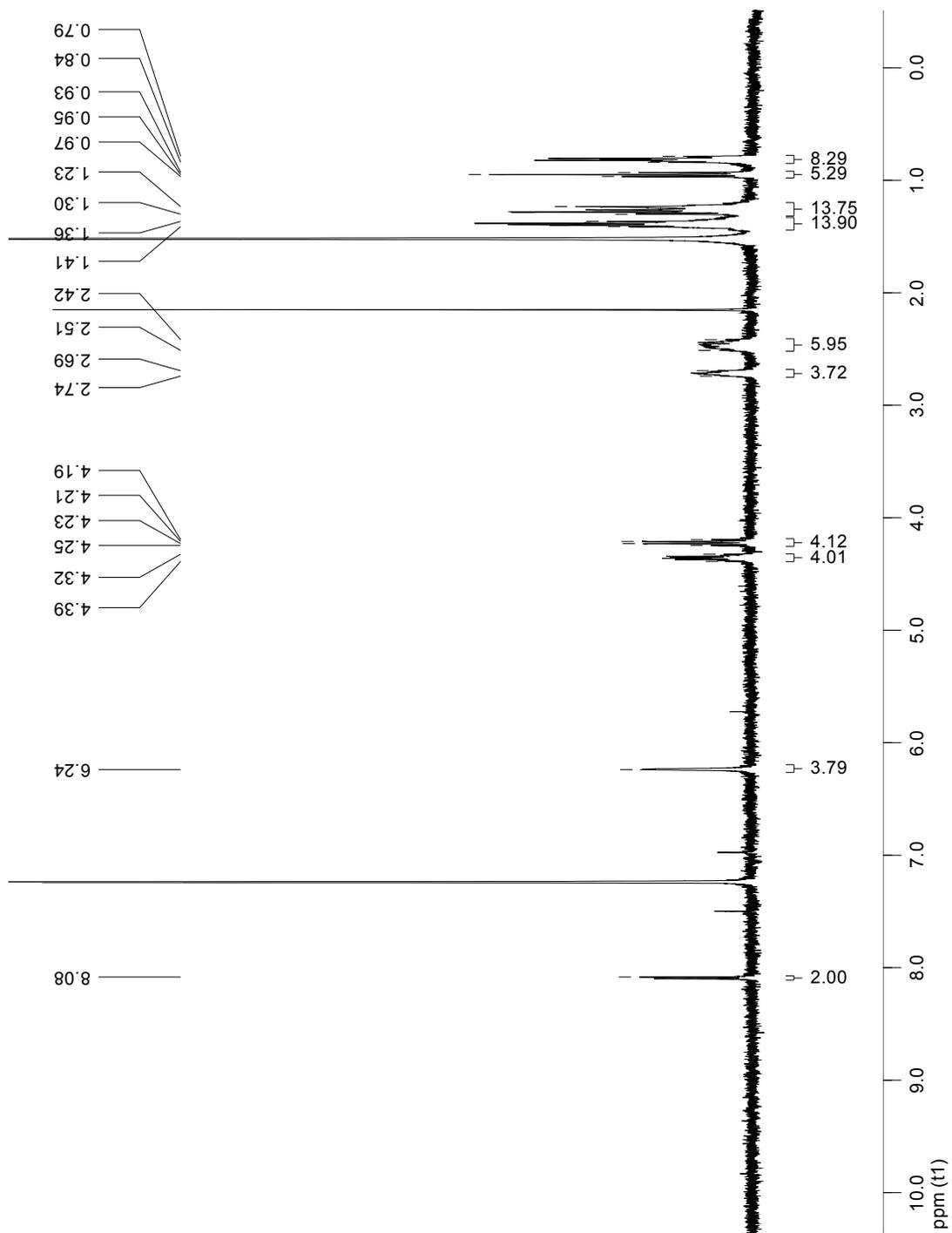
**Figure A 15.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **20** dans le chloroforme deutéré.



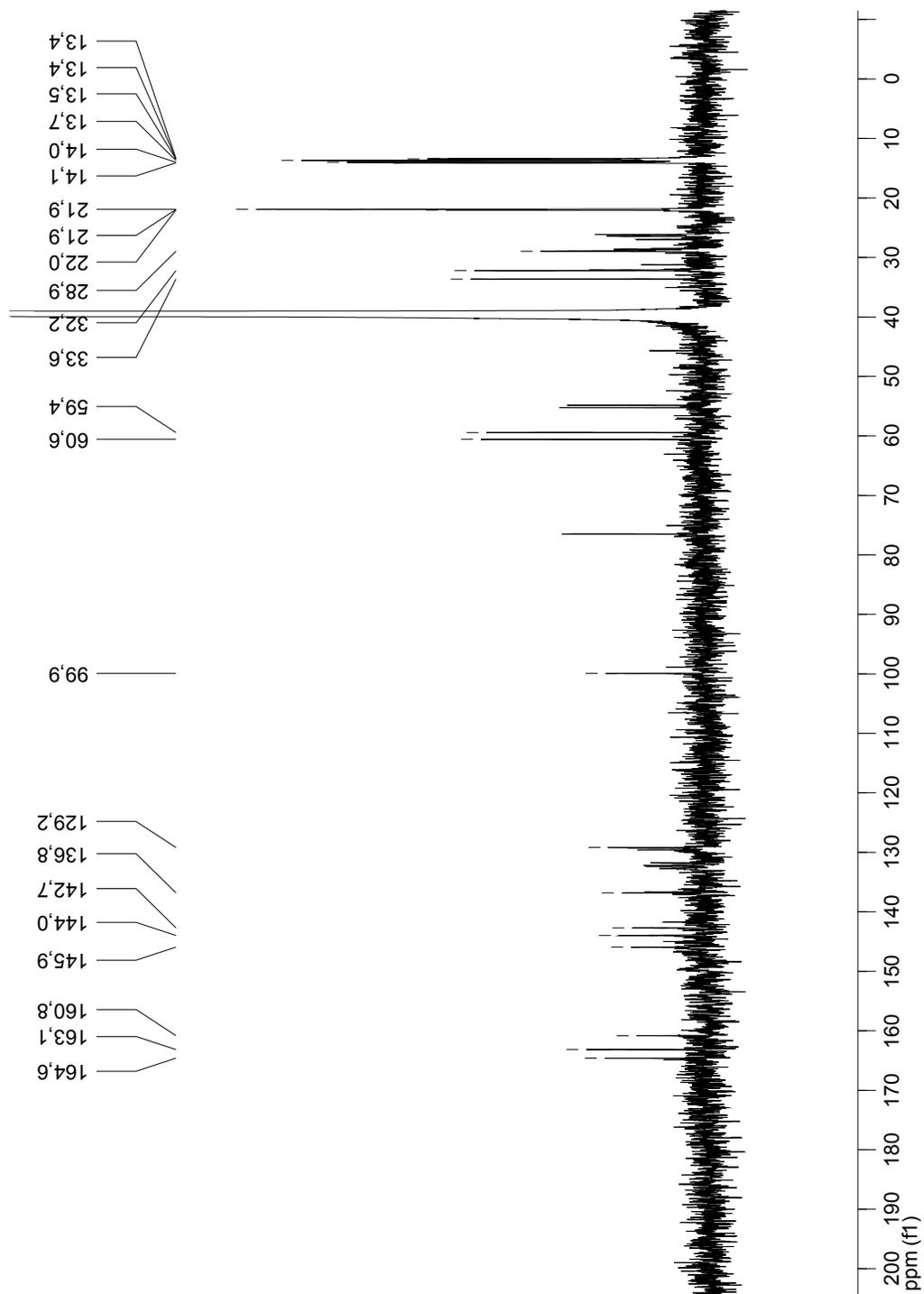
**Figure A 16.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **21** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.



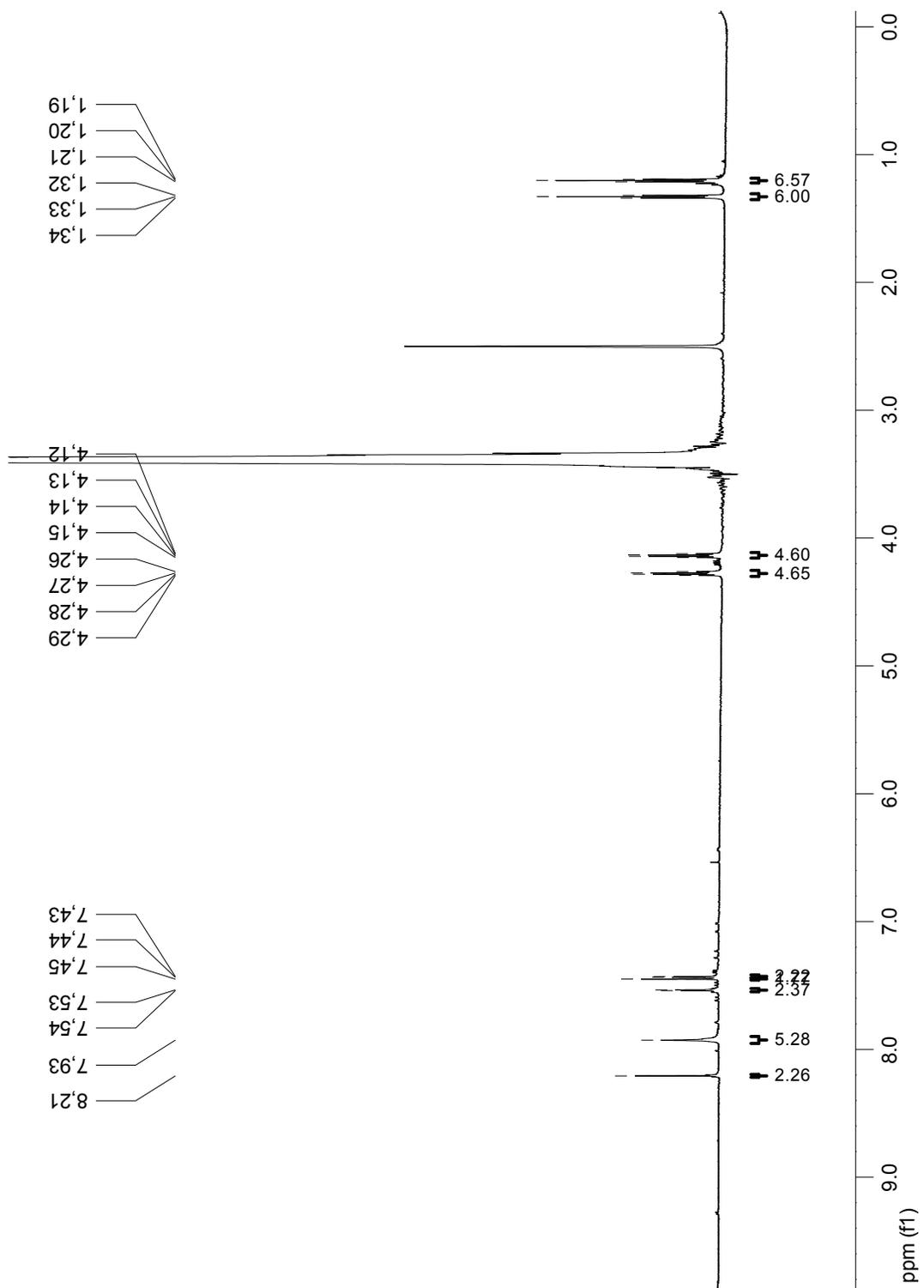
**Figure A 17.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **21** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.



**Figure A 18.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **22** dans le chloroforme deutéré.



**Figure A 19.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **22** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.



**Figure A 20.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **23** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.

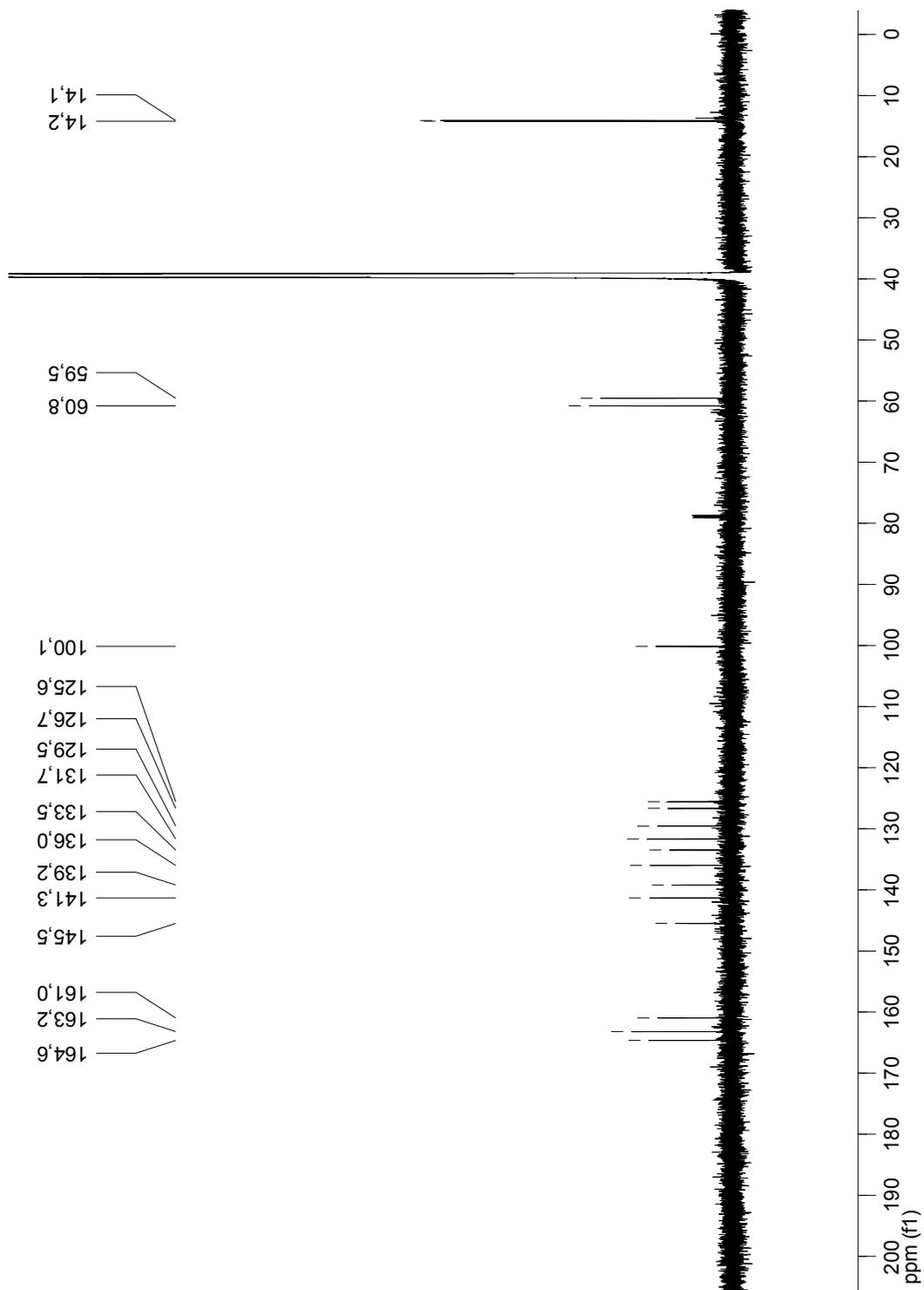
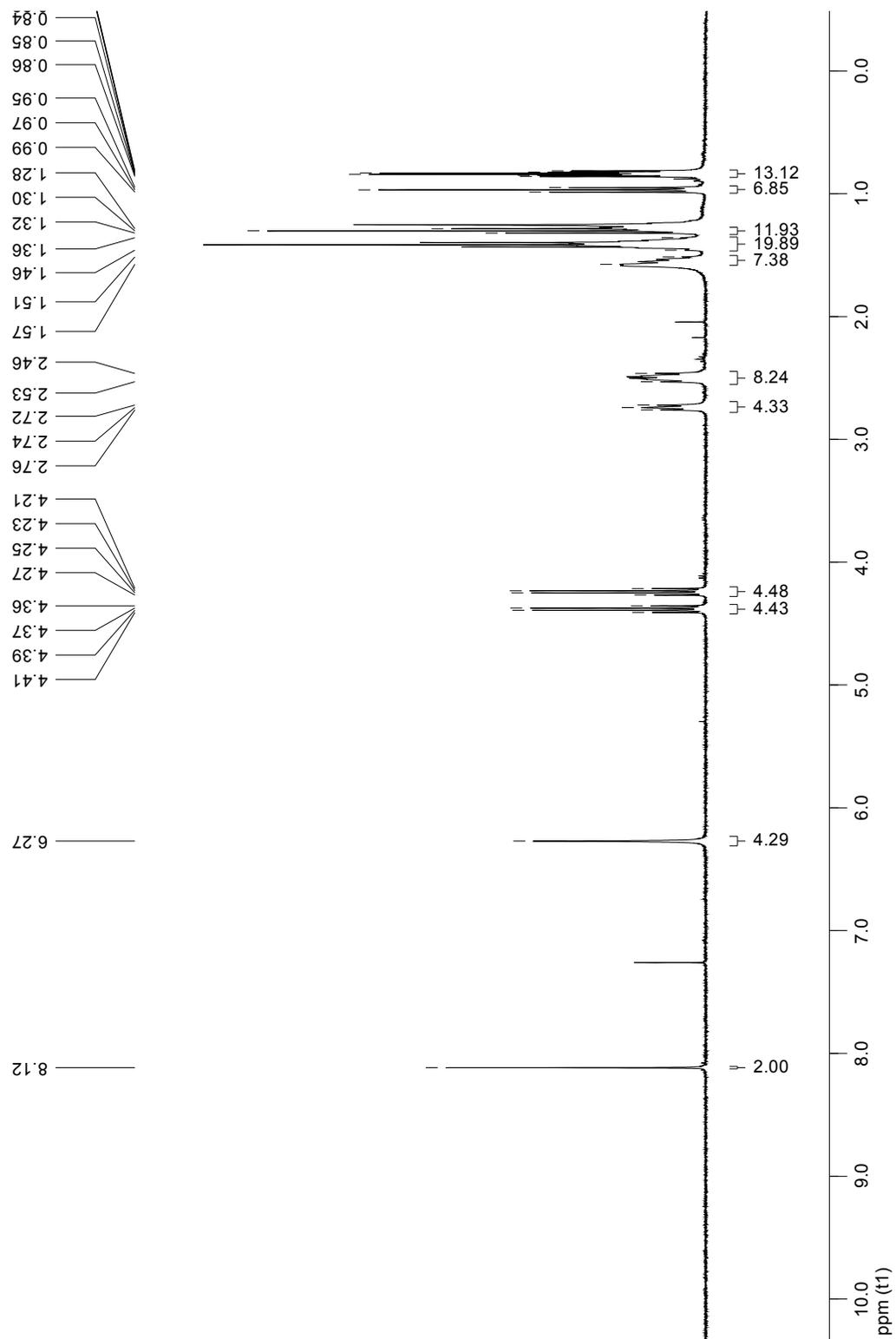
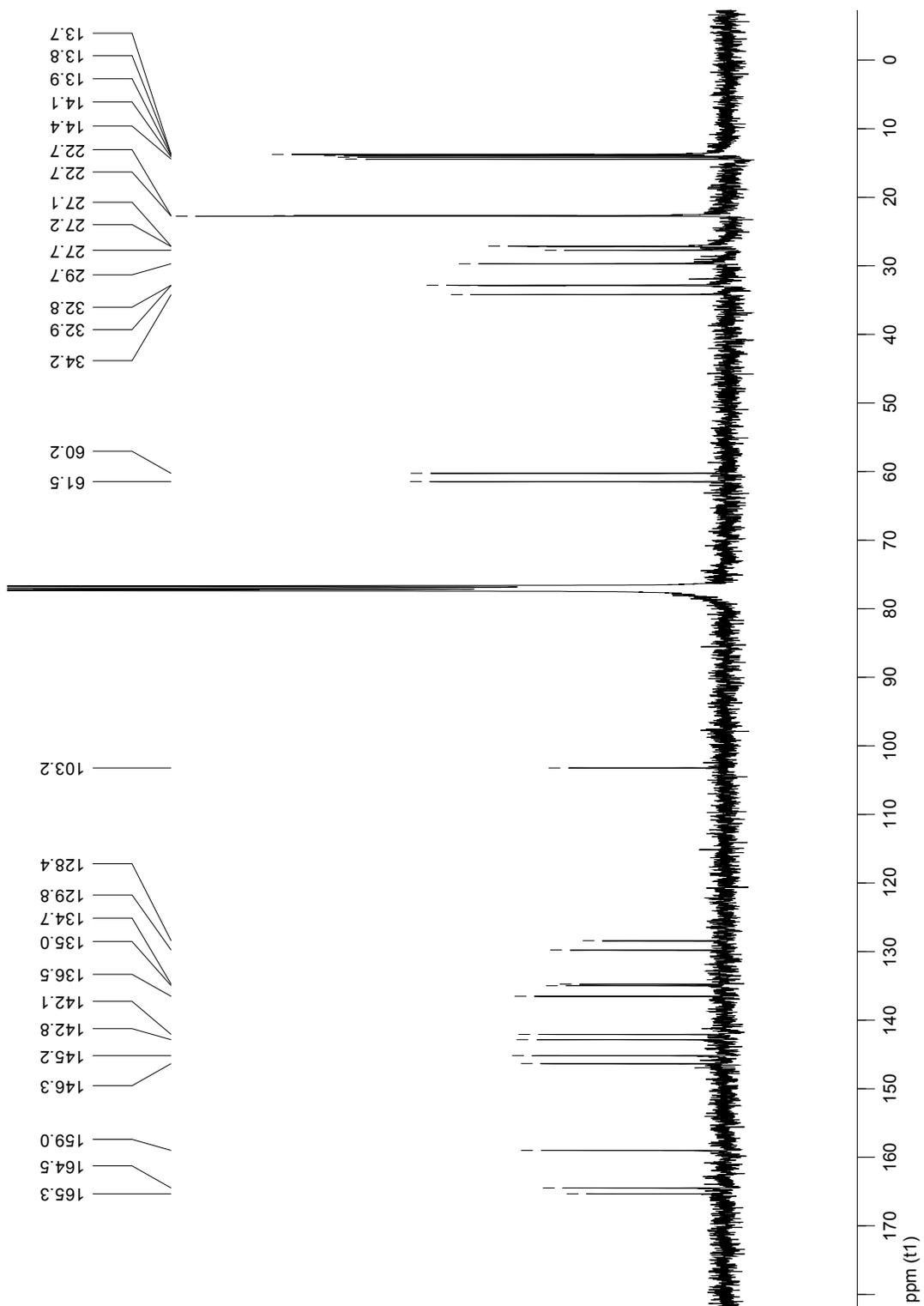


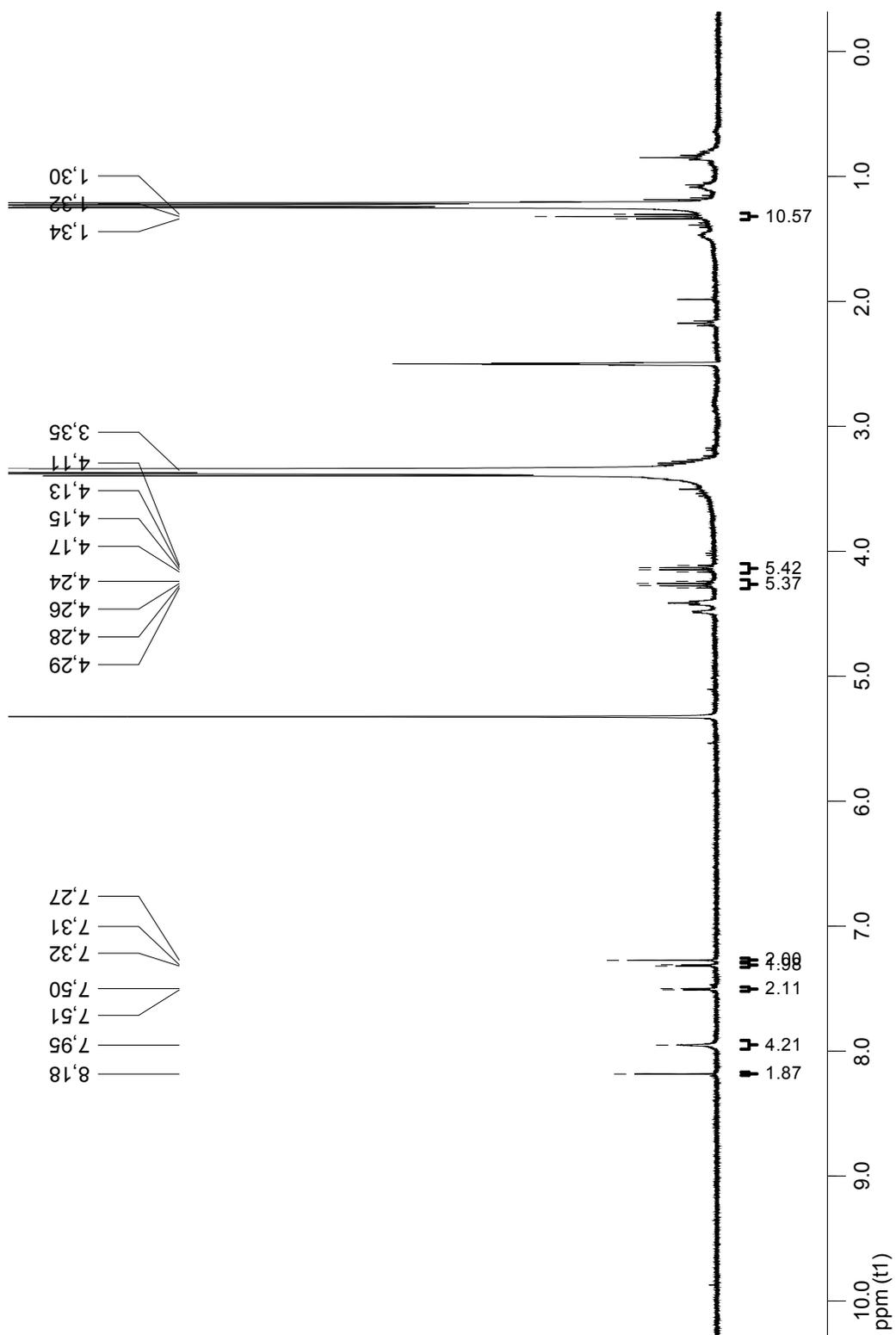
Figure A 21. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **23** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.



**Figure A 22.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **24** dans le chloroforme deutéré.



**Figure A 23.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **24** dans le chloroforme deutéré.



**Figure A 24.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **25** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.

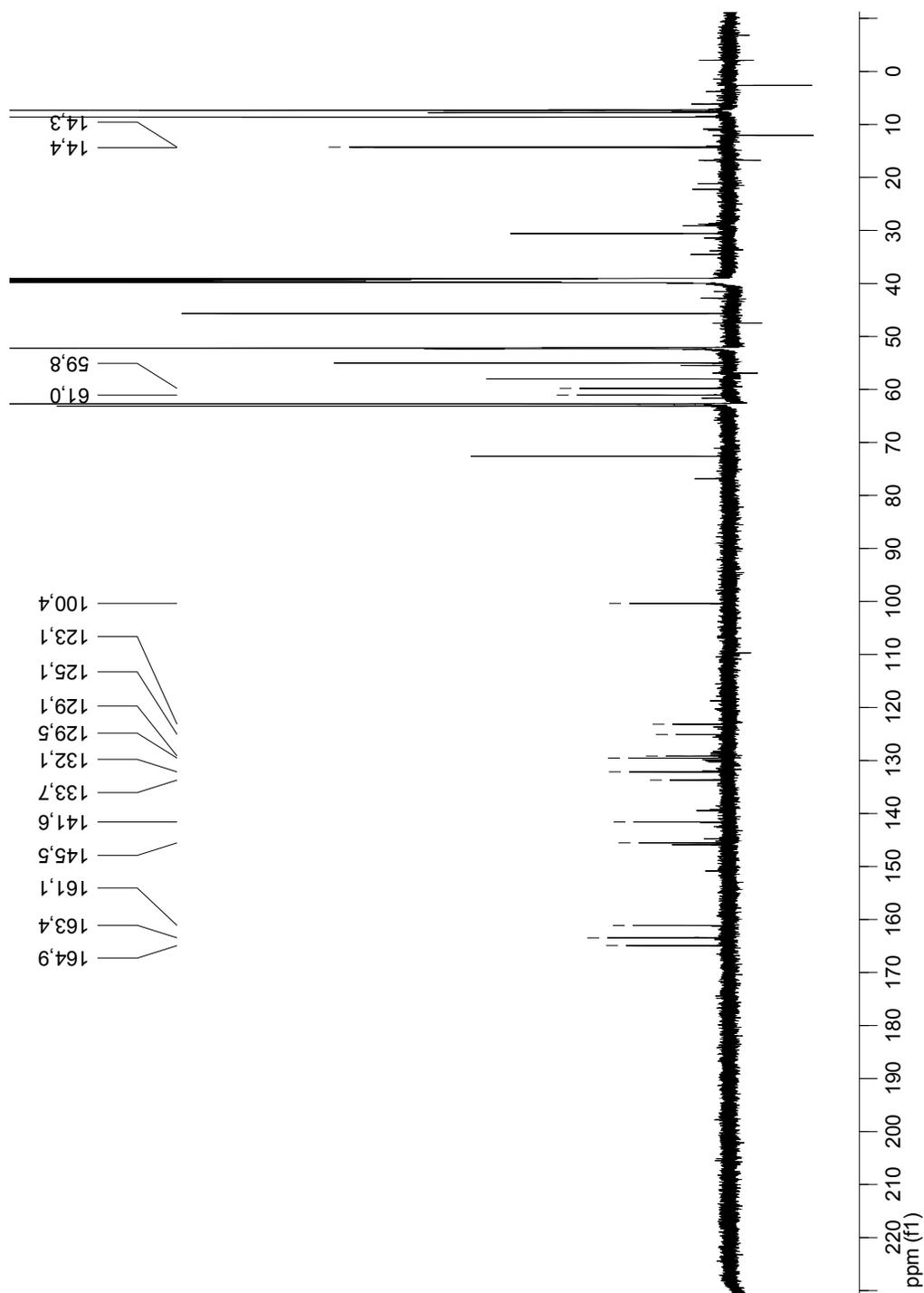
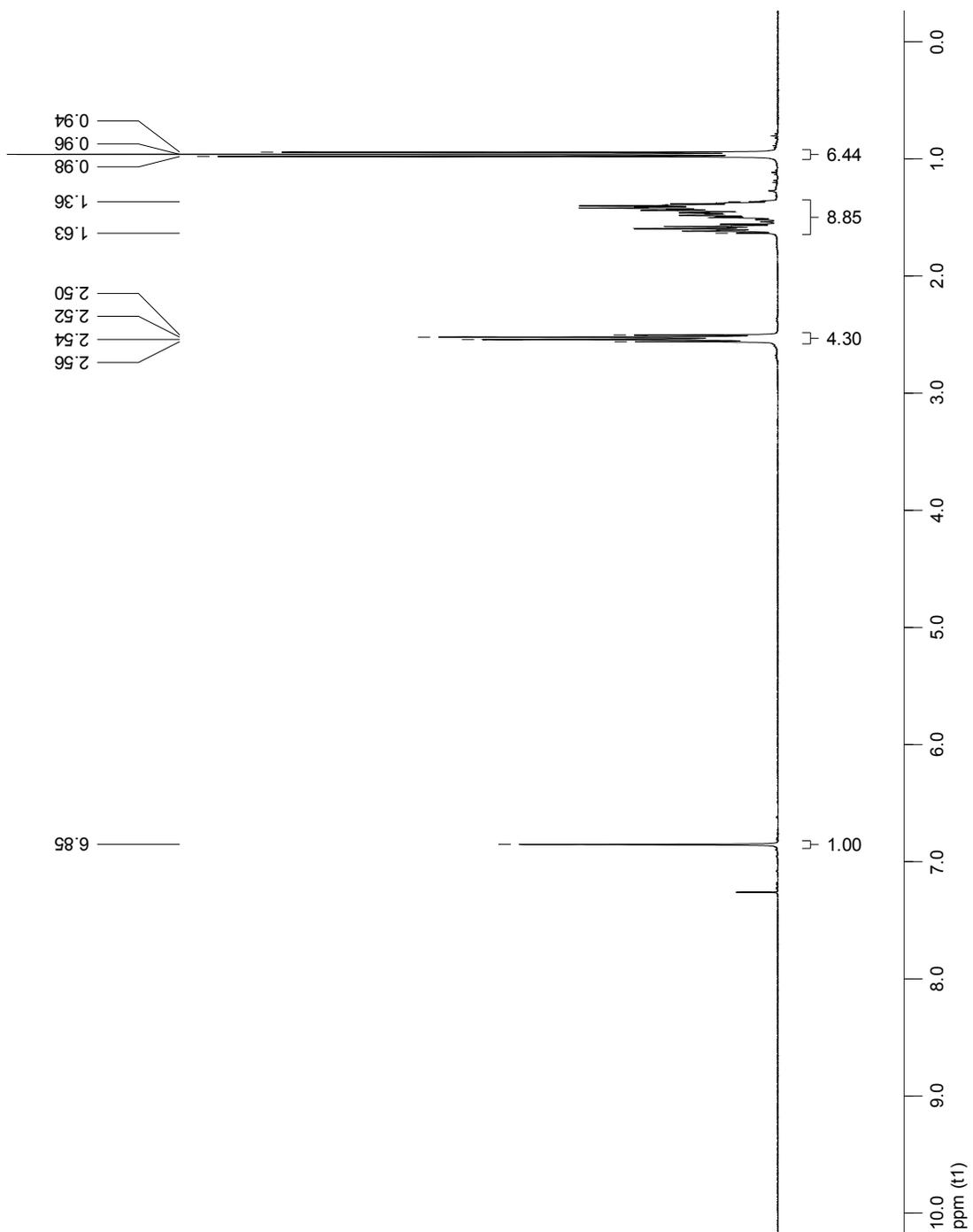
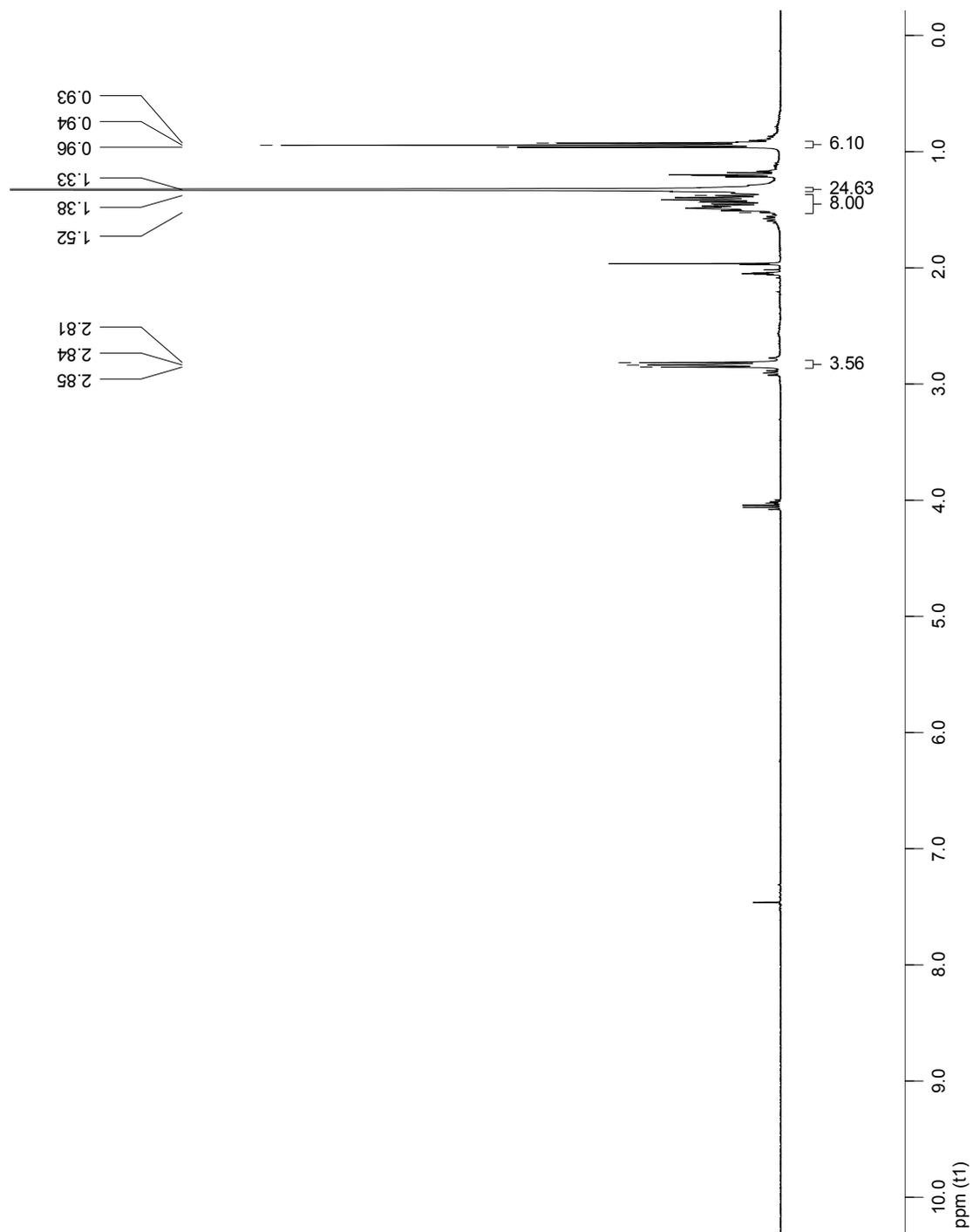


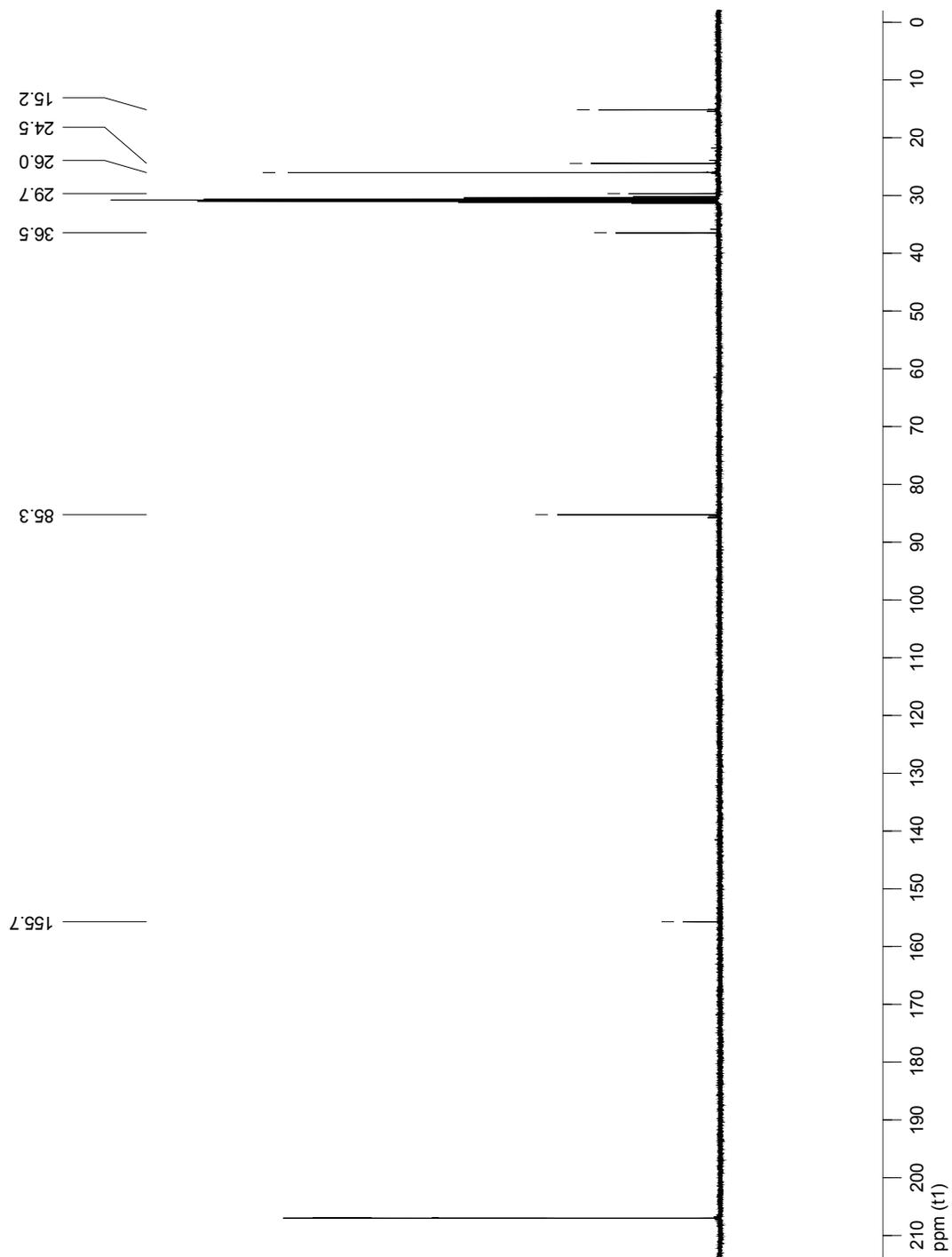
Figure A 25. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **25** dans le diméthylsulfoxyde deutéré.



**Figure A 26.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **35** dans le chloroforme deutéré.

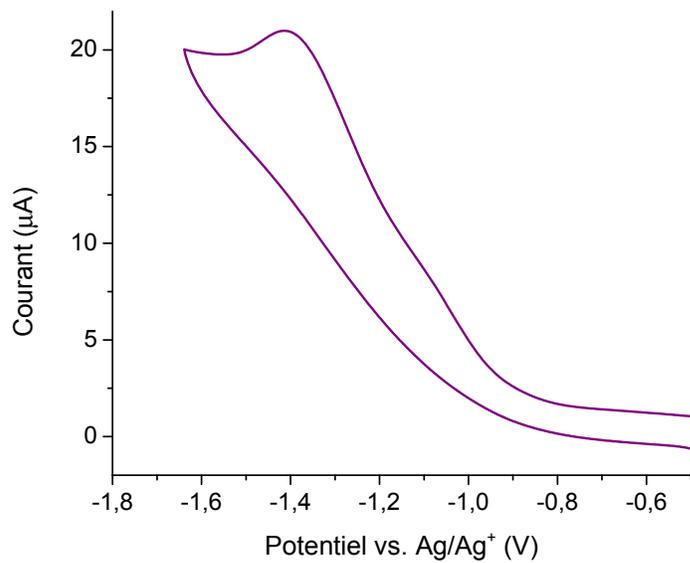


**Figure A 27.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **38** dans l'acétone deutéré.

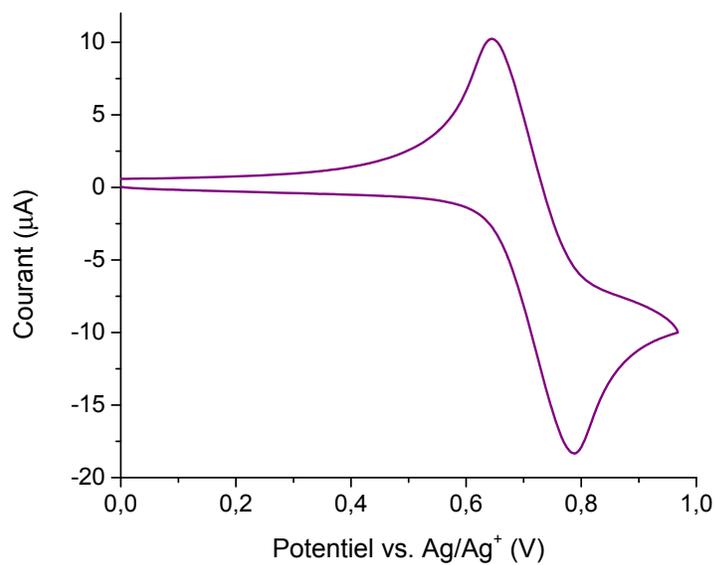


**Figure A 28.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **38** dans l'acétone deutéré.

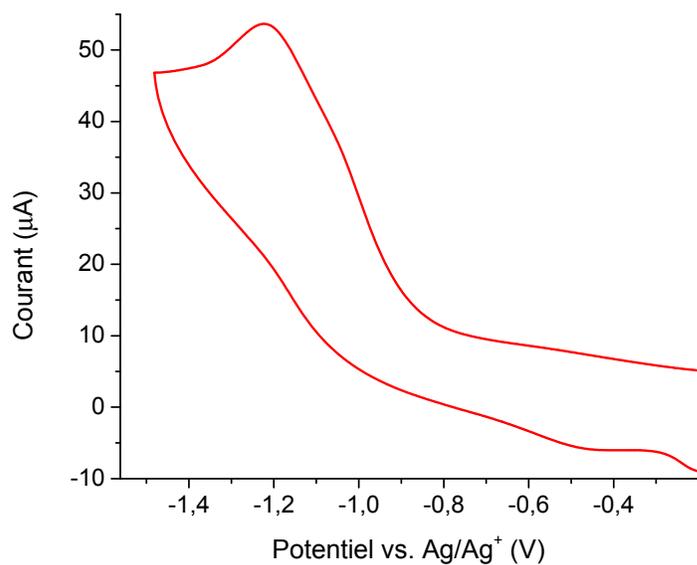
## Voltampérogrammes cycliques d'oxydation et de réduction



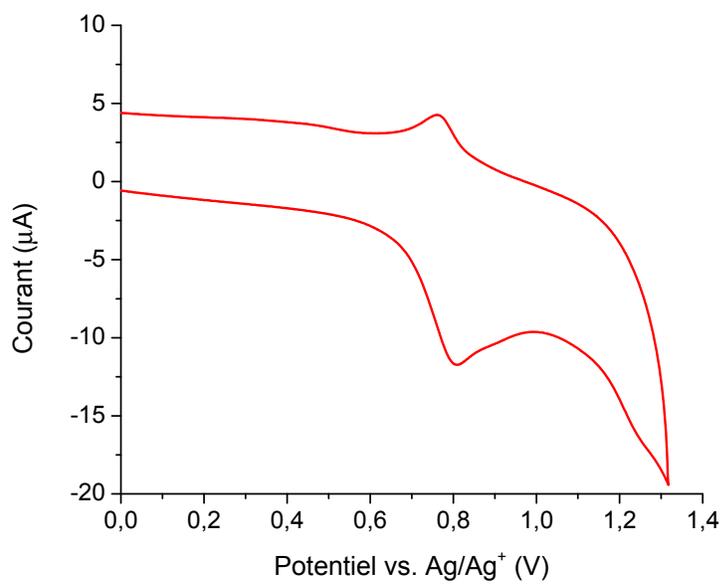
**Figure A 29.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **20**.



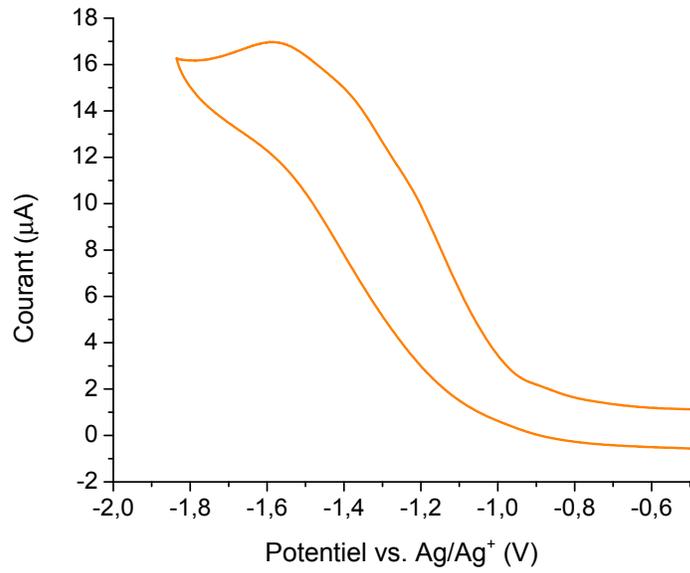
**Figure A 30.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **20**.



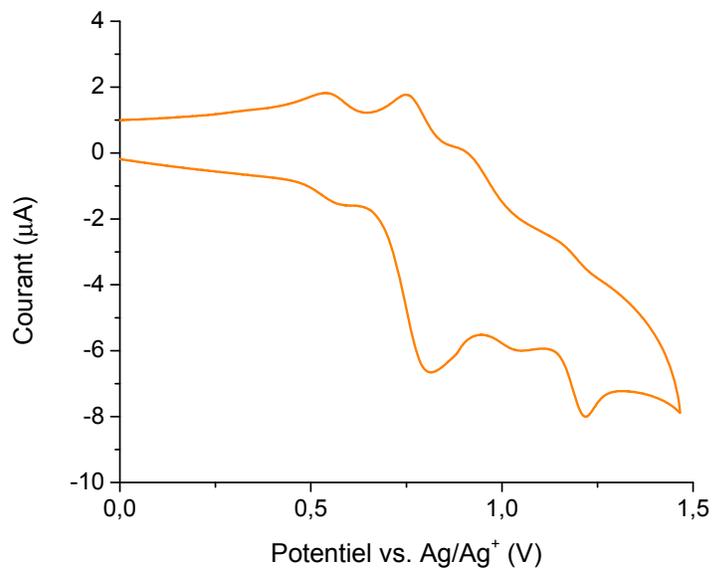
**Figure A 31.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **21**.



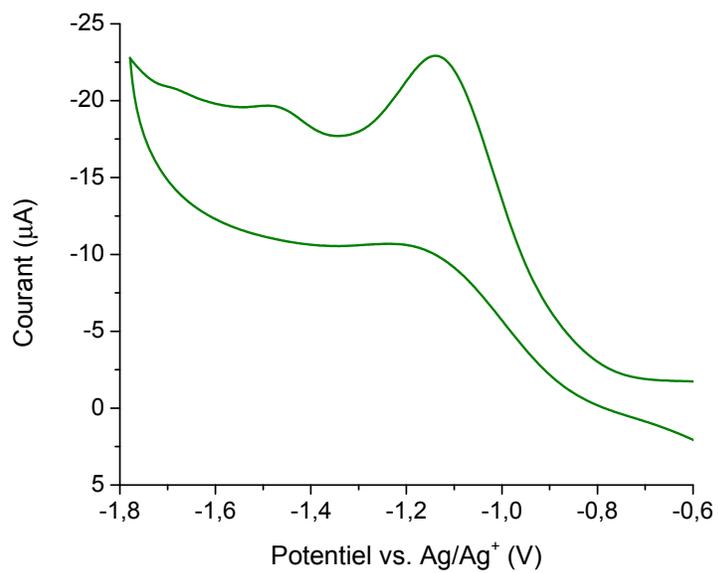
**Figure A 32.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **21**.



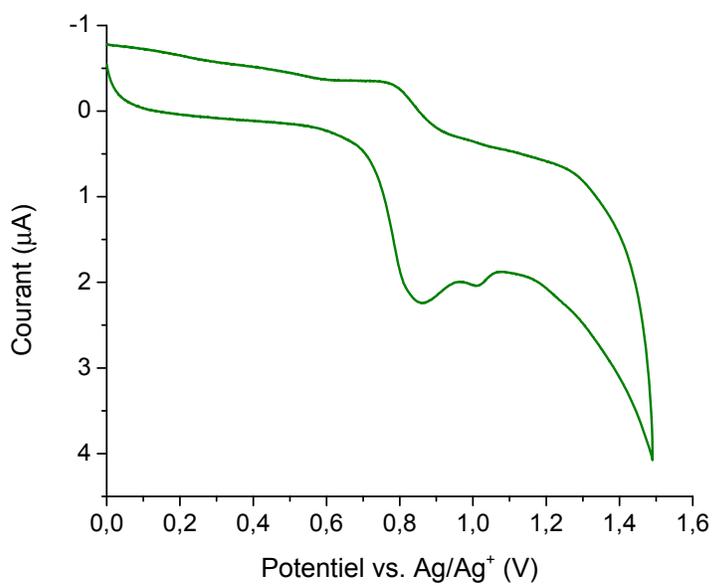
**Figure A 33.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **22**.



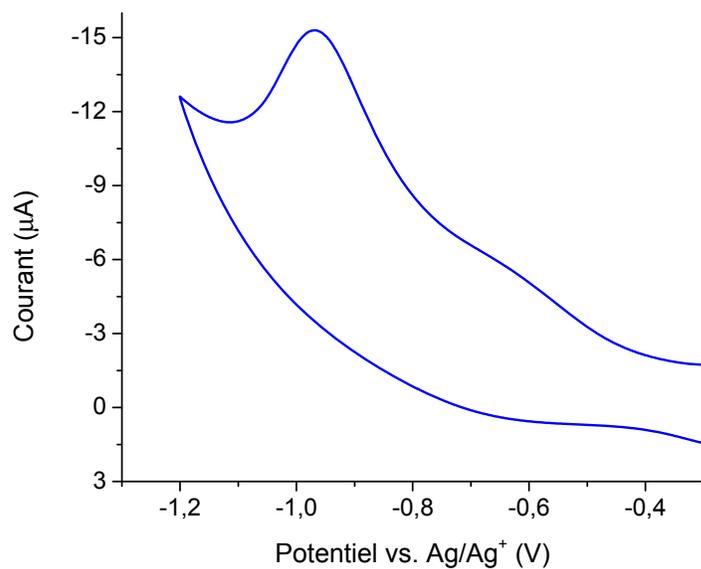
**Figure A 34.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **22**.



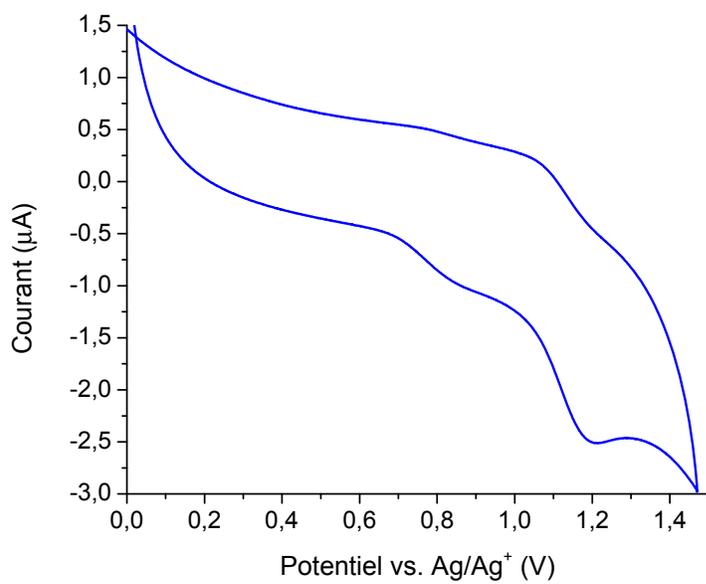
**Figure A 35.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **23**.



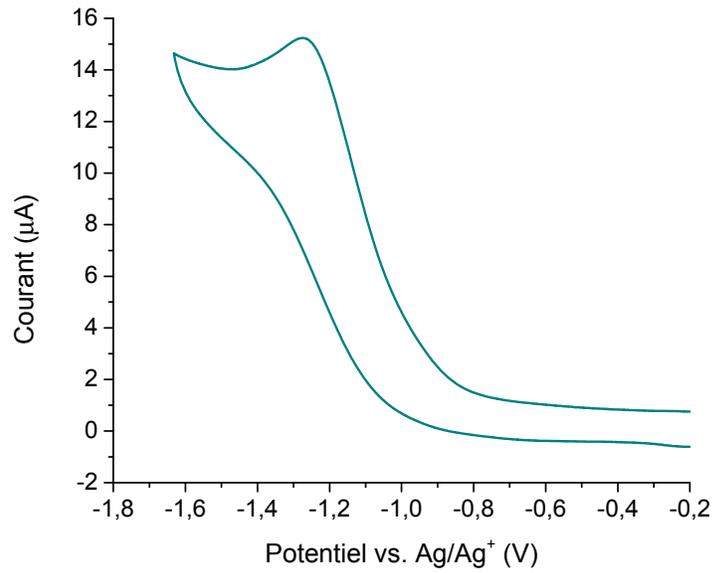
**Figure A 36.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **23**.



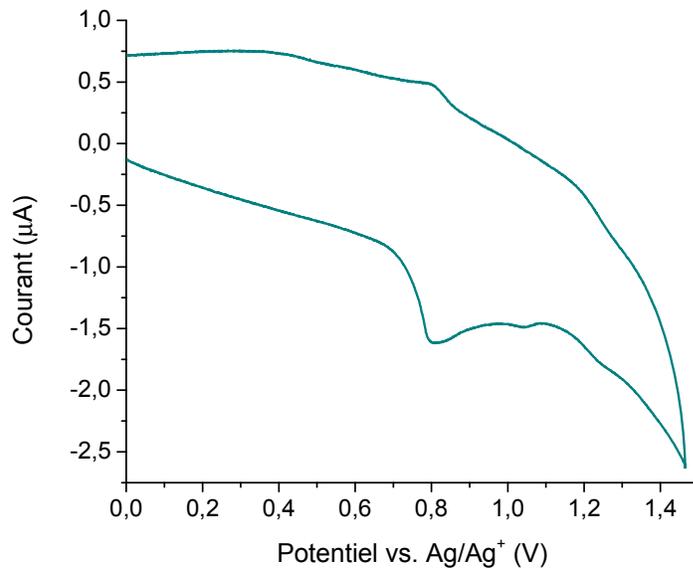
**Figure A 37.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **24**.



**Figure A 38.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **24**.

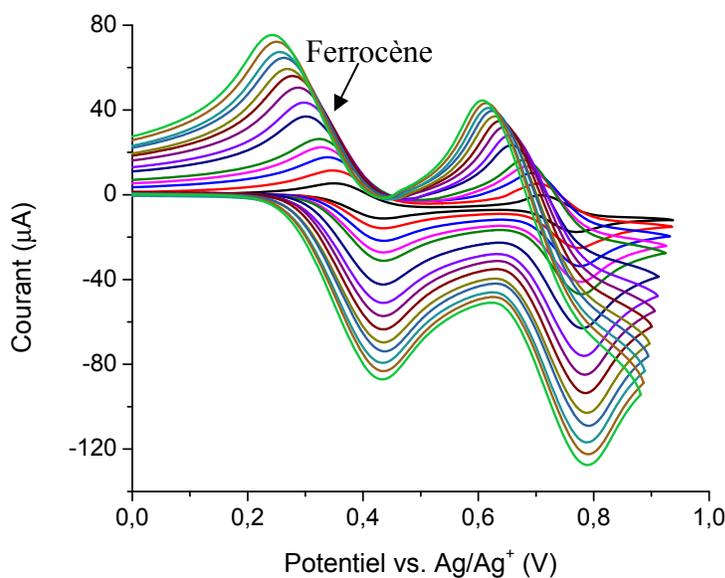


**Figure A 39.** Voltampérogramme cyclique de la réduction de **25**.

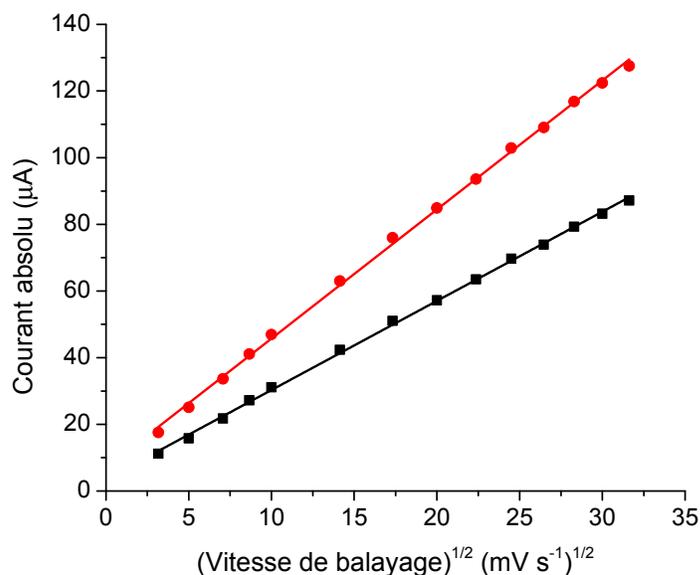


**Figure A 40.** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de **25**.

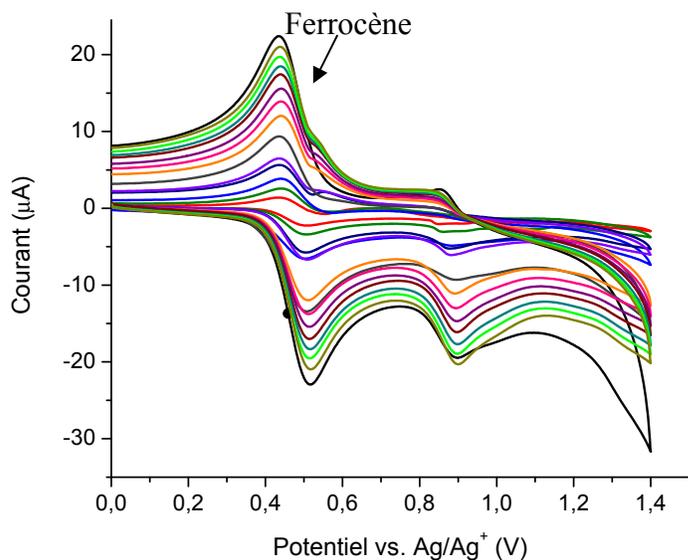
## Voltampérogrammes cycliques et droites Randles-Sevcik



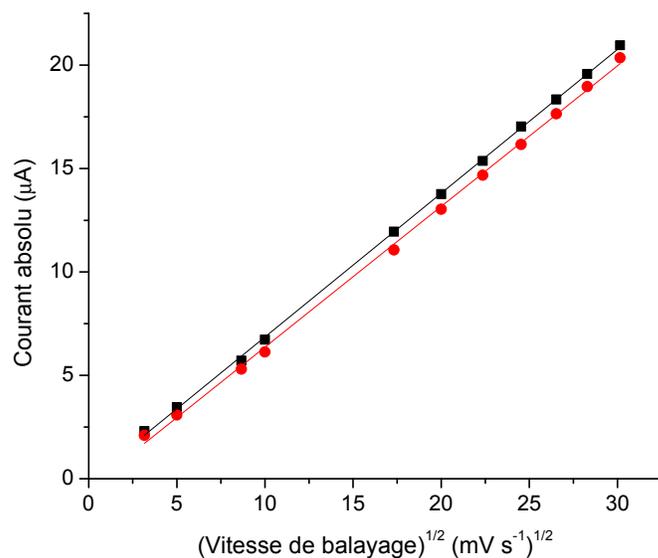
**Figure A 41.** Voltampérogramme cyclique de **20** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).



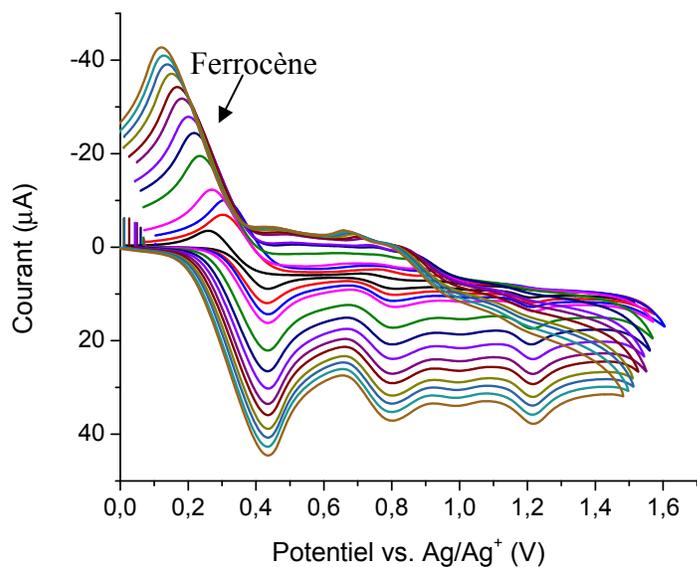
**Figure A 42.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **20** (●) en comparaison avec le ferrocène (■).



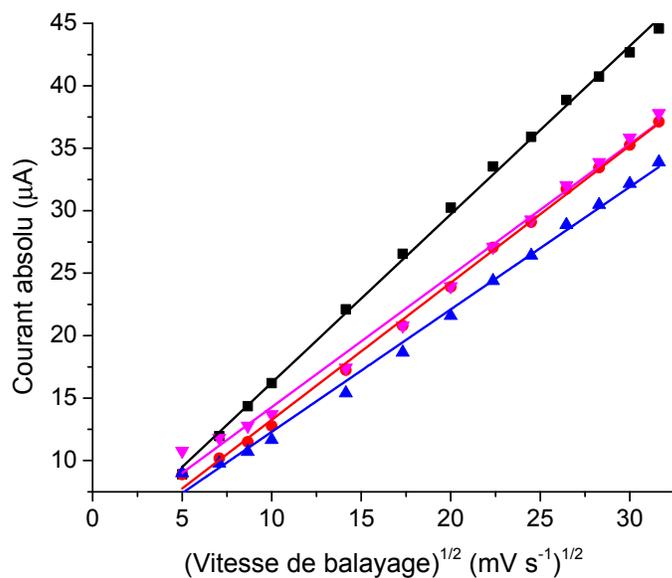
**Figure A 43.** Voltampérogramme cyclique de **21** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).



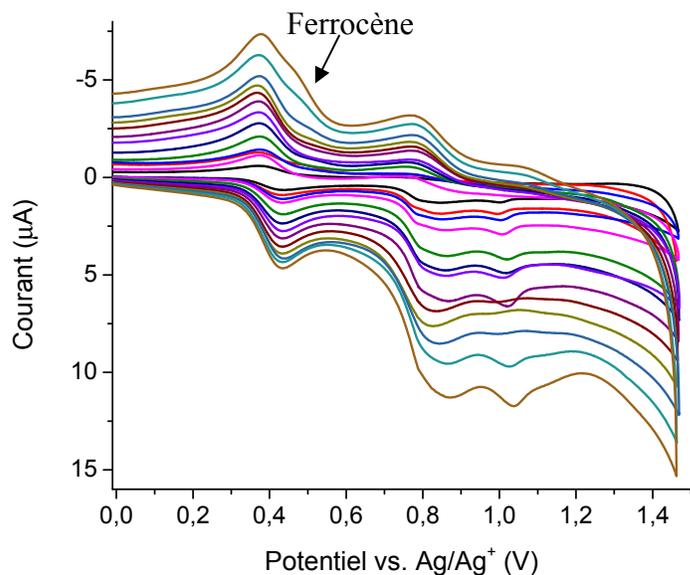
**Figure A 44.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **21** (●) en comparaison avec le ferrocène (■).



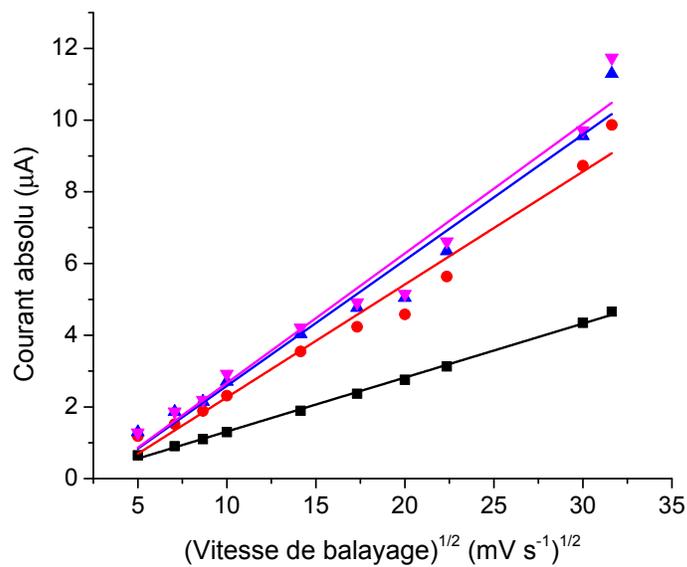
**Figure A 45.** Voltampérogramme cyclique de **22** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).



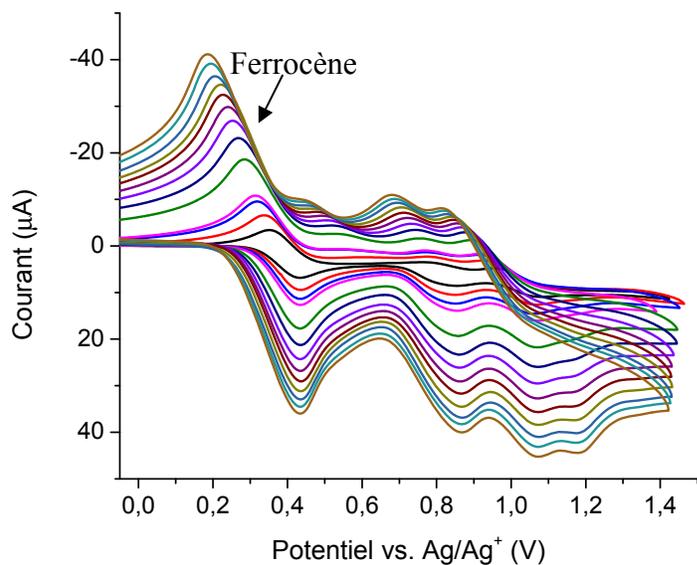
**Figure A 46.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **22** (0,81 V (●), 1,04 V (▲), 1,22 V (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■).



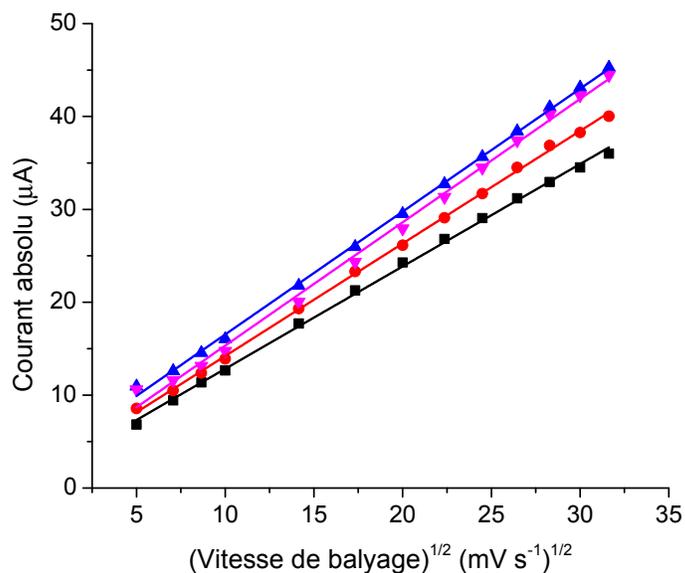
**Figure A 47.** Voltampérométrie cyclique de **23** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).



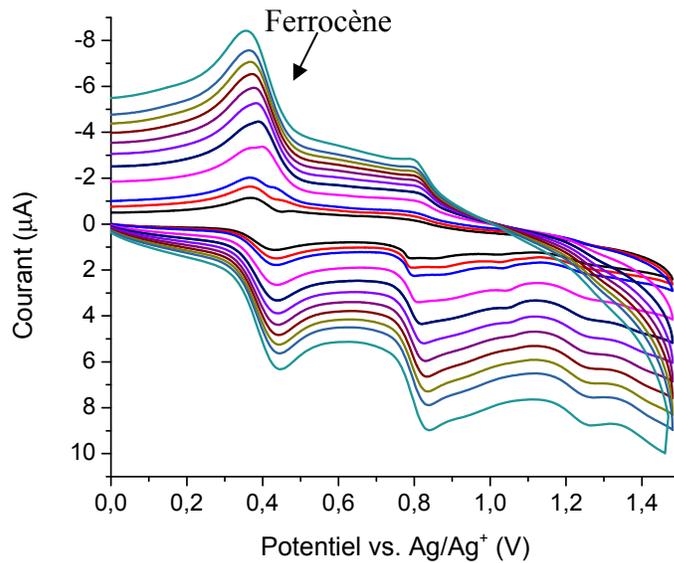
**Figure A 48.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **23** ( $0,78 \text{ V}$  (●),  $0,86 \text{ V}$  (▲),  $1,0 \text{ V}$  (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■).



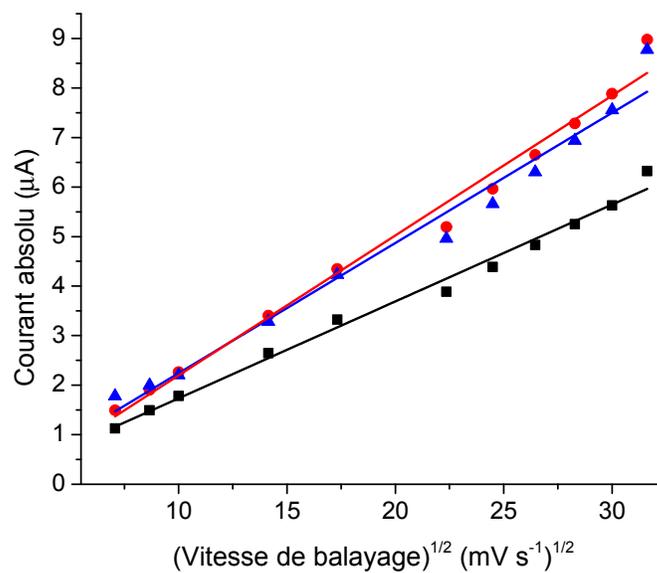
**Figure A 49.** Voltampérogramme cyclique de **24** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $25 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $400 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).



**Figure A 50.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **24** ( $0,87 \text{ V}$  (●),  $1,07 \text{ V}$  (▲),  $1,17 \text{ V}$  (▼)) en comparaison avec le ferrocène (■).

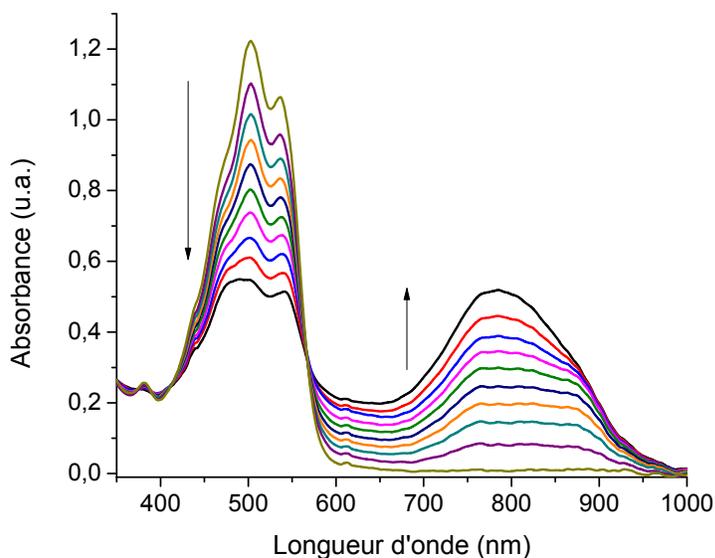


**Figure A 51.** Voltampérogramme cyclique de **25** et du ferrocène à différentes vitesses de balayage :  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $75 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $600 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $700 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $800 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $900 \text{ mV s}^{-1}$  (—),  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  (—).

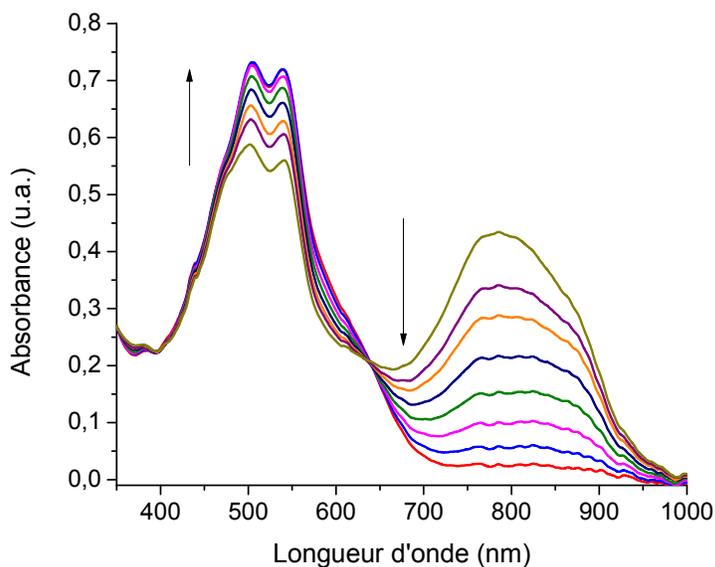


**Figure A 52.** L'intensité du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage de **25** ( $0,80 \text{ V}$  ●,  $1,24 \text{ V}$  ▲) en comparaison avec le ferrocène (■).

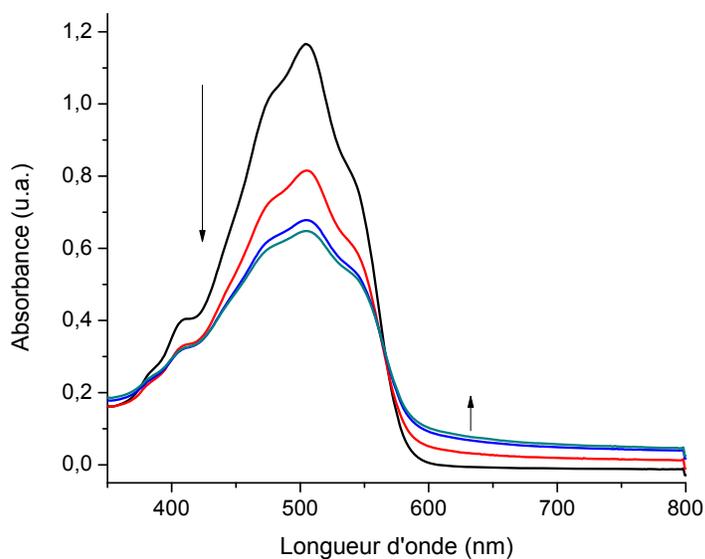
## Spectroélectrochromisme



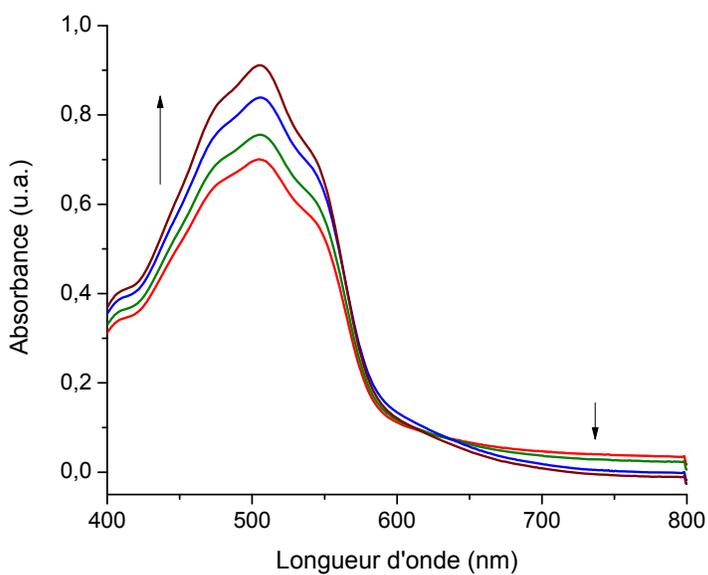
**Figure A 53.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **20** : 0,0 V (—), 0,8 V après 0,5 min, (—), 1,0 min (—), 1,5 min (—), 2,0 min (—), 2,5 min (—), 3,0 min (—), et 0,9 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), et 1,5 min (—).



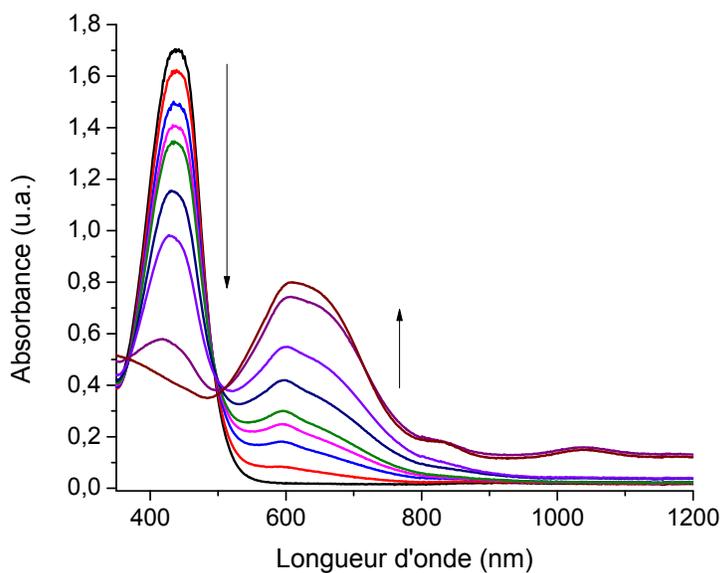
**Figure A 54.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **20** : -0,1 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), 1,5 min (—), 2,0 min (—), 2,5 min (—), 3,0 min (—), 3,5 min (—), et 4,0 min (—).



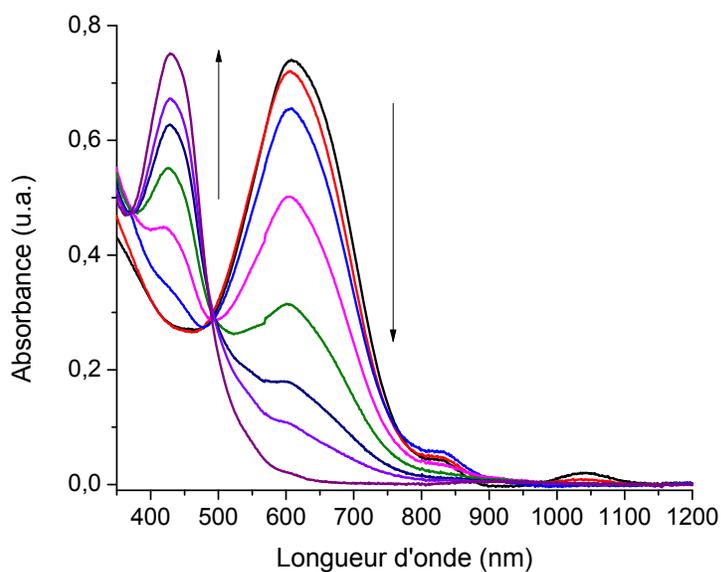
**Figure A 55.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **21** : 0,0 V (—), 1.0 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), et 1,5 min. (—).



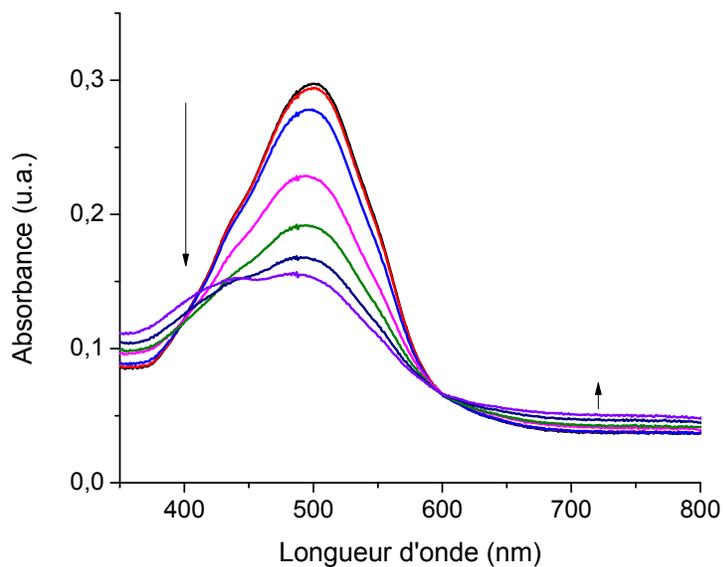
**Figure A 56.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **21** : 0,1 V après 1,0 min (—), 2,0 min (—), -0,1 V après 1,0 min (—), et -0,5 V après 1,0 min (—).



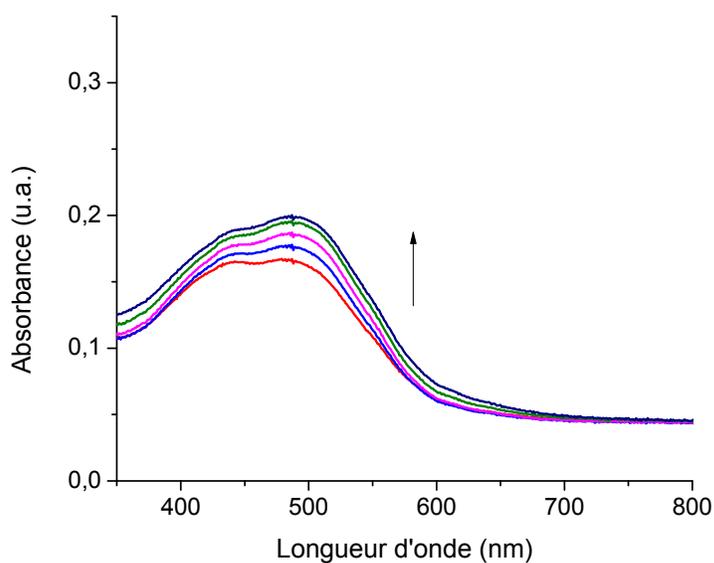
**Figure A 57.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **22** : 0,0 V (—), 0,8 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), 1,5 min (—), 2,0 min (—), 1,0 V après 0,5 min (—), 1,1 V après 0,5 min (—), et 0,1 V après 0,5 min (—), et 1,0 min (—).



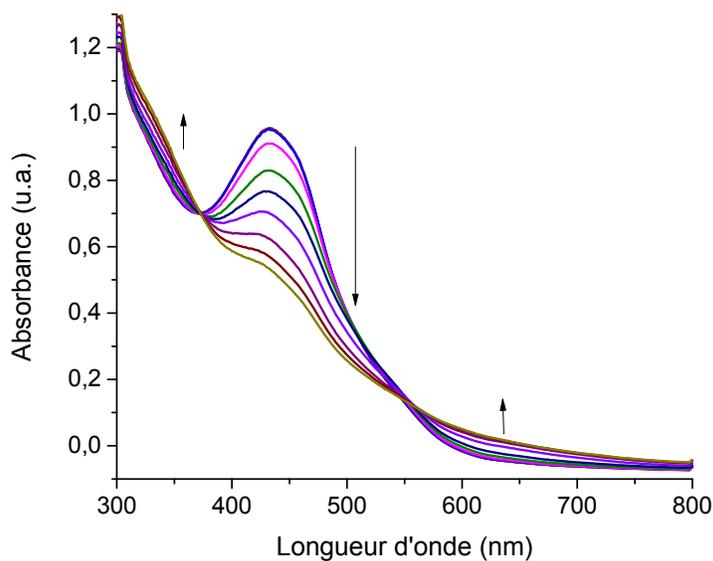
**Figure A 58.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **22** : -0,1 V après 1,0 min (—), 2,0 min (—), -0,2 V après 1,0 min (—), 2,0 min (—), -0,3 V après 1,0 min (—), 2,0 min (—), 3,0 min (—) et -0,5 V après 1,0 min (—).



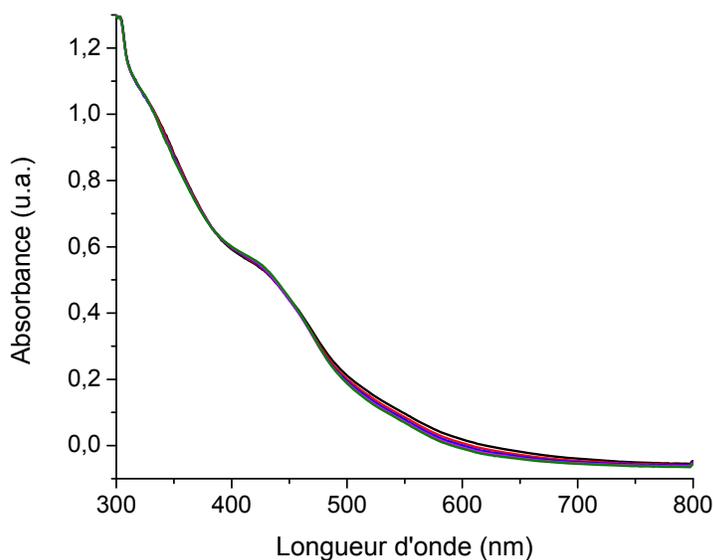
**Figure A 59.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **23** : 0,0 V (—), 0,5 V après 0,5 min (—), 0,6 V après 0,5 min (—), 0,8 V après 0,5 min (—), 1,0 V après 0,5 min (—), 1,2 V après 0,5 min (—), et 1,5 V après 1,0 min (—).



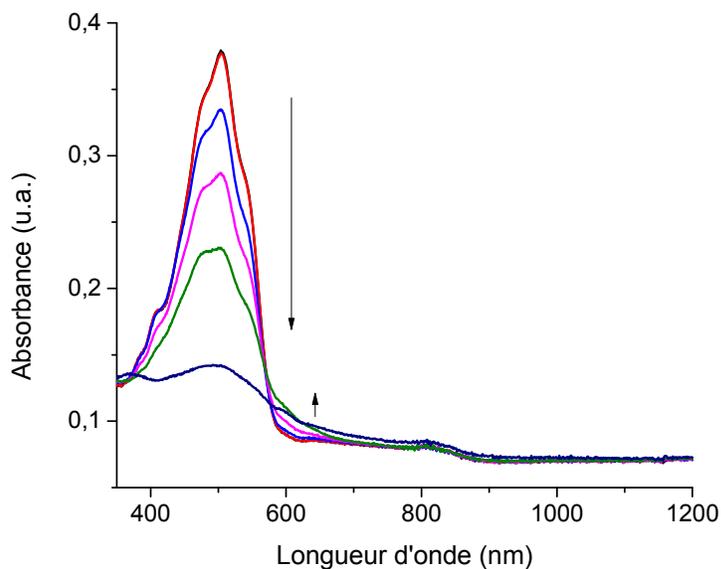
**Figure A 60.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **23** : 0,1 V après 0,5 min (—), -0,1 V après 0,5 min (—), -0,3 V après 0,5 min (—), -0,5 V après 0,5 min (—), et -0,7 V après 0,5 min (—).



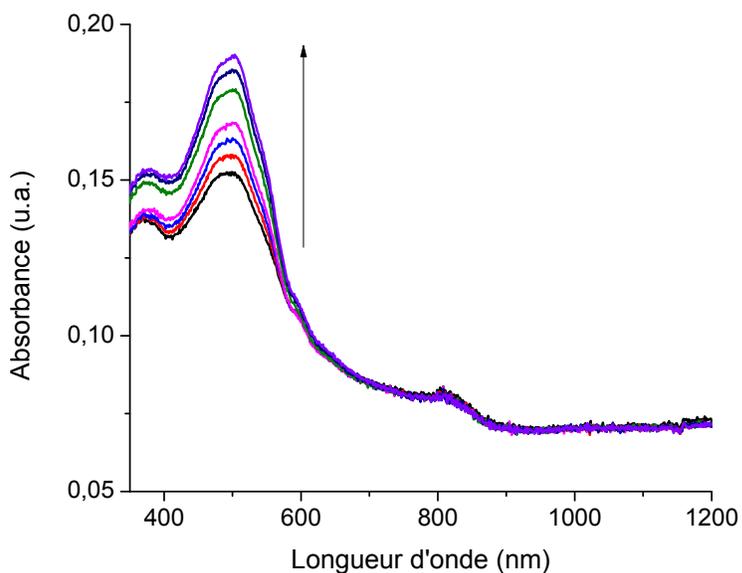
**Figure A 61.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **24** : 0,0 V (—), 0,5 V après 0,5 min (—), 0,6 V après 0,5 min (—), 0,7 V après 0,5 min (—), 0,8 V après 0,5 min (—), 0,9 V après 0,5 min (—), 1,0 V après 0,5 min (—), 1,1 V après 0,5 min (—), et 1,2 V après 0,5 min (—).



**Figure A 62.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **24** : 0,1 V après 0,5 min (—), -0,1 V après 0,5 min (—), -0,2 V après 0,5 min (—), -0,3 V après 0,5 min (—) et -0,4 V après 0,5 min (—).

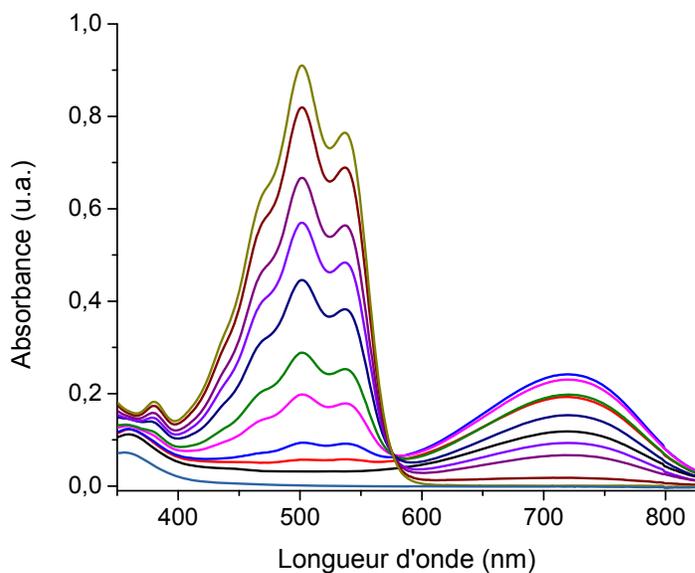


**Figure A 63.** Spectroélectrochromisme lors de l'oxydation de **25** : 0,0 V (—), 0,6 V après 0,5 min (—), 0,7 V après 0,5 min (—), 0,9 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), et 1,1 V après 0,5 min (—).

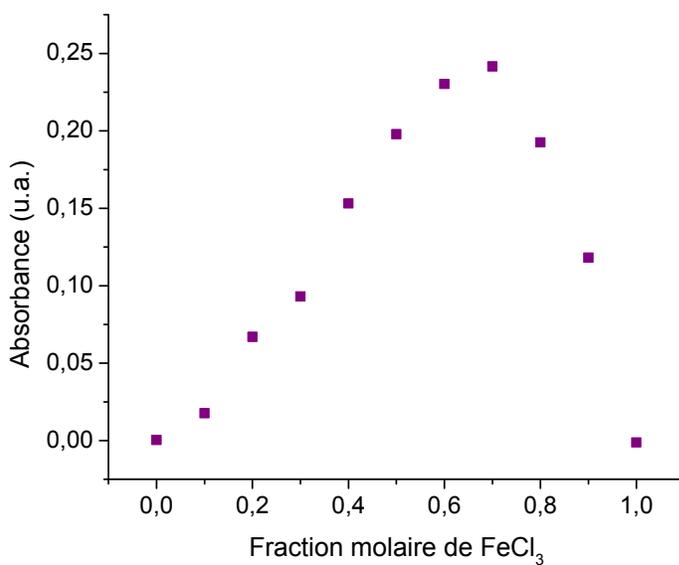


**Figure A 64.** Spectroélectrochromisme lors de la réduction de l'état oxydé de **25** : 0,1 V après 0,5 min (—), 0,0 V après 0,5 min (—), -0,1 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—) et -0,5 V après 0,5 min (—), 1,0 min (—), et 1,5 min (—).

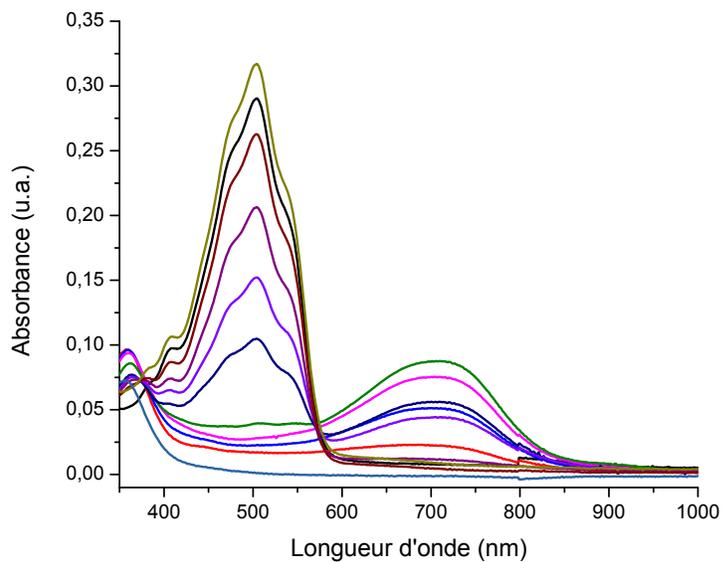
## Spectres d'absorbance et droites pour la méthode de Job



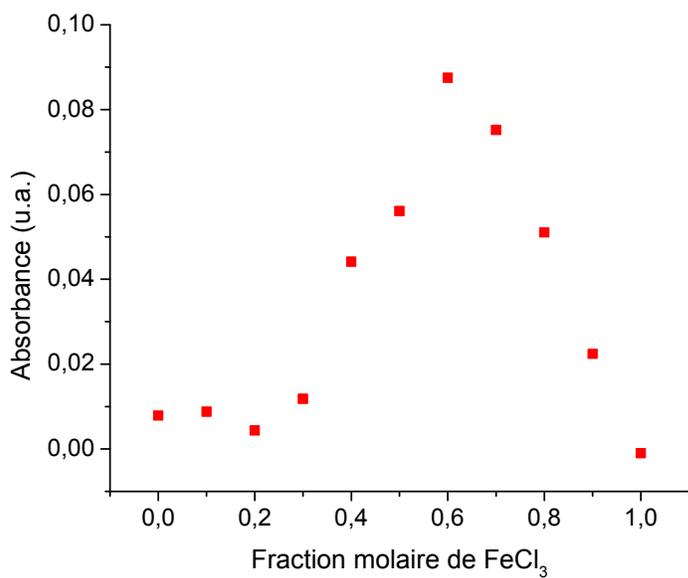
**Figure A 65.** Variation du spectre d'absorbance de **20** en fonction de la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).



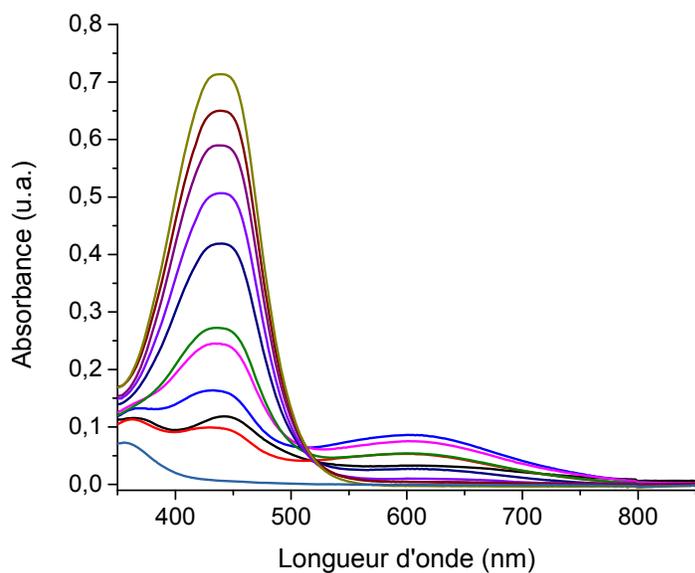
**Figure A 66.** Absorbance de **20** mesurée à 721 nm en fonction de la fraction molaire croissante en  $\text{FeCl}_3$ .



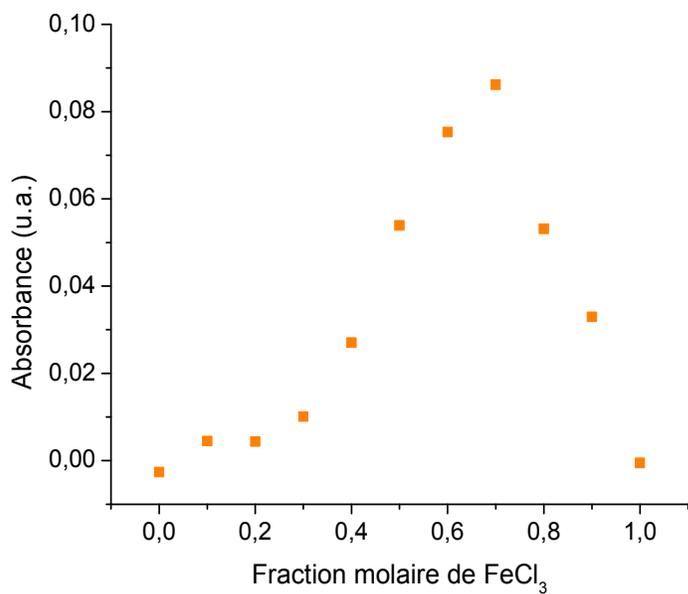
**Figure A 67.** Variation du spectre d'absorbance de **21** en fonction de la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).



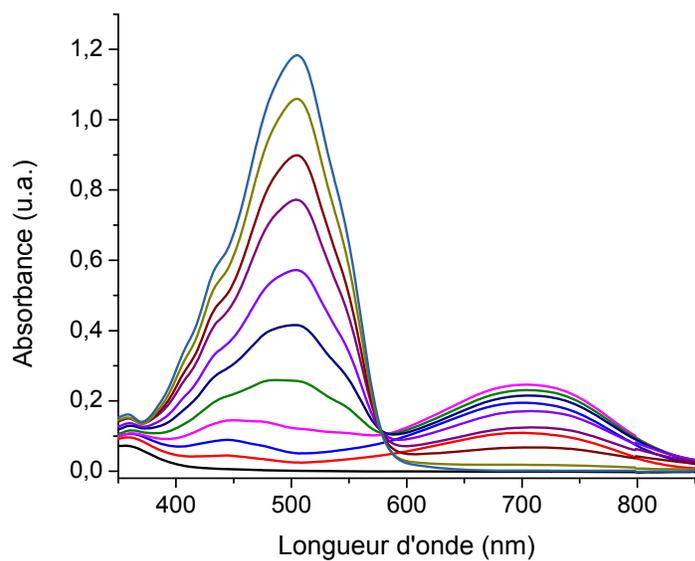
**Figure A 68.** Absorbance de **21** mesurée à 710 nm en fonction de la fraction molaire croissante en  $\text{FeCl}_3$ .



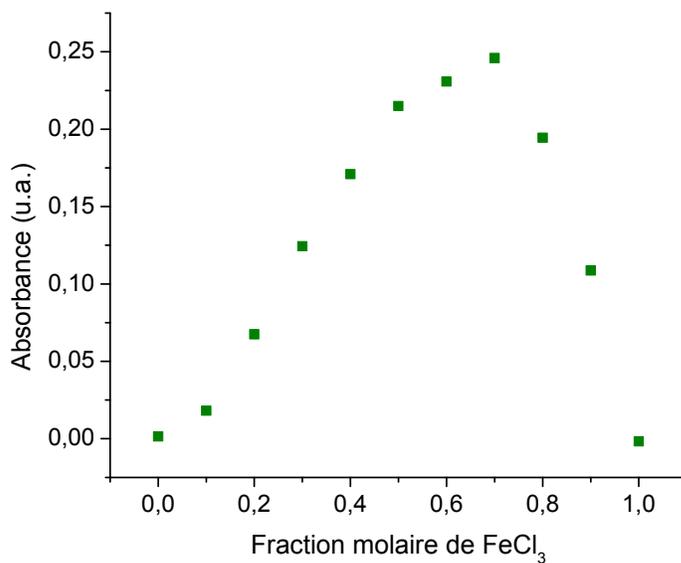
**Figure A 69.** Variation du spectre d'absorbance de **22** en fonction de la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).



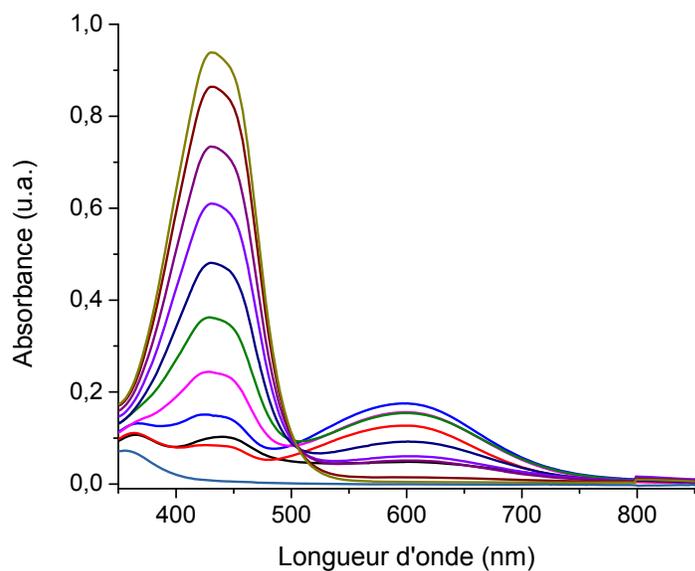
**Figure A 70.** Absorbance de **22** mesurée à 604 nm en fonction de la fraction molaire croissante en  $\text{FeCl}_3$ .



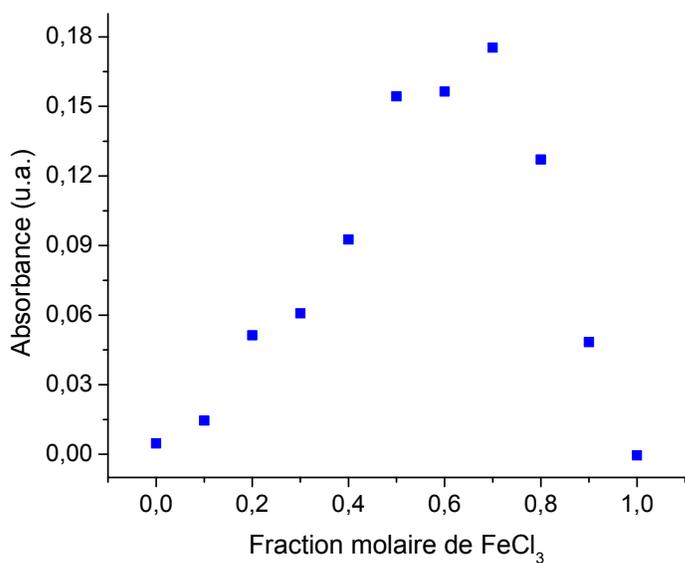
**Figure A 71.** Variation du spectre d'absorbance de **23** en fonction de la fraction molaire de FeCl<sub>3</sub> : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).



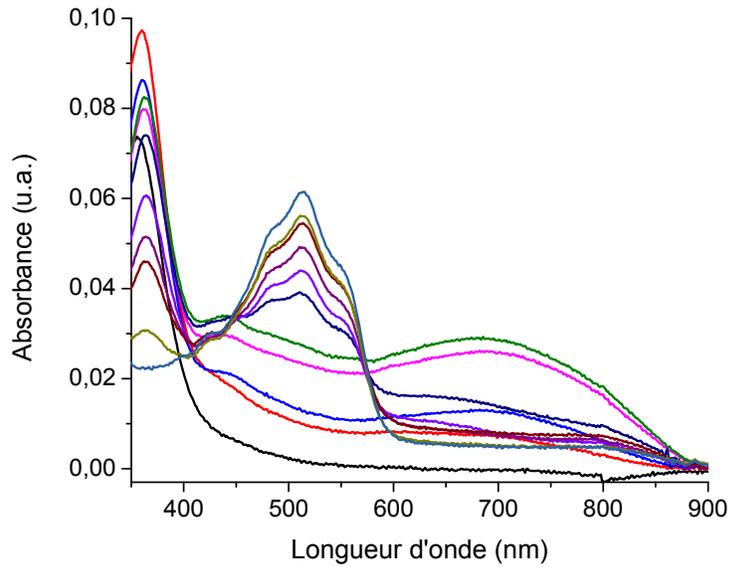
**Figure A 72.** Absorbance de **23** mesurée à 704 nm en fonction de la fraction molaire croissante en FeCl<sub>3</sub>.



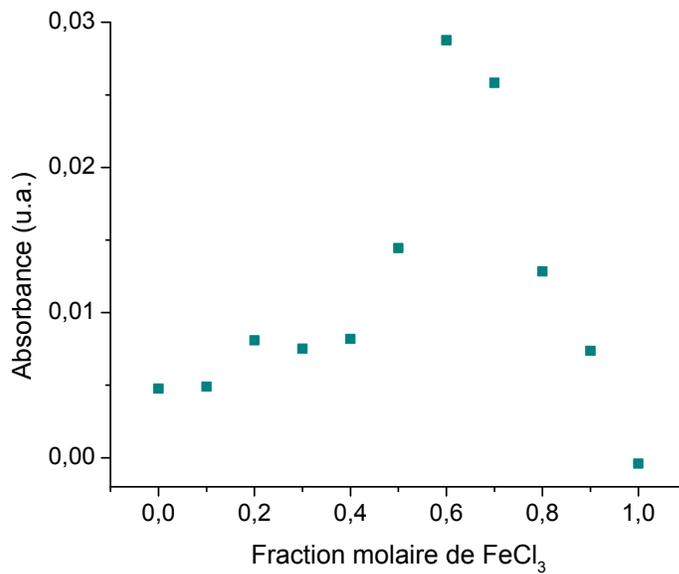
**Figure A 73.** Variation du spectre d'absorbance de **24** en fonction de la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).



**Figure A 74.** Absorbance de **24** mesurée à 601 nm en fonction de la fraction molaire croissante en  $\text{FeCl}_3$ .

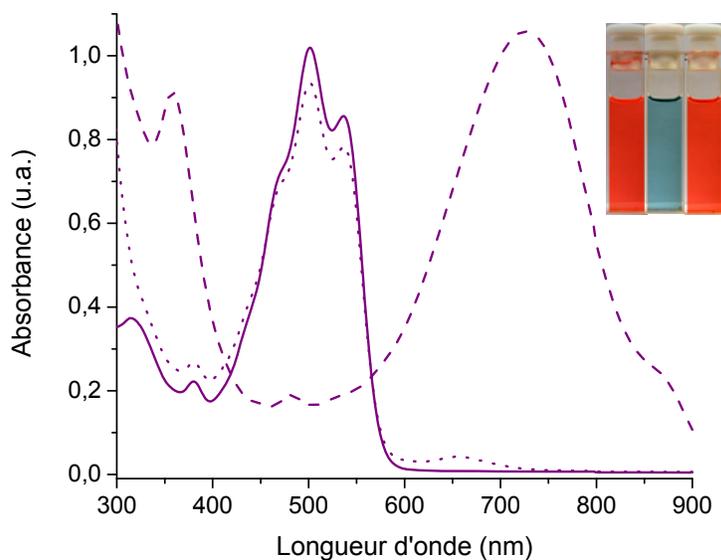


**Figure A 75.** Variation du spectre d'absorbance de **25** en fonction de la fraction molaire de  $\text{FeCl}_3$  : 0,0 (—), 0,1 (—), 0,2 (—), 0,3 (—), 0,4 (—), 0,5 (—), 0,6 (—), 0,7 (—), 0,8 (—), 0,9 (—), 1,0 (—).

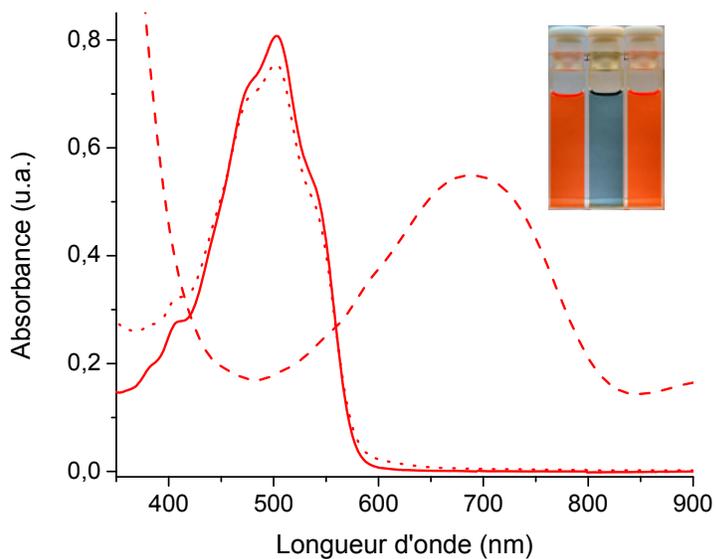


**Figure A 76.** Absorbance de **25** mesurée à 687 nm en fonction de la fraction molaire croissante en  $\text{FeCl}_3$ .

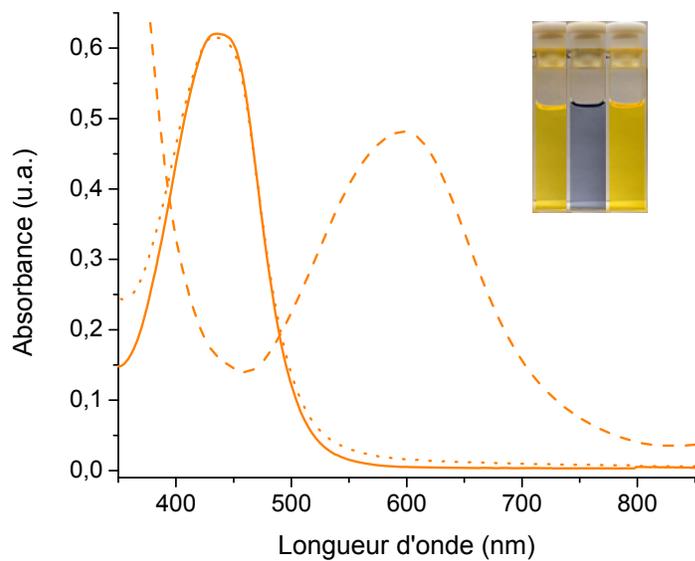
## Oxydation chimique



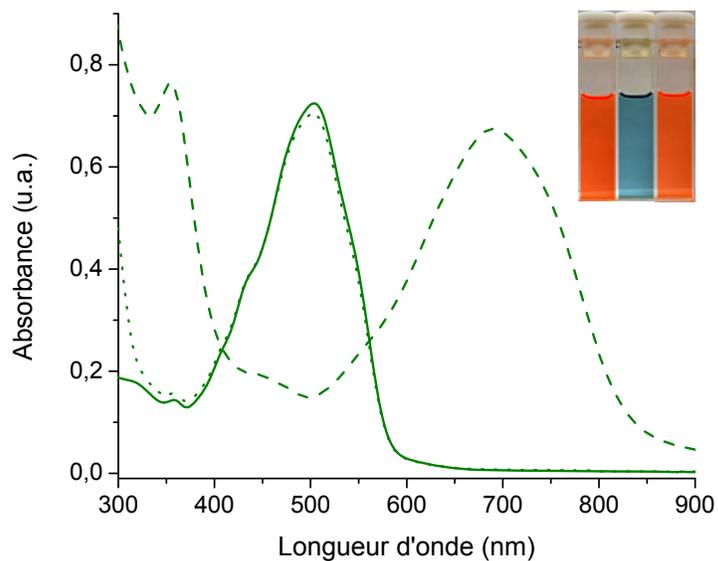
**Figure A 77.** Spectres d'absorbance de **20** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl<sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (⋯). Encadré : photos des solutions respectives.



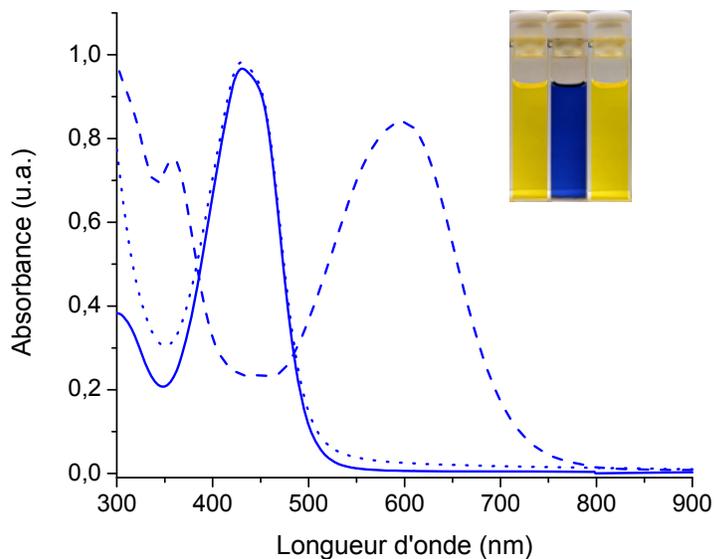
**Figure A 78.** Spectres d'absorbance de **21** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le FeCl<sub>3</sub> (---) puis neutralisé par l'hydrazine (⋯). Encadré : photos des solutions respectives.



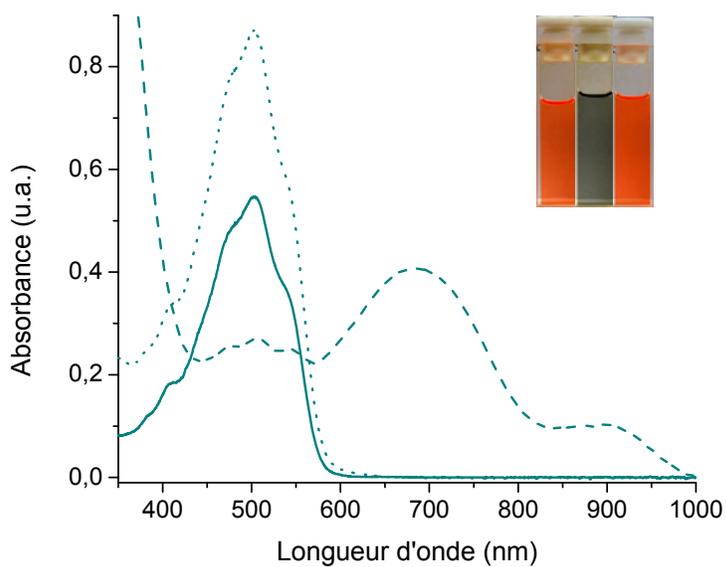
**Figure A 79.** Spectres d'absorbance de **22** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le  $\text{FeCl}_3$  (---) puis neutralisé par l'hydrazine (⋯). Encadré : photos des solutions respectives.



**Figure A 80.** Spectres d'absorbance de **23** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le  $\text{FeCl}_3$  (---) puis neutralisé par l'hydrazine (⋯). Encadré : photos des solutions respectives.

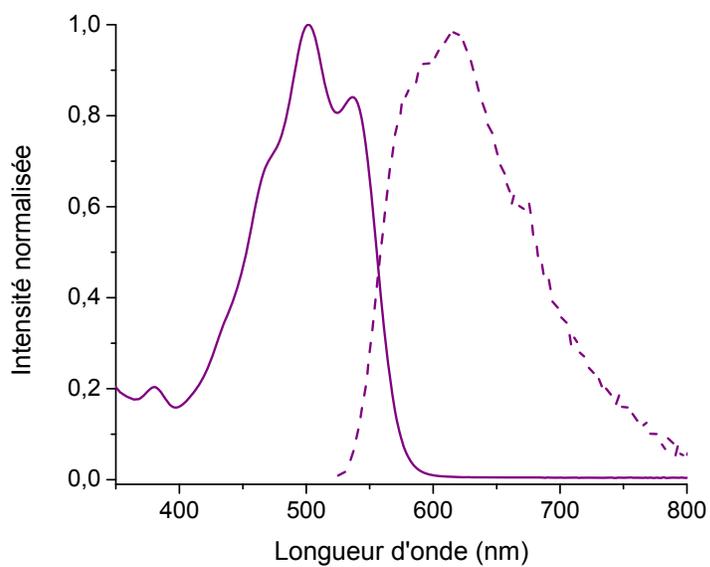


**Figure A 81.** Spectres d'absorbance de **24** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le  $\text{FeCl}_3$  (---) puis neutralisé par l'hydrazine (····). Encadré : photos des solutions respectives.

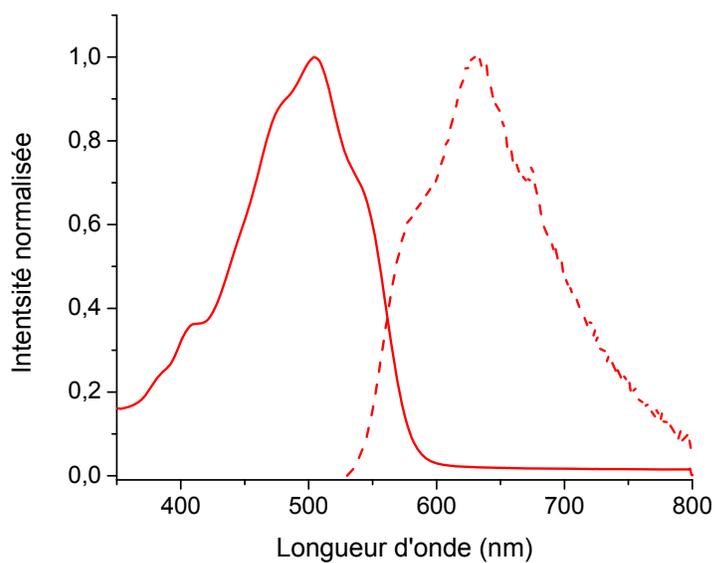


**Figure A 82.** Spectres d'absorbance de **25** en solution dans le dichlorométhane (—), oxydé chimiquement par le  $\text{FeCl}_3$  (---) puis neutralisé par l'hydrazine (····). Encadré : photos des solutions respectives.

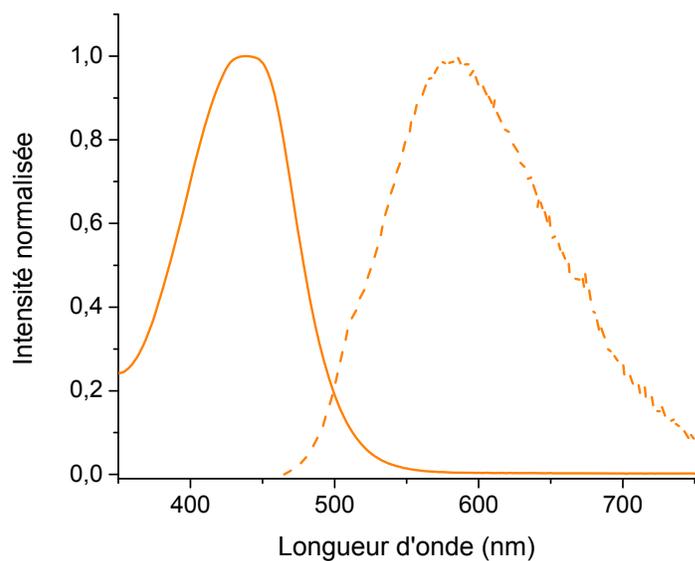
## Spectres d'absorbance et d'émission



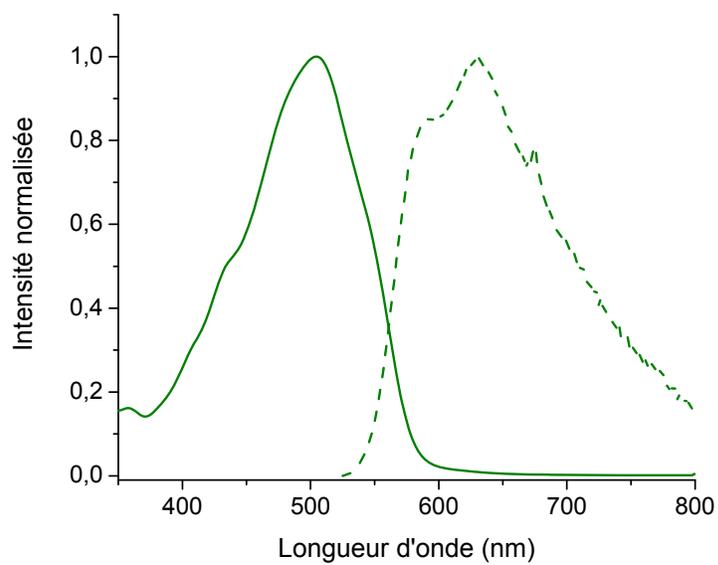
**Figure A 83.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **20**.



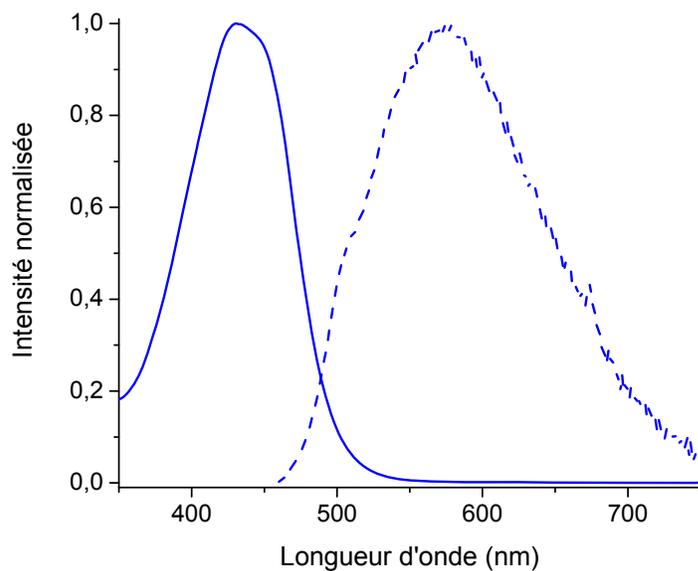
**Figure A 84.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **21**.



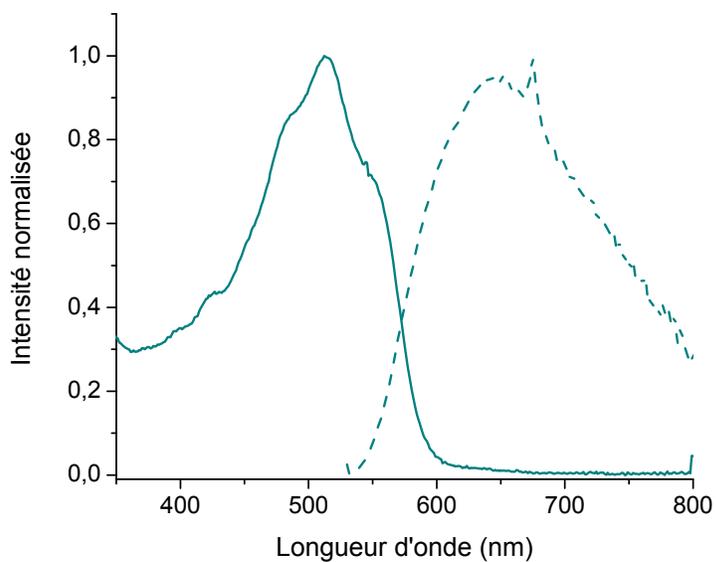
**Figure A 85.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **22**.



**Figure A 86.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **23**.

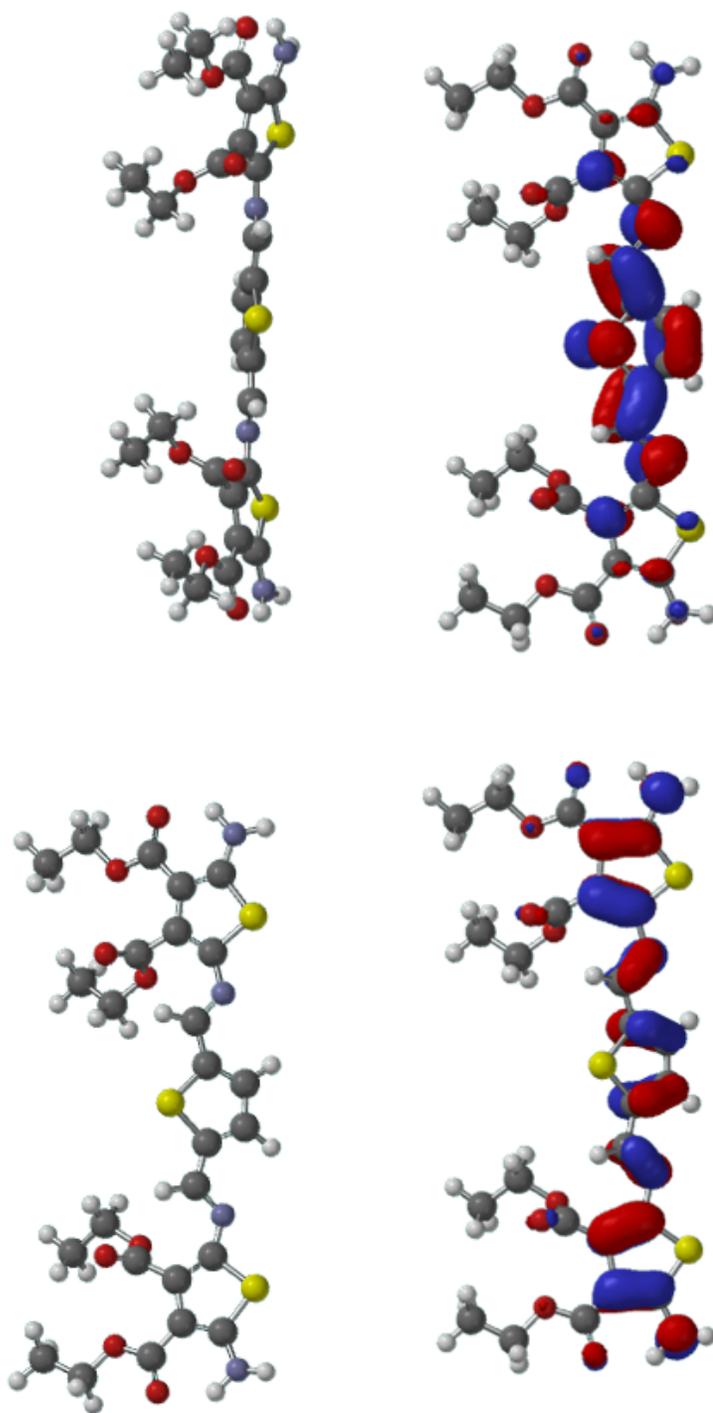


**Figure A 87.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **24**.

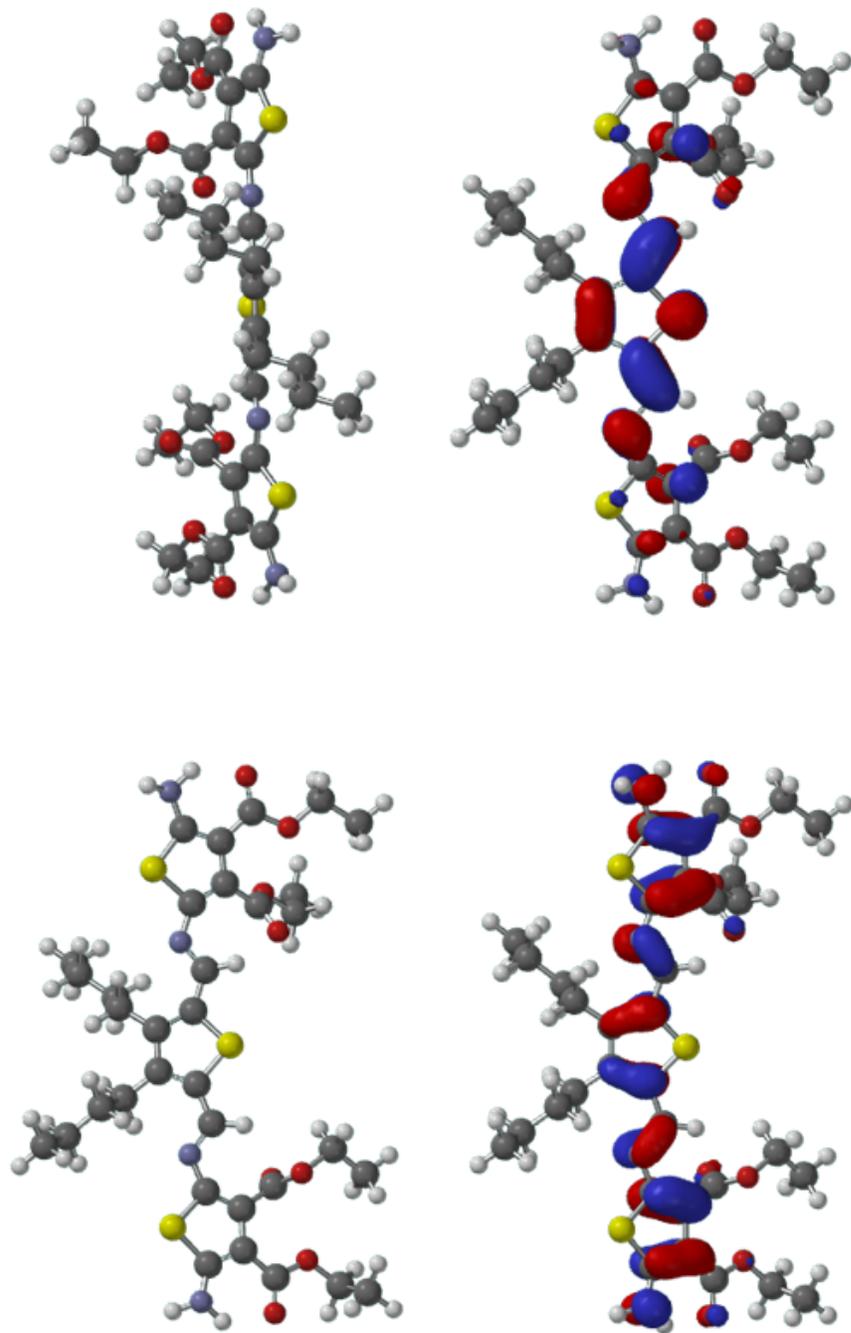


**Figure A 88.** Spectres d'absorbance (—) et d'émission (---) normalisés de **25**.

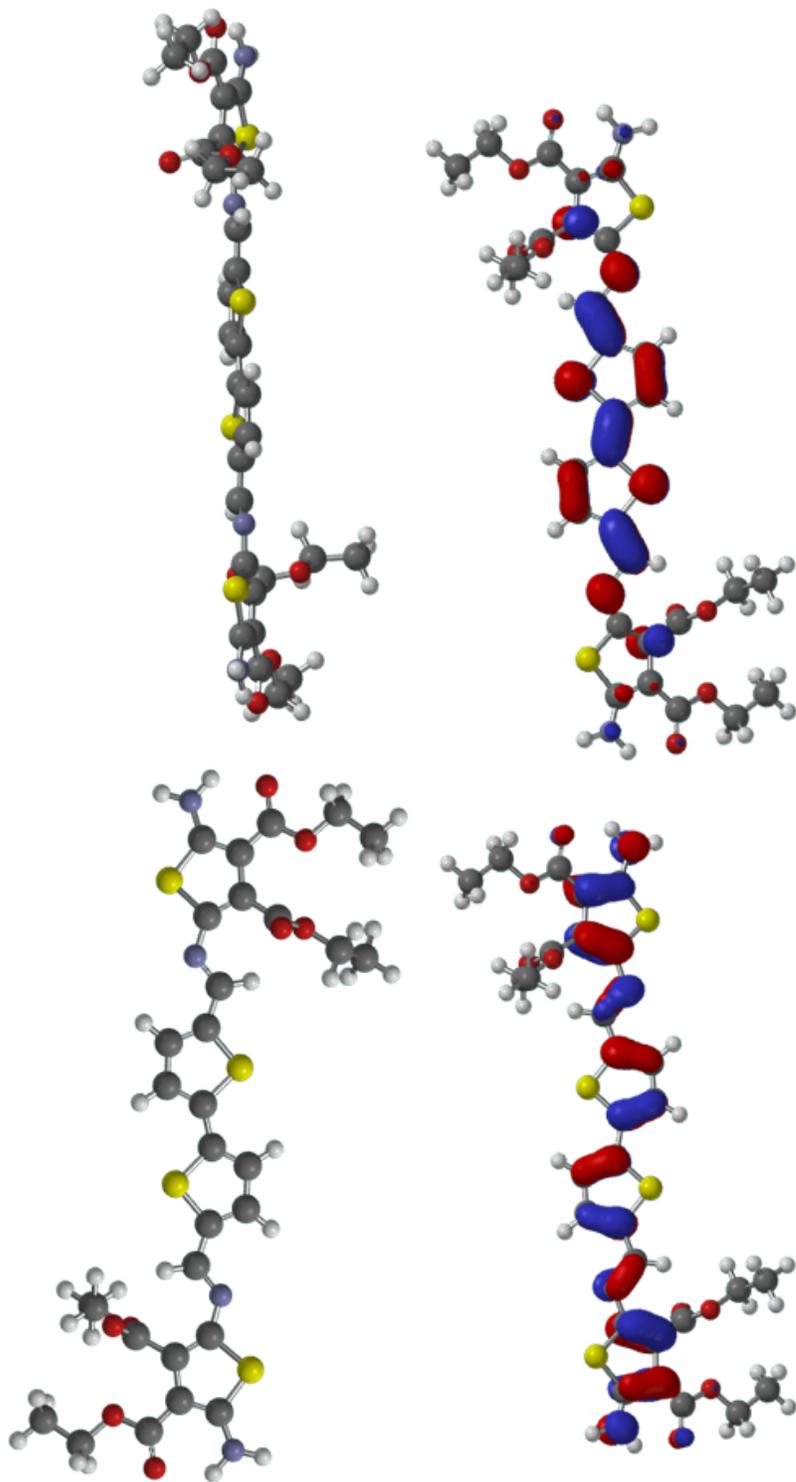
## Géométries et orbitales calculées



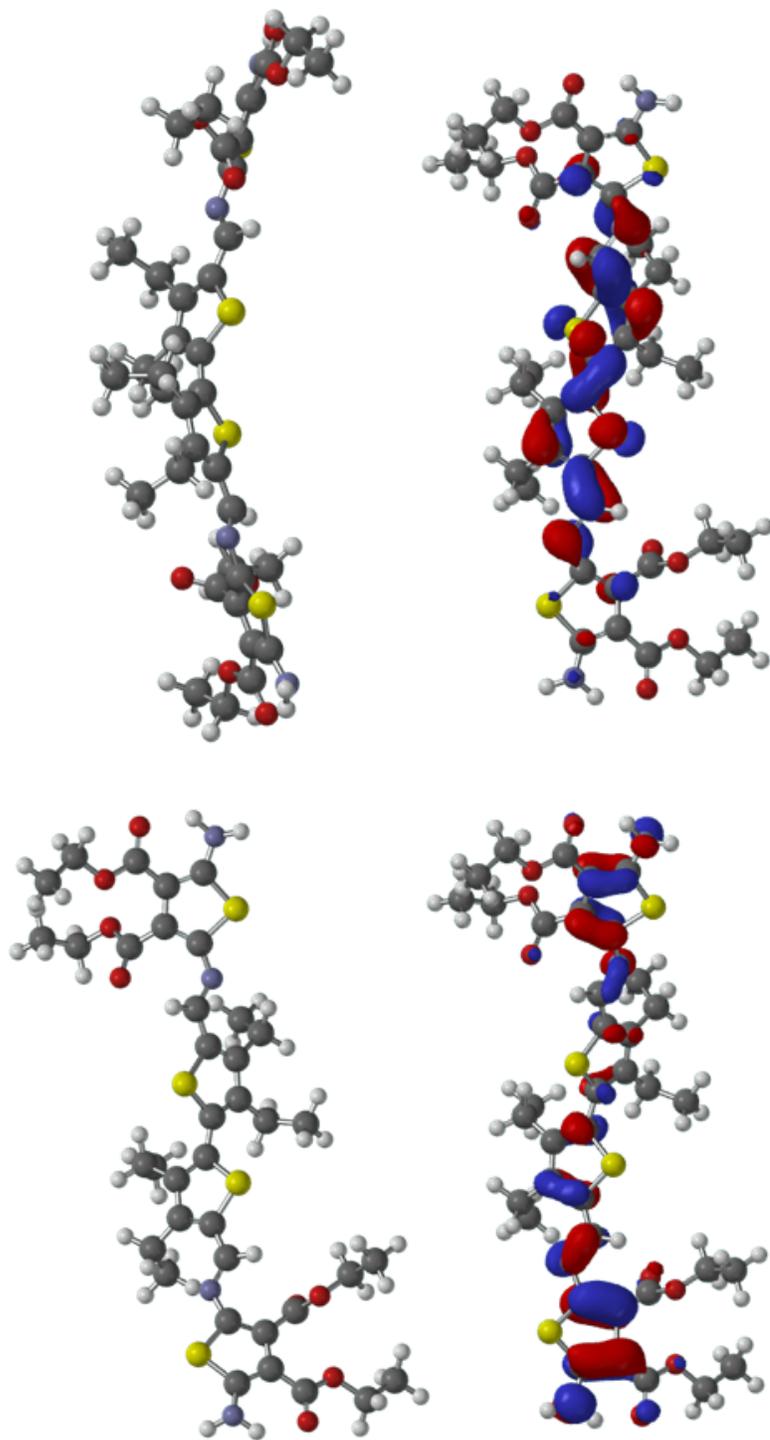
**Figure A 89.** Conformation calculée de **18** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).



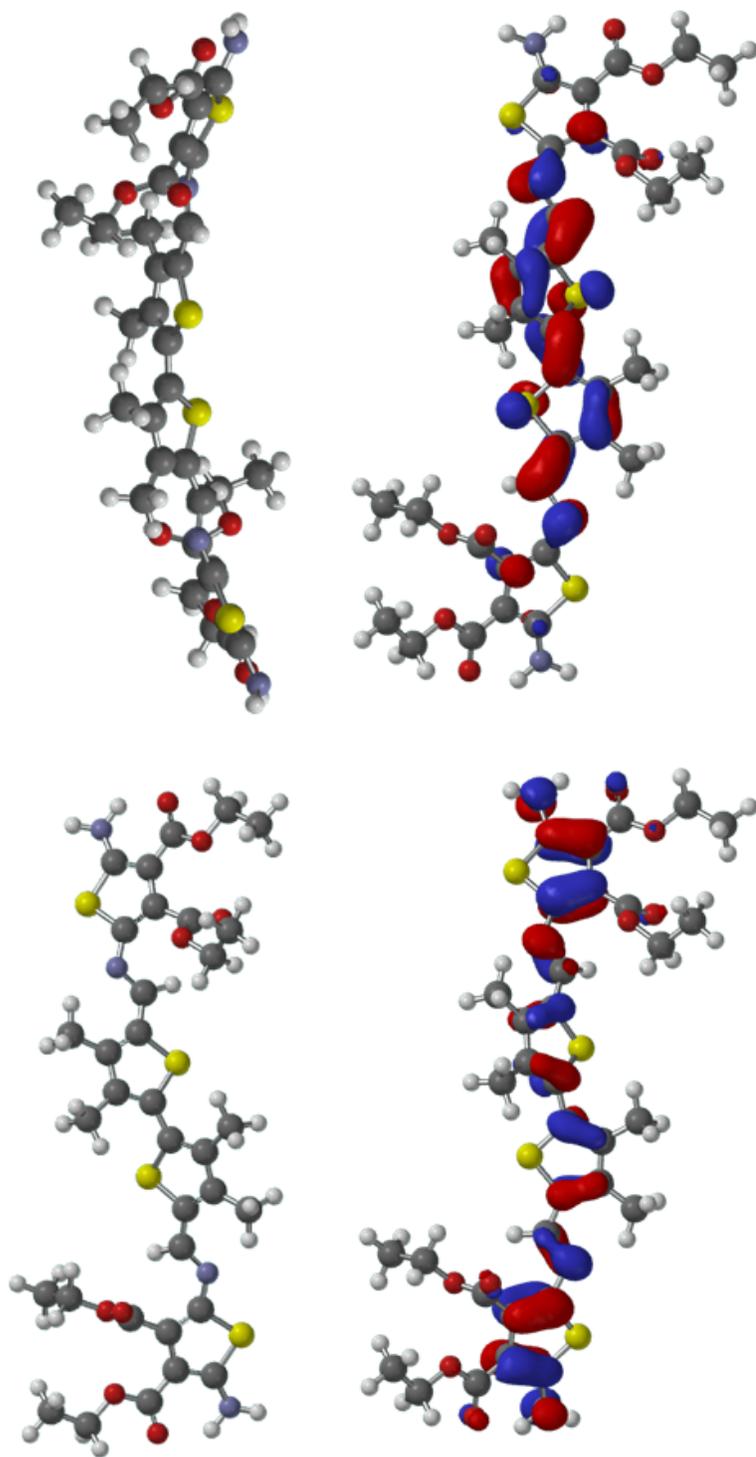
**Figure A 90.** Conformation calculée de **20** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).



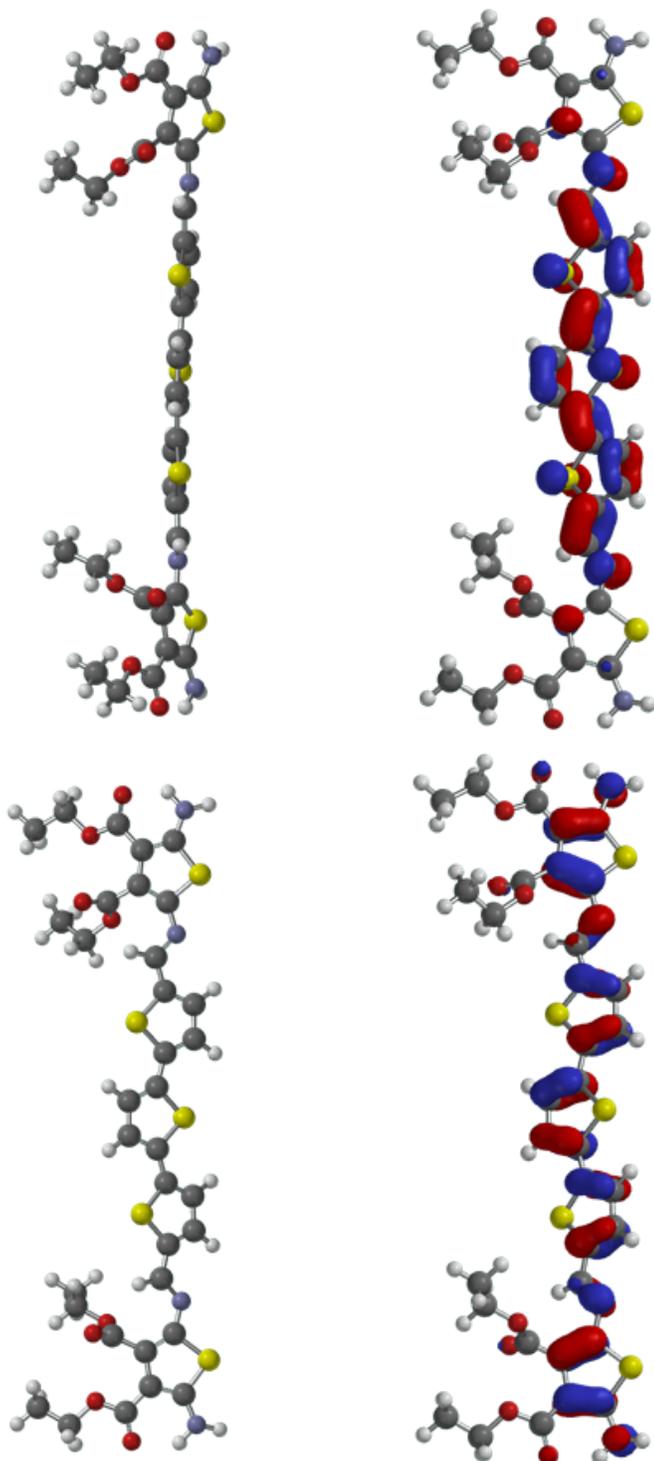
**Figure A 91.** Conformation calculée de **21** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).



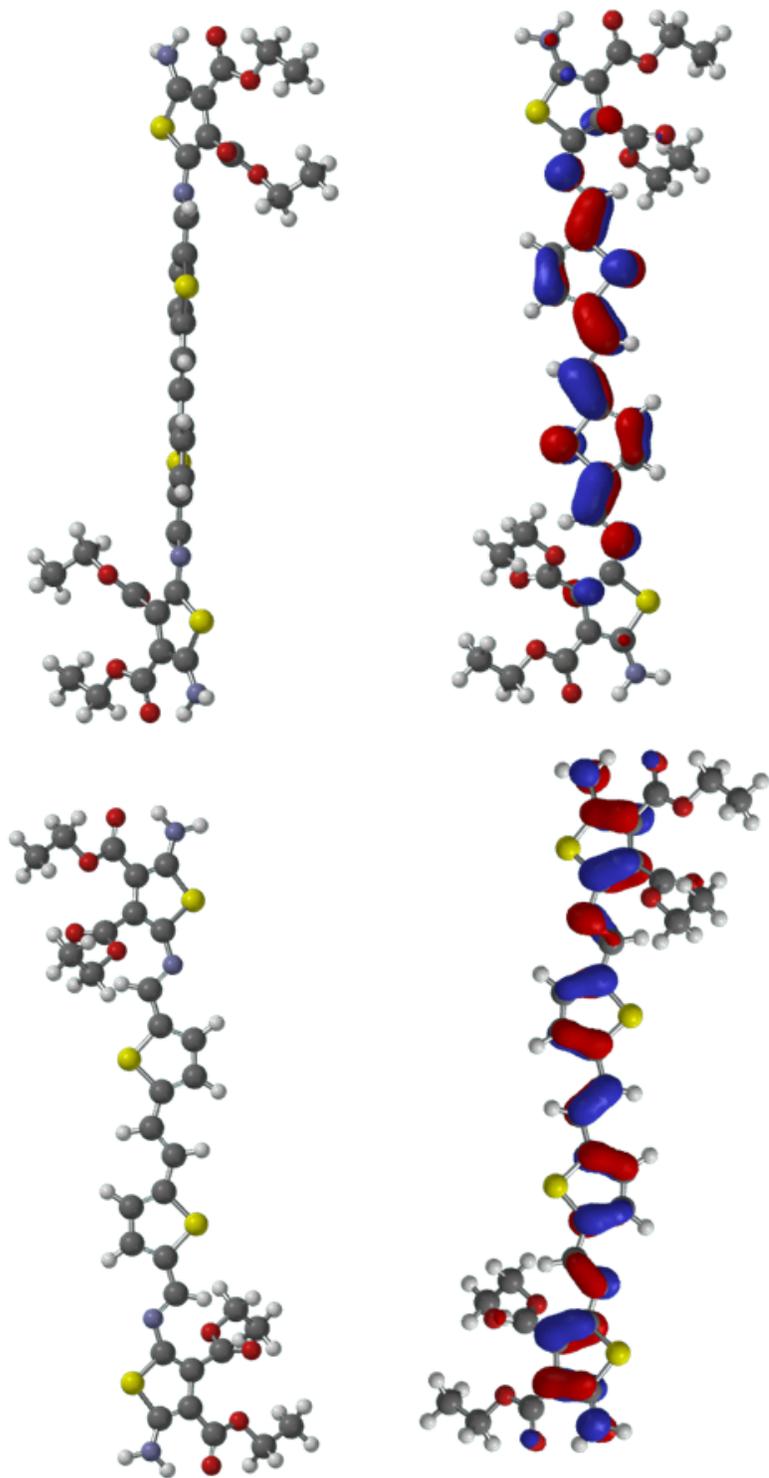
**Figure A 92.** Conformation calculée de **22-Et** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).



**Figure A 93.** Conformation calculée de **22-Me** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).

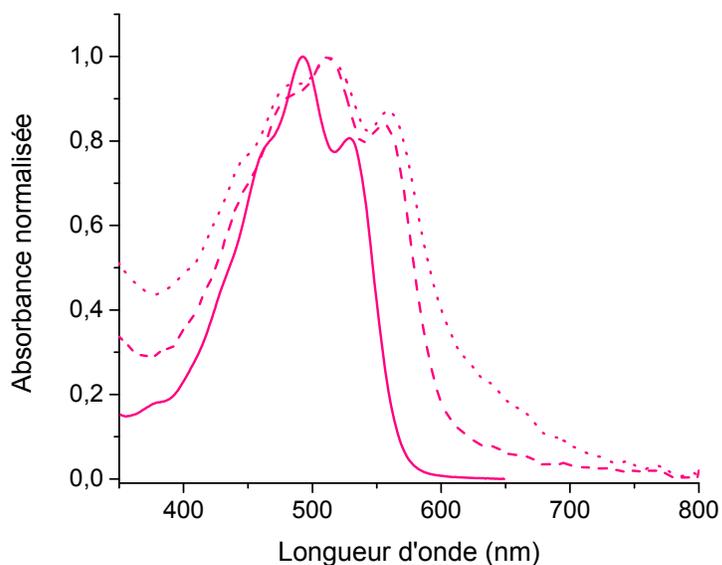


**Figure A 94.** Conformation calculée de **23** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).

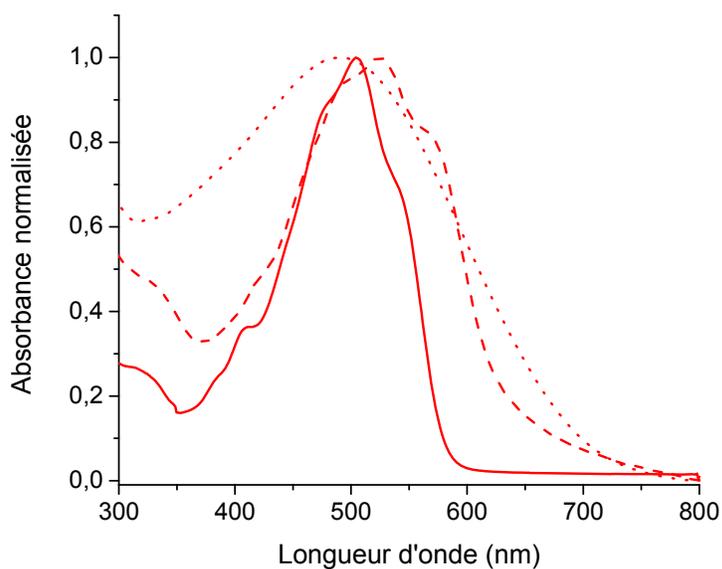


**Figure A 95.** Conformation calculée de **25** vue de face (haut, gauche) et de côté (haut, droite) ainsi que les orbitales HOMO (bas, gauche) et LUMO (bas, droite).

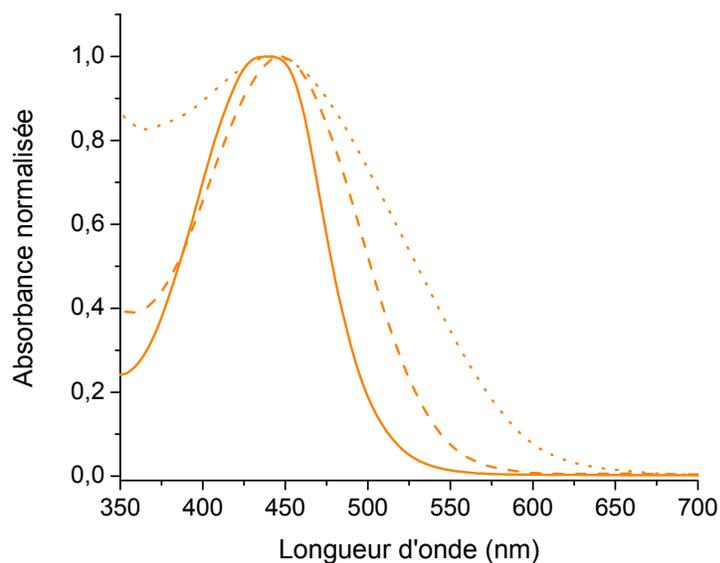
## Spectres UV-visible en solution et en film



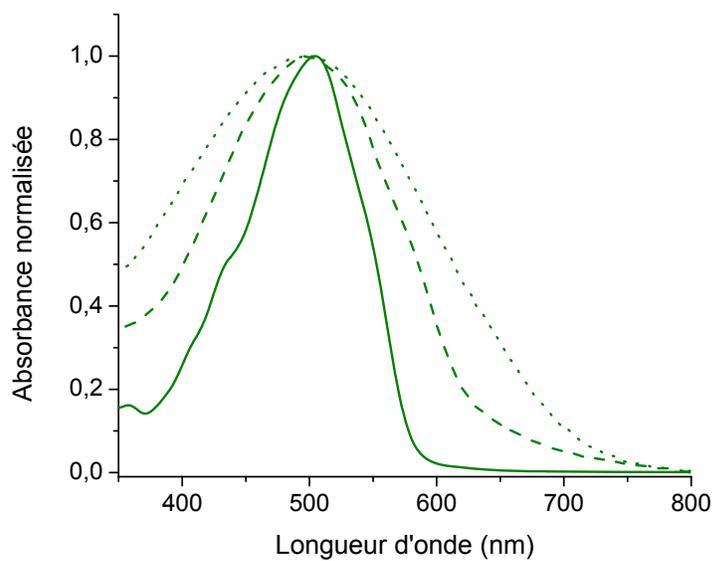
**Figure A 96.** Spectres d'absorbance normalisés de **18** en solution dans l'acétonitrile (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).



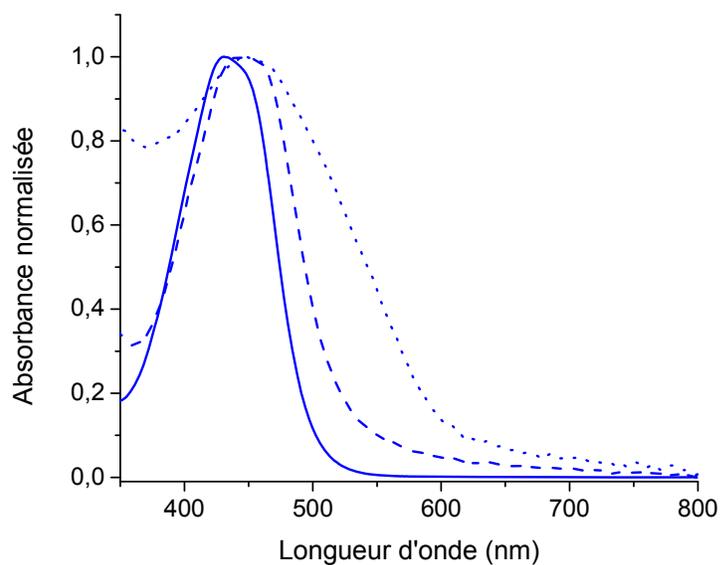
**Figure A 97.** Spectres d'absorbance normalisés de **21** en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).



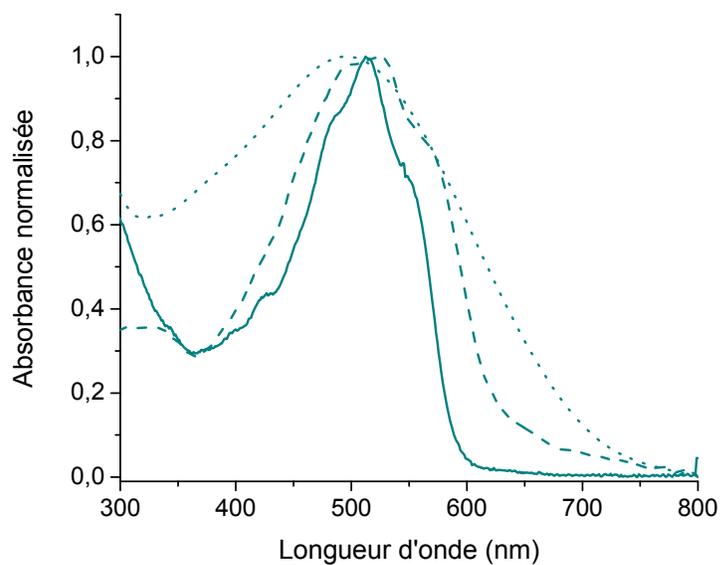
**Figure A 98.** Spectres d'absorbance normalisés de **22** en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).



**Figure A 99.** Spectres d'absorbance normalisés de **23** en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).



**Figure A 100.** Spectres d'absorbance normalisés de **24** en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).



**Figure A 101.** Spectres d'absorbance normalisés de **25** en solution dans le dichlorométhane (—), sous forme de film (---), après chauffage du film à 200°C (.....).