

Université de Montréal

**Développement de composés conjugués en étoile de
première génération incluant des liens azométhines et
études électrochimiques et photophysiques**

par

Thomas Skalski

Département de Chimie, Université de Montréal

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de maîtrise ès sciences (M.Sc.)
en Chimie

Aout 2012

© Thomas Skalski, 2012

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Développement de composés conjugués en étoile de première génération incluant des
liens azométhines et études électrochimiques et photophysiques

Présenté par :
Thomas Skalski

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur Julian Zhu, président-rapporteur
Professeur William. G. Skene, directeur de recherche
Professeure Françoise Winnik, membre du jury

Résumé

Les matériaux conjugués sont de nos jours très utilisés dans de nombreuses applications ainsi qu'en recherche. L'enchaînement des liaisons π - σ - π permet la délocalisation des électrons et d'obtenir différentes propriétés comme la conduction, la fluorescence, la chélation, etc. Ainsi, de nombreux dispositifs utilisent ces caractéristiques en vue d'obtenir de nouveaux matériaux révolutionnaires comme les cellules solaires, les transistors à effet de champs, les dispositifs électrochromiques, etc..

Les dispositifs électrochromiques font partie des dispositifs en vogue. Ils sont capables de changer de couleur selon le potentiel électrique appliqué. Ils se distinguent par la simplicité du mode de conception et ils ne nécessitent pas de fonctionner dans des conditions drastiques comme une atmosphère contrôlée. Ces dispositifs sont actuellement utilisés et commercialisés comme fenêtre intelligente, camouflage, papier électronique et carte de visite personnalisée pour n'en nommer que quelques-uns.

Deux propriétés sont essentielles pour que des composés puissent être utilisés dans ces familles de dispositifs : la réversibilité à l'oxydation et la stabilité à l'air et à la lumière. Dans le groupe de recherche du professeur W.G. Skene, l'axe principal de recherche est basé sur la conception de nouveaux matériaux conducteurs comportant des liaisons azométhines. Les principaux matériaux étudiés sont des dérivés de thiophènes et de fluorènes. De précédents résultats ont montré que plusieurs produits issus de la réaction de condensation entre les dérivés du 2,5-diaminothiophène et de thiophènes diformylés menaient à des produits possédant d'excellentes propriétés photophysiques et électrochimiques.

C'est en partant de ces résultats encourageants qu'il a été choisi de synthétiser une nouvelle famille de produits avec un nouveau substrat fonctionnalisé. Ce dernier possède d'excellentes propriétés électrochimiques et photophysiques : la triphénylamine.

Deux familles de produits ont été synthétisées qui possèdent toutes comme cœur une triphénylamine. Cette dernière a été modifiée de façon à créer une, deux ou trois liaisons azométhines avec différents thiophènes. Deux dérivés du thiophène ont été choisis afin d'étudier l'influence des groupements donneurs et accepteurs sur ces nouveaux types de composés encore jamais étudiés.

Les résultats des différentes synthèses et analyses ont été effectués par RMN, spectrométrie de masse, spectrométrie d'absorbance UV-Visible, fluorescence et voltampérométrie cyclique sont rapportées dans le présent recueil.

Mots-clés : triphénylamine, thiophène, azométhine, fluorescence, dopage, électrochimie.

Abstract

Conjugated materials are been used in many applications and fundamental research, owing in part to their high degree of conjugation. They further have opto-electronic properties that are compatible for use as conjugated materials in many devices including solar cells, organic field effect transistors, organic light emitting diodes and electrochromic devices. The latter are of particular interest because their colors that can be changed when a potential is applied. The advantage of these color switching materials compared to other opto-electronic devices is their simple fabrication that can be done under ambient conditions. Electrochromic devices have found many consumer applications including mirrors, tunable windows, camouflage and electronic paper, to name a few examples.

The focus of our research group is the preparation of new conjugated materials based on azomethine. Previous efforts from the group demonstrated that azomethines having the required properties for use in electrochromic devices (electrochemical reversibility and air stability) were possible when using a 2,5-diaminothiophene derivative as a building block. It was also demonstrated that color tuning of both the neutral and oxidized states was possible when coupling 2,5-diaminothiophene with various heterocyclic arylaldehydes. Despite the many examples of azomethines studied in our group, fundamental structure-property relationships of these conjugated materials are still not understood. The objective of this thesis was therefore to prepare to new conjugated azomethines from triarylamine aldehydes. The objective was also to examine the opto-electronic properties of these novel azomethines, including the effect of the degree of conjugation and type of triphenylamine aldehyde precursor on the absorbance, electrochemical properties, and fluorescence.

Keywords : triphenylamine, thiophene, azomethine, fluorescence, doping, electrochemistry.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Table des matières	v
Liste des abréviations	vii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Remerciements	xviii
Introduction	1
Les triarylamines dans les matériaux organiques.....	7
Propriétés.....	9
Utilisation	10
Caractéristiques	10
Méthode de synthèse	13
Une triarylamine pas comme les autres : la TPA	13
Des propriétés spectroscopiques intenses	14
Stabilité	15
Oxydation et radical cation	15
Donneur accepteur	17
Utilisation pour une diode électroluminescente	18
Utilisation pour une cellule photovoltaïque organique	20
Utilisation pour une mémoire organique.....	22
Utilisation pour un dispositif électrochromique	25
Les thiophènes et le lien azométhine	27
Propriétés photophysiques	32
Propriétés électrochimiques	33
Thiophènes et hétérocycles aromatiques liés par des liens azométhines	33
L'intermédiaire oxydé.....	34

Objectifs	36
Charte des composés	38
Partie expérimentale.....	39
Produit utilisés.....	39
Méthode analytique.....	39
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	39
Spectrométrie de masse.....	40
Spectroscopie d'absorbance UV-visible	40
Voltampérométrie cyclique.....	40
Synthèses.....	41
Synthèse du 2,5-diaminothiophène-3,4-dicarboxylate d'éthyle (1).....	41
Synthèse du 2-amino-3-carbonitrile-4,5-[b]-cyclohexylthiophène (2).....	42
Synthèse du 4-formyl-N,N-diphénylaniline (3).....	42
Synthèse du bis-(4-formyl-N-phenyl)aniline (4).....	43
Synthèse du tris-(4-formyl-N-phenyl)amine (5).....	44
Méthode générale de synthèse des produits de couplage entre 1 et 3, 4 et 5.....	45
Méthode générale de synthèse des produits de couplage entre 2 et 3, 4 et 5.....	46
Discussion	48
Synthèse	49
Cristallisation des composés	64
Étude spectroscopique UV-visible et spectroscopie d'émission.....	66
L'intermédiaire oxydé.....	74
Composé 6, 7 et 8.....	74
Composé 9, 10 et 11.....	85
Électrochimie	89
Annexes.....	i

Liste des abréviations

A : accepteur

APTS : acide paratoluènesulfonique

CHAT : 2-amino-3-cyano-4-5-[b]-cyclohexylaminothiophène

D : donneur

d : doublet

Dt : doublet détriplé

DABCO : 1,4-diazobicyclo(2,2,2)octane

DAT : 2,5-diaminothiophène-3,4-dicarboxylique acide diéthyléther

DMF : diméthylformamide

DRAM : « *Dynamic Random Access Memory* » mémoire organique volatile, acronyme de « mémoire dynamique à accès aléatoire »

DSC : « *Differential Scanning Calorimetry* » analyse calorimétrique différentielle

E_{pa} : potentiel d'oxydation

E_{pc} : potentiel de réduction

E_g^{elect} : gap énergétique déterminé par l'étude électrochimique

E_g^{opt} : gap énergétique déterminé par l'étude spectroscopique

eq : équivalent

eV : électron volts ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$)

g/mol : unité de masse molaire moléculaire : gramme par mole

HOMO : « *Highest Occupied Molecular Orbital* » orbitale moléculaire la plus haute occupée

Hz : unité de fréquence : hertz

ICT : « *Intramolecular Charge Transfert* » Transfert de charge intramoléculaire

K-OMS : tamis moléculaire octaédrique à cation potassium

λ_{abs} : longueur d'onde d'absorbance exprimée en nanomètre

λ_{em} : longueur d'onde d'émission exprimée en nanomètre

LUMO : « *Lowest unoccupied molecular orbital* » orbitale moléculaire la plus basse vacante

m : multiplet

M : unité de la molarité exprimée en mol/L

MHz : mégahertz (1 MHz = 10⁶ Hz)

NH₂-NH₂ : hydrazine (hydrate : nH₂O)

nm : nanomètre (1x10⁻⁹ m)

OFET : « *Organic Field Effect Transistor* » Transistor organique à effet de champs

OLED : « *Organic Light Emitting Diode* » Diode électroluminescente Organique

OPV : « *Organic Photovoltaic* » cellule organique photovoltaïque

PA : polyacétylène

PC : polycarbazole

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxithiophène)

Pf : polyfurane

PF : polyfluorène

Φ_n : rendement quantique

PPy : polypyrroles

PT : polythiophène

q : quadruplet

RMN : résonance magnétique nucléaire

s : singulet

SRAM : « *Static Random Access Memory* » mémoire organique volatile, acronyme de « mémoire statique à accès aléatoire »

t : triplet

TAA : triarylamine

TBAP : tétrabutylammonium perchlorate

TBAPF₆ : tétrabutylammonium hexafluorophosphate

TEA : triéthylamine

TFA : acide trifluoroacétique

TGA : « *thermogravimetric analysis* » acronyme de : analyse thermogravimétrique

TMS : triméthylsilane

TPA : triphénylamine

Tt : triplet détriplé

USB : « universal serial bus » acronyme de bus universel en série

UV : ultraviolet

UV-vis : spectroscopie ultraviolet et visible

WORM : « *write-once-read-many* » mémoire organique non volatile, acronyme de « une écriture et plusieurs lectures ».

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des études de cellules solaires sur les composés de la figure 12 avec le C60 ou le PCBM comme accepteur. ²⁶	22
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des maximums d'absorbances des composés en solution, des composés dopés, des spectres d'émission des composés étudiés en solution ainsi que la valeur énergétique de la bande interdite calculée en nm et en électron volts.	69
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes oxydations et réductions des composés 6 à 11 , réalisés dans une solution de TBAPF ₆ de concentration 0,1 M dans l'acétonitrile	90
Tableau 4 : Données spectroscopiques des composés développées par Liou et coll. réalisées dans le toluène avec comme référence le 9,10-diphénylantracène. ⁵⁶	94
Tableau 5 : Compilation des résultats de l'étude électrochimique des composés de Liou et coll. Les mesures ont été réalisées dans une solution électrolytique de TBAP de concentration 0,1 M en utilisant comme référence Ag/Ag ⁺ . ⁵⁶	95

Liste des figures

Figure 1 : Unités polymériques les plus couramment utilisées dans l'électronique organique.....	1
Figure 2 : Représentation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, exemple d'un mécanisme de transfert de charge intramoléculaire dans le cas d'un dispositif OPV et modèle proposé pour l'amélioration des dispositifs.....	3
Figure 3 : Diagramme de Jablonski.	4
Figure 4 : Mécanisme de fonctionnement de différents dispositifs de l'électronique organique : cellule photovoltaïque ou OPV (1), diode électroluminescente organique ou OLED (2) et mémoire organique (3).....	5
Figure 5 : Mécanisme et structure d'un dispositif électrochrome de type bicouche. Les deux composés passent à l'état final à un état chargé qui est stabilisé par l'électrolyte M.	7
Figure 6 : Exemples de triarylamines plus ou moins encombrés et utilisés dans les dispositifs électroniques.....	8
Figure 7 : Structure des polymères fluorescents.	12
Figure 8 : Structure de résonance de la TPA par effet mésomère.....	14
Figure 9 : Mécanisme de dimérisation de la TPA par oxydation électrochimique lors de la formation du radical cation. ²²	16
Figure 10 : Stabilisation du radical cation de la TPA lors de l'oxydation électrochimique en présence d'un groupement méthyle. ²²	17
Figure 11 : Exemple de TPAs fonctionnalisées et utilisées dans des dispositifs de l'électronique organique de type OLED.	19
Figure 12 : Dérivés de TPAs fonctionnalisés dans la réalisation de cellules photovoltaïques organique. ²⁶	21
Figure 13 : Dérivés de TPAs fonctionnalisés et utilisés dans la réalisation de mémoires organiques à bases de polyimides.	23
Figure 14 : Dérivés de TPAs utilisés dans la réalisation de mémoires organiques à bases de polymères pendants.	24

Figure 15 : Composés étudiés par Yen et coll. lors de l'étude de dispositifs électrochromiques. ²²	26
Figure 16 : Étude électrochromique du composé 2 présenté à la figure 15. Reproduction en accord avec l'aimable autorisation du professeur G. S. Liou. ²² 27	27
Figure 17 : Schéma réactionnel de la formation d'une liaison azométhine par la réaction de condensation catalysée entre une amine primaire et un aldéhyde.	28
Figure 18 : Représentation simplifiée d'une partie des composés étudiés dans le groupe de recherche du professeur W.G. Skene.	30
Figure 19 : Schéma réactionnel de la synthèse sélective d'un dimère et d'un trimère : i) éthanol à reflux, catalysé par le TFA; ii) <i>n</i> -butanol et TFA ou TiCl ₄ -DABCO-toluène ; iii) isopropanol ou éther di- <i>n</i> -butylique et TFA.	31
Figure 20 : Charte des composés synthétisés et étudiés.	38
Figure 21 : Structure des thiophènes DAT 1 et CHAT 2 ainsi que leur numérotation respective.	41
Figure 22 : Structure schématique des produits de condensation entre les différentes TPAs 3 , 4 et 5 et le thiophène 1	45
Figure 23 : Structure schématique des produits de condensation entre les différentes TPAs 3 , 4 et 5 et le thiophène 2	46
Figure 24 : Structure schématique des composés synthétisés au cours de cette étude : un cœur donneur de type <i>p</i> et des liaisons imines en position <i>para</i> de chaque phényle.	48
Figure 25 : Voie de synthèse linéaire en deux étapes permettant d'obtenir sélectivement la TPA 3	49
Figure 26 : Mécanisme général proposé par Vilsmeier et Haack en 1927 pour la formation du réactif à partir du DMF et du POCl ₃ . ¹²⁰	50
Figure 27 : Mécanisme proposé par Vilsmeier et Haack appliqué à la formation de la TPA 1 . ^{120,121}	51
Figure 28 : Mécanisme proposé par voie basique pour la synthèse du 2-amino-3-carbonitrile-4,5-[b]-cyclohexylthiophène.	53
Figure 29 : Premier essai de la synthèse du composé 6	56

Figure 30 : Deuxième essai de la synthèse du produit 6 en présence de desséchant : tamis moléculaire ou P ₂ O ₅	57
Figure 31 : Mécanisme proposé par l'équipe du professeur S. L. Suib pour la formation de la fonction azométhine en présence d'un aldéhyde ou d'une cétone avec une amine primaire en présence du catalyseur K-OMS. ¹²⁵	58
Figure 32 : Troisième essai de la synthèse du composé 6 par changement de catalyseur.	59
Figure 33 : Quatrième essai de synthèse du composé 6 par changement de solvants du type alcool : éthanol, isopropanol et <i>tert</i> -butanol.....	60
Figure 34 : Structure envisageable de type polymère et dendrimère à partir de la TPA 4 et 5 en présence du thiophène 1	61
Figure 35 : (a) Représentation de Cram de la TPA dans l'espace. (b) exemple de structure permettant d'obtenir un composé plan et cristallin. ¹³⁴	65
Figure 36 : Courbes de spectrométrie d'absorbance UV-visible normalisées des composés 6 à 11	66
Figure 37 : Représentation des différentes conformations spatiales que peut prendre le cyclohexyle sur le thiophène 2	68
Figure 38 : Spectre d'absorbance du composé 6 et spectre d'émission. (a) excitation à 422 nm : intersection à 483 nm, maximum d'émission à 511 nm, (b) excitation à 441 nm. Intersection par étirement à 483 nm, maximum d'émission à 510 nm. ..	73
Figure 39 : Formation du radical cation en présence d'un agent dopant appliqué au composé 6	75
Figure 40 : (a) Composé 6 , (b) composé 7 et (c) composé 8 en solution dans le dichlorométhane : (1) seul en solution, (2) dopé au chlorure de fer (III) et réduit par l'hydrazine (3).	76
Figure 41 : Courbes d'absorbance du composé 6 , à l'état neutre, dopé au chlorure ferrique (III) et réduit par l'hydrazine.	77
Figure 42 : Composé 6 et 6' sous illumination ambiante et sous irradiation.	78
Figure 43 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de Job pour le composé 6 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de Job pour le composé 6 à une longueur d'onde d'absorbance de 577 nm.	79

Figure 44 : De gauche à droite : augmentation de la fraction molaire en chlorure ferrique. (a) variation de couleur du composé 6 au cours de la méthode de Job, (b) composé 7 , (c) composé 8	81
Figure 45 : Flacons de la Figure 44 prient sous irradiation UV à la longueur d'onde 234 nm au cours de la méthode de Job : (a) composé 6 , (b) composé 7 , (c) composé 8	83
Figure 46 : Composé 6 : (a) : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine ; (b) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV à 234 nm ; (c) courbe d'absorbance des échantillons des flacons 1, 2 et 3.	84
Figure 47 : (a) Composé 9 , (b) composé 10 , (c) composé 11 : couleurs des composés seuls en solution (1), dopé au chlorure de fer (III) (2) et réduit par l'hydrazine (3).	86
Figure 48 : De gauche à droite : augmentation de la fraction molaire en chlorure ferrique. (a) variation de couleur du composé 9 au cours de la méthode de Job, (b) composé 10 , (c) composé 11	87
Figure 49 : (a) Composé 9 , (b) composé 10 , (c) composé 11 : couleurs des composés seuls en solution (1), dopé au TFA (2) et réduit par la triéthylamine (3).	88
Figure 50 : Diagramme de voltampérométrie cyclique des composés 6 à 11 (de haut en bas), concentration en solution $1,0 \times 10^{-3}$ M dans l'acétonitrile, l'électrolyte de concentration 0,1 M est le TBPF ₆ , le ferrocène est utilisé comme étalon interne à 1×10^{-3} M, vs Ag/Ag ⁺ à 100 mV/s.....	89
Figure 51 : Molécules développées par Liou et coll. ⁵⁶	93
Figure 52 : Courbes d'absorbances du composé 7 , à l'état neutre, dopé au chlorure ferrique (III) et réduit par l'hydrazine.	i
Figure 53 : Courbes d'absorbances du composé 8 , à l'état neutre, dopé au chlorure ferrique (III) et réduit par l'hydrazine.	ii
Figure 54 : Composé 7 sous illumination ambiante et sous lumière UV.....	i
Figure 55 : Composé 8 sous illumination ambiante et sous lumière UV.....	i
Figure 56 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 7 en présence de chlorure de fer (III), (b) Courbe de job pour le composé 7 à une longueur d'onde d'absorbance de 593 nm.	ii

Figure 57 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 8 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé 8 à une longueur d'onde d'absorbance de 610 nm.	iii
Figure 58 : (a) Composé 7 : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine. (b) courbe d'absorbance des échantillons 1, 2 et 3. (c) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV.	iv
Figure 59 : (a) Composé 8 : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine. (b) courbe d'absorbance des échantillons 1, 2 et 3. (c) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV.	v
Figure 60 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 9 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé 9 à une longueur d'onde d'absorbance de 521 nm.	vi
Figure 61 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 10 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé 10 à une longueur d'onde d'absorbance de 536 nm.	vii
Figure 62 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 11 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé 11 à une longueur d'onde d'absorbance de 556 nm.	viii
Figure 63 : (a) Composé 9 , (b) composé 10 , (c) composé 11 . Courbes d'absorbance : seuls en solution, dopé avec le chlorure ferrique, réduit à l'hydrazine.	x
Figure 64 : (a) Composé 9 , (b) composé 10 , (c) composé 11 . Courbes d'absorbance : seuls en solution, dopé avec l'acide trifluoroacétique, réduit à la triéthylamine. .	xii
Figure 65 : Spectre d'absorbance du composé 7 et spectre d'émission. (a) excitation à 405 nm : intersection à 483 nm, maximum d'émission à 511 nm. (b) excitation à 445 nm : intersection à 485 nm, maximum d'émission à 521 nm. (c) excitation à 465 nm : intersection à 485 nm, maximum d'émission à 527 nm.	xiv
Figure 66 : Spectre d'absorbance du composé 8 , pics d'intensités maximales à 444 nm, et à 468 nm. Spectres d'émission. (a) excitation à 444 nm : intersection à 489 nm, maximum d'émission à 535 nm. (b) excitation à 468 nm : intersection à 489 nm, maximum d'émission à 537 nm.	xv

Figure 67 : Spectre d'absorbance du composé 9 , maximum d'intensité à 438 nm et spectre d'émission. Excitation à 438 nm : intersection à 490 nm, maximum d'émission à 520 nm.	xvi
Figure 68 : Spectre d'absorbance du composé 10 , maximum d'intensité à 415 nm et à 462 nm et spectre d'émission. (a) excitation à 415 nm : intersection à 500 nm, maximum d'émission à 539 nm, (b) excitation à 462 nm : intersection à 504 nm, maximum d'émission à 540 nm.	xvii
Figure 69 : Spectre d'absorbance du composé 11 , maximum d'intensité à 456 nm et à 474 nm et spectre d'émission. (a) excitation à 456 nm : intersection à 517 nm, maximum d'émission à 538 nm, (b) excitation à 474 nm : intersection à 517 nm, maximum d'émission à 556 nm.	xviii
Figure 70 : Spectre RMN ^1H du composé 6 dans le DMSO deutéré.	xix
Figure 71 : Spectre RMN ^{13}C du composé 6 dans le DMSO deutéré.	xix
Figure 72 : Spectre RMN ^1H du composé 7 dans le DMSO deutéré.	xx
Figure 73 : Spectre RMN ^{13}C du composé 7 dans le DMSO deutéré.	xx
Figure 74 : Spectre RMN ^1H du composé 8 dans le DMSO deutéré.	xxi
Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du composé 8 dans le DMSO deutéré.	xxi
Figure 76 : Spectre RMN ^1H du composé 9 dans le DMSO deutéré.	xxii
Figure 77 : Spectre RMN ^{13}C du composé 9 dans le DMSO deutéré.	xxii
Figure 78 : Spectre RMN ^1H du composé 10 dans le DMSO deutéré.	xxiii
Figure 79 : Spectre RMN ^{13}C du composé 10 dans le DMSO deutéré.	xxiii
Figure 80 : Spectre RMN ^1H du composé 11 dans le DMSO deutéré.	xxiv
Figure 81 : Spectre RMN ^{13}C du composé 11 dans le DMSO deutéré.	xxiv

*« Il y en a qui sont faits pour
commander et d'autres pour
obéir. Moi je suis fait pour les
deux : ce midi, j'ai obéi à mes
instincts en commandant un
deuxième pastis. » Pierre Dac*

Remerciements

Je remercie tout d'abord le professeur William G. Skene qui a accepté ma candidature dans son groupe de recherche à la fin mai 2010. Ce fut un réel plaisir d'intégrer pour la seconde fois son groupe de recherche après un précédent stage de trois mois en 2008. Au cours de ces deux années passées, il m'a permis de me former un peu plus en synthèse organique, mais aussi en électrochimie, spectroscopie d'absorbance et de fluorescence. J'ai pu découvrir plus en profondeur le milieu des matériaux conjugués grâce aux nombreux congrès auxquels il m'a convié à m'inscrire afin de me faire pratiquer mon anglais, mais aussi de faire partager mes résultats. Lorsque je rencontrais des difficultés, il m'a toujours conseillé, orienté et soutenu en tout temps. Il m'a donné toute sa confiance et j'ai essayé de faire en sorte de ne jamais le décevoir.

C'est au tour du jeune docteur Stéphane Dufresne que je dois présenter mes remerciements. Mon mentor et mon encadrant durant mon stage de 2008 et au démarrage de ma maîtrise. Il m'a formé en synthèse et en caractérisation pour les différentes familles de matériaux que nous développons dans le groupe. Grâce à lui, mon sujet de recherche a pu se développer beaucoup plus tôt. Sa bonne humeur, son esprit pour la franche rigolade, son aide précieuse, sa patience, sa gentillesse et sa sympathie sans compter son amitié m'ont énormément touché et m'ont beaucoup apporté afin de réaliser cette étude.

Andréanne Bolduc, étudiante au doctorat, est indispensable au sein de notre groupe de recherche. Je lui porte une profonde amitié et énormément de sympathie. Tout comme Stéphane, elle a toujours été là pour moi, dans les bons et les mauvais moments que j'ai rencontrés. Elle m'a aussi beaucoup soutenu. Toujours garante de la bonne humeur et la bonne marche du groupe, elle a fait énormément pour moi au cours de ces deux dernières années, conseils, corrections, aides en tout genre, copilote et conductrice... De plus, elle a eu la dure tâche d'essayer de corriger ce mémoire à la veille de son

départ pour l'Allemagne. Andréanne, mon amie, je te dois énormément : merci du fond du cœur. Andréanne, je te souhaite beaucoup de courage et de chance pour ta future soutenance. Alors, tu vas bientôt devenir docteur?

Les deux docteurs Charlotte Malet et Matthieu Starck m'ont aussi beaucoup apporté au cours de mon passage dans le groupe. Je me dois de les remercier aussi : que se soit en synthèse organique, rédaction, caractérisation, corrections ou aide en tout genre, je leur dois beaucoup. De plus, Charlotte a eu la dure tâche comme Andréanne de corriger ce manuscrit et de m'orienter durant tout le temps où nous avons travaillé ensemble. Personne fiable sur qui j'ai pu m'appuyer lorsque j'avais besoin d'aides et de conseils j'ai toujours pu compter sur elle et je suis fier de pouvoir la compter parmi mes amies. Elle a eu aussi la gentillesse et la patience de m'accompagner au service d'urgence lors de mon accident en mai 2011 dernier.

Je dois congratuler Denis Deschenes pour toute son aide qu'il m'a apportée durant ces deux années passées à l'Université de Montréal. Il m'a donné de nombreux conseils prolifiques, émanant de son professionnalisme hors pair. Sans lui aussi, mon projet n'aurait pas beaucoup avancé. Il fut aussi pour moi une vraie source d'inspiration et un véritable ami.

Je dois aussi remercier les collègues de Denis Deschenes qui sont Hélène Laliberté, Huguette Diné et Line Pepin. Tous les quatre font partie des techniciens de laboratoire de l'Université de Montréal. Durant ces années, elles m'ont grandement apporté : aide, soutiens que ce soit dans ma recherche ou pendant mes fonctions de démonstrateur en enseignement.

Au sein de l'Université de Montréal, je dois aussi remercier Pierre Ménard-Tremblay et Sylvain Essiembre, agents de recherche au département de chimie de l'Université de Montréal. Leurs aides, conseils et amitiés m'ont beaucoup touché sans compter leurs bonnes humeurs et leurs humours au quotidien.

Je porte à présent mes remerciements vers mon amie, ma tendre moitié : Marie-Andrée Plante avec qui j'ai passé d'excellents moments au cours de ces derniers mois de recherches et d'écritures durant lesquels elle m'a énormément soutenu.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide du centre régional de Résonance Magnétique Nucléaire et le centre régional de spectrométrie de masse à savoir Geneviève Beaudry-Dubois et Sylvie Bilodeau. Je dois remercier pour leur patience et leur gentillesse Marie-Christine Tang et Alexandra Furtos pour avoir pris soin de mes composés afin qu'ils puissent être caractérisés.

Les quatre membres des ateliers mécaniques et électroniques du département de chimie sont aussi à remercier : Yves Teasdale, Louis Beaumont, Martin Lambert et Jean François Myre. J'ai une grande pensée pour Yves à qui j'ai confié de nombreux équipements électroniques, dont une clef USB de l'Université de Montréal qui contenait toutes mes recherches depuis le début et qui a grillé. Il a pris beaucoup de temps pour essayer d'extraire et de sauver mes données.

Pierre Lavallée et Fabrice Galaud, membres du laboratoire de chimie combinatoire de l'Université de Montréal, m'ont aussi beaucoup simplifié la tâche en synthèse grâce à la formation et à l'emploi du réacteur microonde. De plus, ils m'ont permis d'obtenir de nombreux conseils et de l'équipement essentiel à ma recherche au cours de ces deux dernières années.

Je vais adresser aussi mes remerciements à Huy Che-Quang, étudiant au doctorat dans le groupe du professeur J. D. Wuest. Huy m'a beaucoup aidé pour une partie de ma recherche qui n'est pas présentée dans ce mémoire, mais il fut aussi l'une de mes nombreuses sources de conseils et d'aides. Sans compter les nombreuses fois où il accepta de me dépanner lorsque je suis allé quémander des réactifs et des solvants dans son groupe.

J'ai une pensée pour ma famille sans qui je n'aurai jamais eu les reins assez solides pour venir ici. Mes parents, tout d'abord, sans qui je ne serai pas là ainsi que ma grand-mère maternelle qui m'a énormément soutenu au cours de ces dernières années, et ce malgré la distance.

Je remercie aussi le docteur Hervé Bricout, maître de conférences à la faculté des Sciences Jean Perrin de Lens en France avec qui j'ai gardé contact. Il m'a aiguillé dans de nombreux cas. Ce fut au cours de certaines de nos nombreuses discussions hilarantes qu'apparût parfois la solution à certains de mes problèmes.

Les travaux des équipes de recherche du professeur Steven L. Suib du département de Chimie du Laboratoire National de Brookhaven à Upton aux États-Unis, ainsi que ces conseils qui m'ont permis de tester l'un de leurs catalyseurs fonctionnels et sélectifs utiles à la réalisation de mes produits.

Les membres du pavillon Joseph Armand Bombardier sont aussi à remercier : Christian Majeau notre agent de sécurité préféré toujours prêt à nous aider et à nous dépanner en tout temps. Claude Laprise et Savario Seminara, employés de la régie des immeubles de l'Université de Montréal au PJAB, m'ont beaucoup aidé lors des différentes installations de matériel et sont toujours prêts à me rendre service.

J'ai une pensée en particulier pour Sophie Bishop qui va soutenir sa maîtrise en cette année 2013 : bonne chance Sophie et au plaisir de te revoir à Vancouver !

Je finirai par remercier les membres du groupe de recherche qu'ils soient ou fussent permanents ou stagiaires.

Introduction

Depuis une dizaine d'années, les matériaux conducteurs organiques et inorganiques font partie des axes de recherche très prisés dans les groupes de matériaux. Cet engouement est dû au Prix Nobel de Chimie de 2000 issu des travaux de 1977, lorsque les trois professeurs A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa publièrent leurs travaux respectifs sur les polymères conjugués comme les polyacétylènes (PA), les polythiophènes (PT), les polypyrroles (PPy) et les polyéthylènedioxythiophènes (PEDOT), voir Figure 1. Le fait que ces différents polymères organiques possèdent un caractère semi-métallique, conducteur et semi-conducteur a ouvert la porte à l'électronique organique.^{1,2}

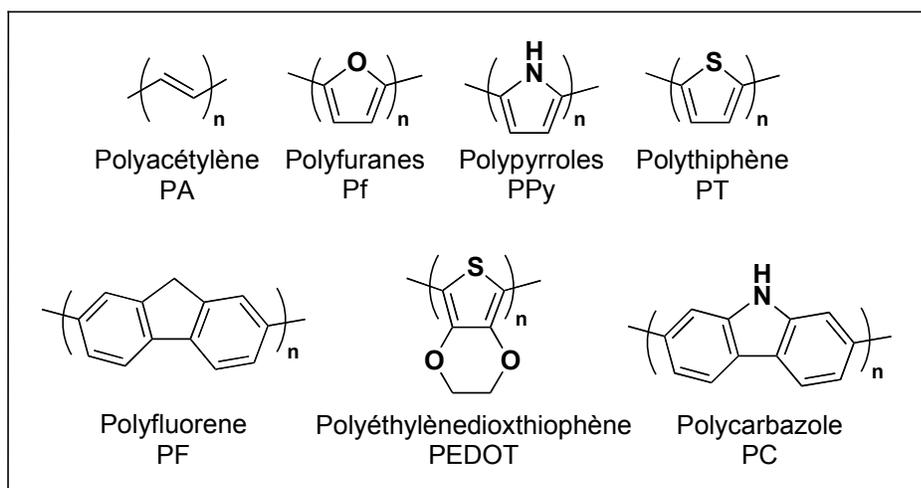


Figure 1 : Unités polymériques les plus couramment utilisées dans l'électronique organique.

Depuis cette récompense qui leur a été attribuée, de nombreux groupes ont modifié et imaginé des monomères et des polymères par des méthodes de synthèses diverses afin d'améliorer les propriétés de ces matériaux, comme montrés sur la Figure 1.³⁻⁸

Parmi tous les domaines de la chimie des matériaux, deux nous intéressent plus particulièrement : les dérivés inorganiques et les molécules organiques. Le plus grand avantage des matériaux inorganiques est leur haute efficacité dans les dispositifs électroniques. Que ce soit dans les cellules solaires (OPV), les diodes électroluminescentes (OLED), les transistors à effet de champs (OFET) ou d'autres systèmes, l'utilisation de composés inorganiques comme le silicium, le germanium, le gallium et le platine permettent d'obtenir d'excellents résultats dus à leur propriété de conduction importante. Néanmoins, les composés organiques ont eux aussi d'excellents atouts. Leurs coûts de fabrication sont moindres, les procédés de mise en œuvre sont plus simples, la possibilité de former ces produits à de très grandes échelles enfin la fonctionnalisation est quasi infinie et il est très facile de réaliser des dépôts sur des surfaces flexibles et peu coûteuses.⁹

L'électronique plastique concerne l'utilisation d'oligomères ou de polymères dans des dispositifs tels que les cellules photovoltaïques,¹⁰⁻¹² les diodes électroluminescentes,¹³⁻¹⁵ les transistors à effet de champs,^{16,17} les mémoires (SRAM, DRAM, WORM, SRAM, mémoire Flash)¹⁸⁻²¹ et les dispositifs électrochromiques.²²

Dans tous les cas, il faut un exciton qui est une paire électron-trou liée par les forces de Coulomb. Ce couple est indispensable afin de générer des photons ou des électrons qui seront par la suite convertis en électrons, photons, ou encore créer un champ magnétique, pour n'en nommer que quelques-uns. Il existe de nombreux types de dispositifs qui utilisent ce phénomène. Par exemple, en cellule solaire organique deux types de dispositifs sont utilisés. Le premier contient une couche contenant une molécule qui possède un groupement donneur (D) et un groupement accepteur (A) sur sa structure. Le second comprend trois couches : une comprenant une molécule dite accepteur, la seconde comprend une couche conductrice et enfin une couche où réside la molécule donneuse. En revanche, lors de la préparation de dispositifs de types électrochromes, une simple couche homogène suffit afin d'obtenir le matériau. La plupart de ces dispositifs reposent sur le mécanisme de transfert d'un électron d'une molécule donneur vers une molécule accepteur. Cette migration d'un électron d'un

donneur vers un accepteur s'appelle le transfert de charge intermoléculaire (ICT), voir Figure 2.

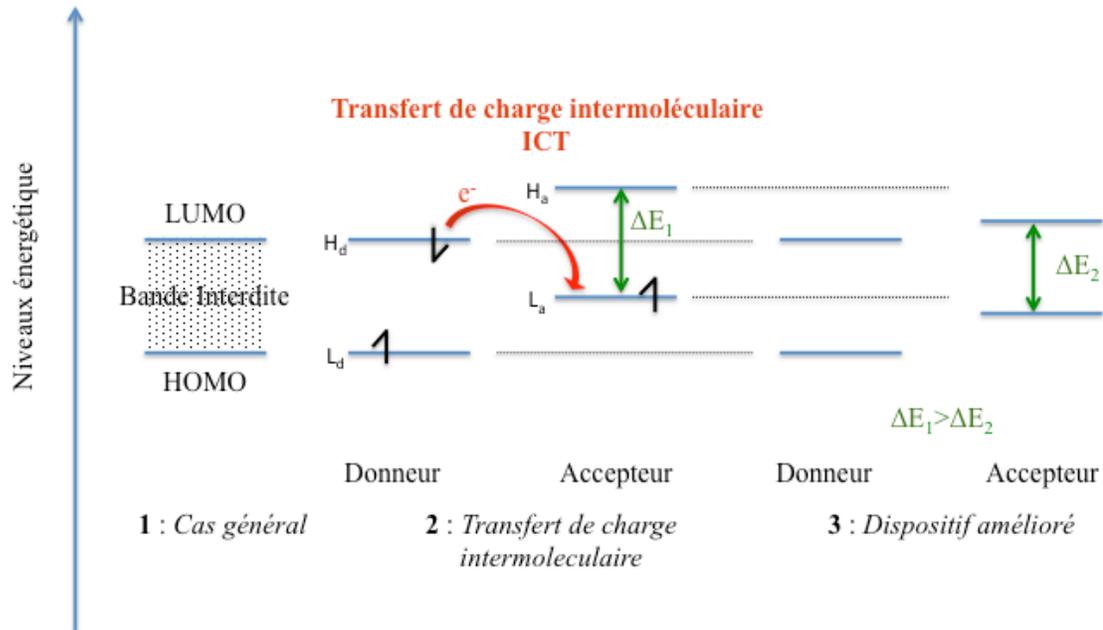


Figure 2 : Représentation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO, exemple d'un mécanisme de transfert de charge intramoléculaire dans le cas d'un dispositif OPV et modèle proposé pour l'amélioration des dispositifs.

Pour qu'il y ait transfert d'un électron, il faut qu'il y ait excitation de la molécule donneur. Cette excitation peut avoir lieu par une irradiation photophysique : c'est le principe de fonctionnement des cellules solaire ou via un champ électrique : principe des transistors, diodes et mémoires.

Il ne suffit pas d'une simple excitation photophysique ou électrique pour que l'ICT ait lieu. En effet, il faut aussi que les niveaux énergétiques des deux molécules soient en accord c'est-à-dire que les niveaux doivent être exothermique : le plus haut niveau électronique occupé (HOMO) du donneur doit être entre l'HOMO de l'accepteur et le niveau électronique le plus bas vacant (LUMO) de l'accepteur, voir Figure 2 : 1 et 2.²³ Autrement dit, pour que l'électron puisse redescendre à un niveau énergétique plus bas et générer un ICT, il faut que l'HOMO de l'accepteur (H_a) soit inclus dans l'intervalle

d'énergie de la bande interdite du donneur ($H_d < H_a < L_d$). Si ce n'est pas le cas, le retour vers l'état le plus stable aura lieu sur la LUMO du donneur.

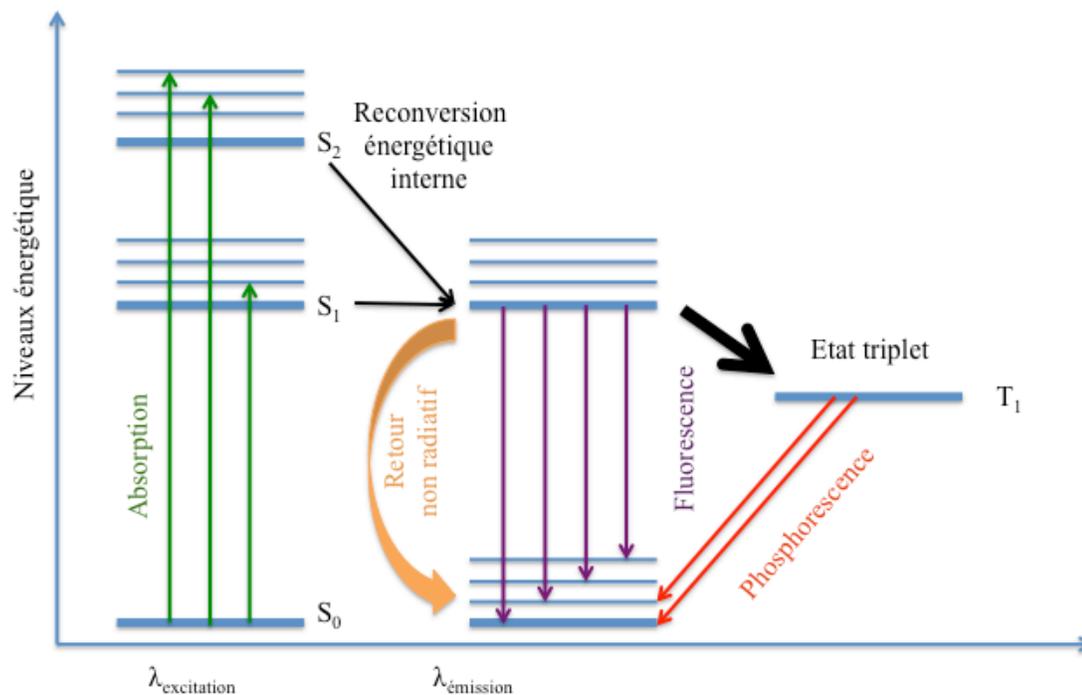


Figure 3 : Diagramme de Jablonski.

Afin d'améliorer l'efficacité des dispositifs, il a été montré qu'il n'est pas utile de chercher à diminuer la LUMO de l'accepteur (L_a) et d'augmenter l'HOMO du donneur (H_d), ce qui pourrait entraîner une diminution de la bande interdite, mais aussi de l'efficacité des cellules. Il faut chercher à minimiser la bande interdite en diminuant l'HOMO et la LUMO de l'accepteur, avec une diminution plus importante de la LUMO. Dans ces conditions, il est possible de garder de bonnes propriétés et permet d'augmenter la stabilité du composé vis-à-vis de l'oxygène ambiant, voir Figure 2 : 3.²⁴⁻²⁶

Lors du retour de l'électron de l'état excité S_1 vers l'état fondamental S_0 , il peut y avoir fluorescence, phosphorescence, création d'un champ électrique, dégagement d'énergie sous forme thermique ou encore un transfert de charge à un tiers, voir Figure 3.

Ces différents modes de retour à l'état initial sont utilisés afin de concevoir des OLEDs, OFETs, mémoires et OPVs. Ces mécanismes simplifiés sont présentés à la Figure 4.

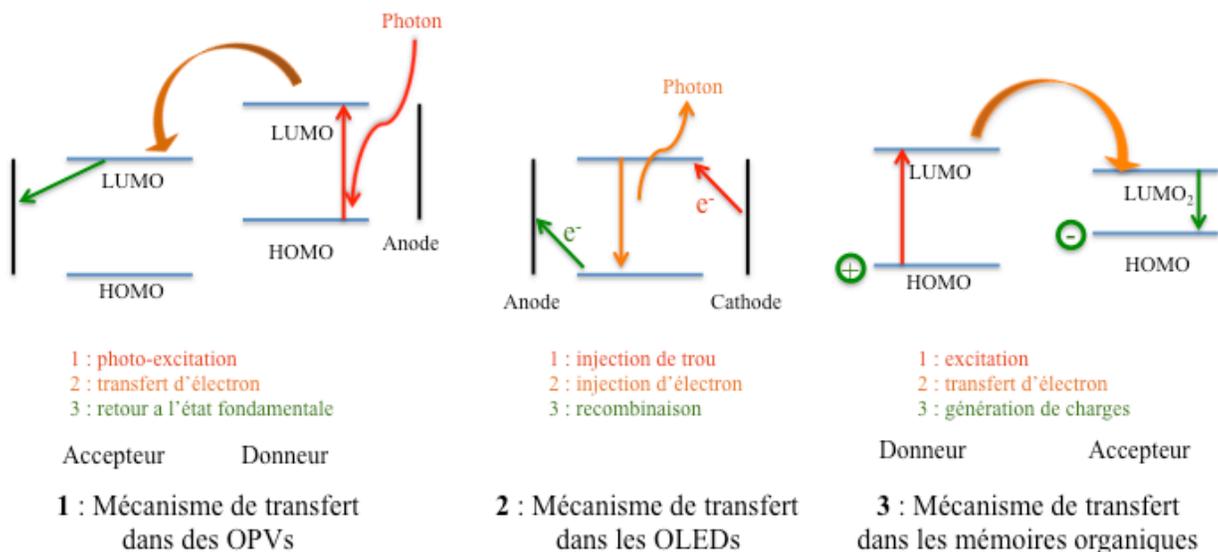


Figure 4 : Mécanisme de fonctionnement de différents dispositifs de l'électronique organique : cellule photovoltaïque ou OPV (1), diode électroluminescente organique ou OLED (2) et mémoire organique (3).

Deux familles de molécules sont utilisées dans ces dispositifs : les oligomères, et les polymères.

Les polymères ont tout d'abord été utilisés, car ils offrent un grand avantage : ils présentent une grande délocalisation des électrons le long de la chaîne conjuguée. En revanche, leurs plus gros défauts viennent de leur mode fabrication : ils sont difficiles à purifier, peu solubles, présentent pour la plupart des indices de polymolécularité supérieurs à 1, comportent souvent des défauts de régiorégularité et sont peu reproductibles. Ce sont ces derniers points qui ont commencé à faire changer d'idée les industriels quant à l'utilisation intensive et exclusive des polymères dans l'électronique organique.

Les petites molécules ou oligomères ont donc pris leur essor, grâce à un mode de synthèse aisé à grande échelle, leur haute solubilité dans les solvants organiques et leur faculté d'être facilement appliqués sur des substrats flexibles.

Différentes molécules et/ou différents polymères sont synthétisés dans le but d'être utilisés comme donneurs ou accepteurs.

Les donneurs sont des molécules possédant un surplus d'électrons et les accepteurs sont ceux déficients en électrons ou qui possèdent des lacunes électroniques. Il existe par ailleurs deux autres dénominations quant au terme d'accepteur et de donneur qui sont respectivement *n* et *p*, que l'on retrouve en tout temps dans les types de transistor en électronique appliquée ainsi que pour expliquer le type de dopage.

La réalisation de ces dispositifs nécessite des conditions drastiques telles une atmosphère contrôlée et un taux d'oxygène nul pour n'en nommer que quelques-uns.^{27,28}

Un matériau ayant la faculté de changer de couleur sous l'effet d'un quelconque stress est de nos jours très désiré pour différentes applications. Ce premier est dit électrochrome lorsque la couleur du composé varie avec le potentiel électrique appliqué. Ce dernier est généralement le potentiel réversible de réduction ou d'oxydation. Le changement de couleur est causé par la présence d'une charge au sein de la structure. Si le potentiel est réversible alors le dispositif peut retrouver sa couleur d'origine après une réduction (gain d'électron) ou une oxydation (perte d'électron), voir Figure 5.

En effet, les applications peuvent être multiples et laissent libre cours à notre imagination : protections contre les rayons du soleil, camouflages, textiles, changement d'ambiance, etc.

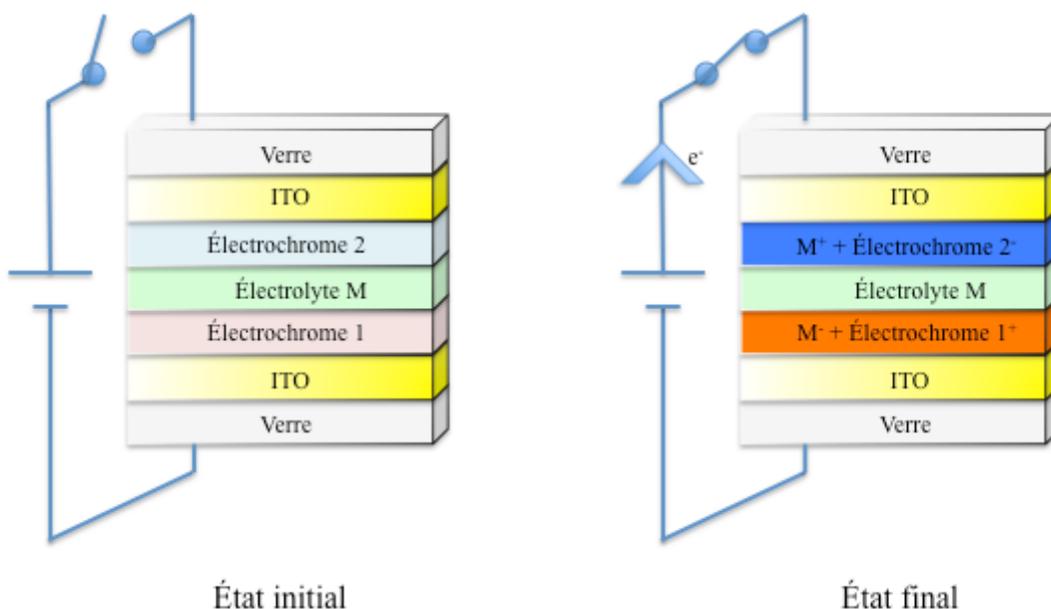


Figure 5 : Mécanisme et structure d'un dispositif électrochrome de type bicouche. Les deux composés passent à l'état final à un état chargé qui est stabilisé par l'électrolyte M.

À ce titre, différents groupes de recherches ont commencé à se lancer dans la mise au point de matériaux électrochromes afin de satisfaire aux demandes croissantes du marché dans ce domaine.^{29,30} De récentes avancées montrent que ces matériaux électroactifs peuvent être utilisés pour réaliser des cartes de transport, de stationnement et personnaliser ces cartes de crédit ou encore comme papier électronique, Figure 5.³¹⁻

33

Les triarylamines dans les matériaux organiques

Parmi les petites molécules utilisées dans ces dispositifs il existe une famille de donneurs qui est très fréquemment utilisée pour leurs propriétés : les triarylamines (TAAs).

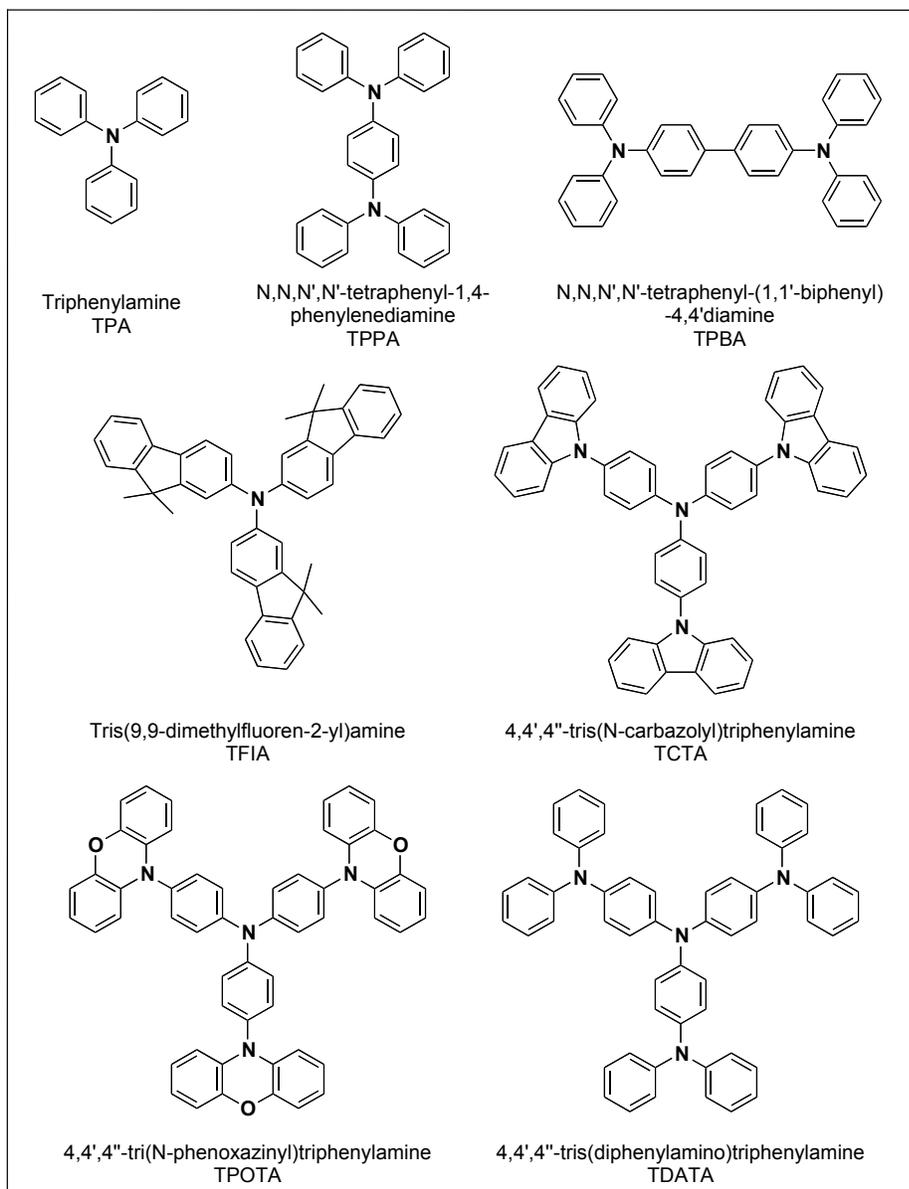


Figure 6 : Exemples de triarylamines plus ou moins encombrés et utilisés dans les dispositifs électroniques.

Il existe de nombreux dérivés de triarylamines, à commencer par celles qui sont symétriques, la plus simple étant la triphénylamine ou TPA, Figure 6, avec l'ajout de judicieux groupements, il est possible d'obtenir des TAA de plus grandes tailles comme la TPPA et la TPBA par exemple.^{22,34}

Propriétés

Ces produits, de type amine aromatique tertiaire, sont d'excellents groupements pour la réalisation de petites molécules ou de polymères de type donneurs (D) ou donneur accepteur (D-A).

En raison de leur géométrie, issue de l'hybridation sp^3 de l'azote, elles peuvent être de bons précurseurs quant à la réalisation de système en trois dimensions.^{35,36}

Les triarylamines sont d'excellents transporteurs de charge. En effet, la structure de résonance de ces composés leur permet de délocaliser le doublet libre de l'azote en tout point de la structure.³⁷

L'oxydation des TAAAs est très facile et peut être réversible.³⁸ En jouant sur la présence de substituant sur les cycles aromatiques, il est possible de déplacer le potentiel d'oxydation et donc de jouer sur la valeur énergétique de la bande interdite.

Un bon exemple est la présence de groupements donneur d'électron en position *ortho* et/ou *para* de la triphénylamine. Le potentiel d'oxydation varie entre les molécules qui ne présentent pas de substituant en position *para* ($E_{pa} = 0,78$ V), les molécules avec trois substituants ($E_{pa} = 0,75$ V) et celle ne possédant qu'un groupement en position *para* ($E_{pa} = 0,72$ V).²² L'étude des composés comportant la TPPA (N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-phenylènediamine) montre que celle-ci est plus facilement oxydée en présence de groupements donneur.

Grâce à l'étude électrochimique, il est possible de savoir si le matériau possède des propriétés électrochromes et de connaître sa stabilité.³⁹⁻⁴²

L'augmentation de la délocalisation des électrons permet d'obtenir parfois plusieurs potentiels d'oxydation réversibles. Dans ce cas, le mécanisme de formation des radicaux se fait par étape. Premièrement, la formation d'un radical-cation sur les groupements pendants (groupements qui ne sont pas sur la chaîne carbonée principale), car le groupement est plus riche en électrons, puis la formation d'un second radical sur la chaîne principale, c'est-à-dire sur l'azote présent sur le squelette carboné.^{43,44}

Utilisation

On retrouve ces molécules dans de nombreux dispositifs efficaces de l'électronique organique. À commencer par les dispositifs électrochromiques,⁴⁵ les triarylamine sont utilisées dans le but de créer des miroirs antibuée et antigivre,⁴⁶ des fenêtres chromoactives,^{47,48} des papiers électroniques,⁴⁹ dans la réalisation de matériaux de type « caméléon »,^{39,42} dans les systèmes photoconducteurs de type OLED et OPV. Dans ces derniers systèmes, ce sont leurs propriétés photophysiques et électrochimiques qui sont utilisées.^{37,43}

Les polymères conjugués qui comportent des TAAs démontrent une bonne stabilité à l'état dopé. Cet état est étudié afin de connaître la longévité des molécules une fois celles-ci utilisées en tant que transporteur de charge. Notons que cet état dopé peut être hautement conducteur dû à la présence d'un radical ou d'une charge présente sur la structure.⁴¹

Dans la plupart des cas, on recherche des produits amorphes à l'état solide. Cette propriété est intéressante, car elle permet la diffusion de l'exciton sur plusieurs molécules et non sur un cristal. Il peut arriver que dans d'autres cas les chimistes souhaitent utiliser ces composés sous forme cristalline. C'est le cas des semi-conducteurs organiques à base de nanocristaux par exemple. Dans ce cas, on cherche à favoriser les interactions intermoléculaires : les liaisons hydrogènes et les interactions π - π (dites *p-stacking* en anglais) sont recherchés. Cette partie de la recherche sur les matériaux organiques s'oriente donc sur les méthodes de croissance des cristaux.⁵⁰

Caractéristiques

Installées dans des dispositifs de type électrochromes, les TAAs permettent d'obtenir de hauts ratios de contraste, ce qui est un rapport de luminescence entre la couleur la plus claire et la couleur la plus sombre. Elles octroient aussi une bonne efficacité de couleur, ce qui est une couleur identique en tout point de la surface.⁵¹ Enfin, elles

offrent au dispositif de longues durées de vie, une réponse électronique rapide ainsi qu'un niveau énergétique de l'HOMO facilement modulable.⁴⁵

Qu'elles soient en solution, dans de petites molécules ou dans des polymères, les TAAs confèrent d'excellentes propriétés d'absorption dans la région UV-Vis : entre 330 et 450 nm suivant les composés et les substituants. Ce résultat est dû au transfert d'énergie entre l'azote et les cycles aromatiques, soit l'existence d'un transfert de type π - π^* et n - π^* .⁴⁴ De nombreuses molécules ou de polymères comportant des TAAs possèdent des liaisons permettant la mobilité des transporteurs de charge entre les donneurs et les accepteurs. Les liaisons de type peptidiques, vinyliques ou azométhines sont utilisées.⁵² Elles permettent une bonne tenue à l'oxydation et sont stables après plusieurs cycles d'oxydoréduction. L'étude de spectroscopie d'émission a révélé des rendements quantiques de fluorescence (ϕ_f) de l'ordre de 0,23 % pour un polyamide-imide,⁴⁰ 15 % pour un polyamide,⁵³ jusqu'à 84,3 % pour un polymère dont les unités sont jointes par des liaisons C-C, voir Figure 7.⁴⁵ Une bonne tenue au changement de couleur, sans observation de perte d'intensité, est aussi observée dans des dispositifs électrochromes contenant des TAAs.⁵⁴

Les faibles rendements quantiques de fluorescence sont causés par des processus de désactivation non radiative qui sont plus faciles à réaliser que des désactivations radiatives. Un exemple de désactivation non radiative est en général causé par des agrégations, des transferts de charges intramoléculaires de plus basses énergies (proche de l'infrarouge dans certains cas),⁴⁴ ainsi que des processus de rotation entre les bras de la molécule et de vibrations. Si leurs structures leur confèrent d'être des molécules non solubles, l'ajout de groupements alkyles comme des chaînes *n*-hexyl,⁴³ *tert*-butyle,⁴⁵ ou des groupements polaires⁵⁵ permet d'accroître leur solubilité dans les solvants organiques usuels.

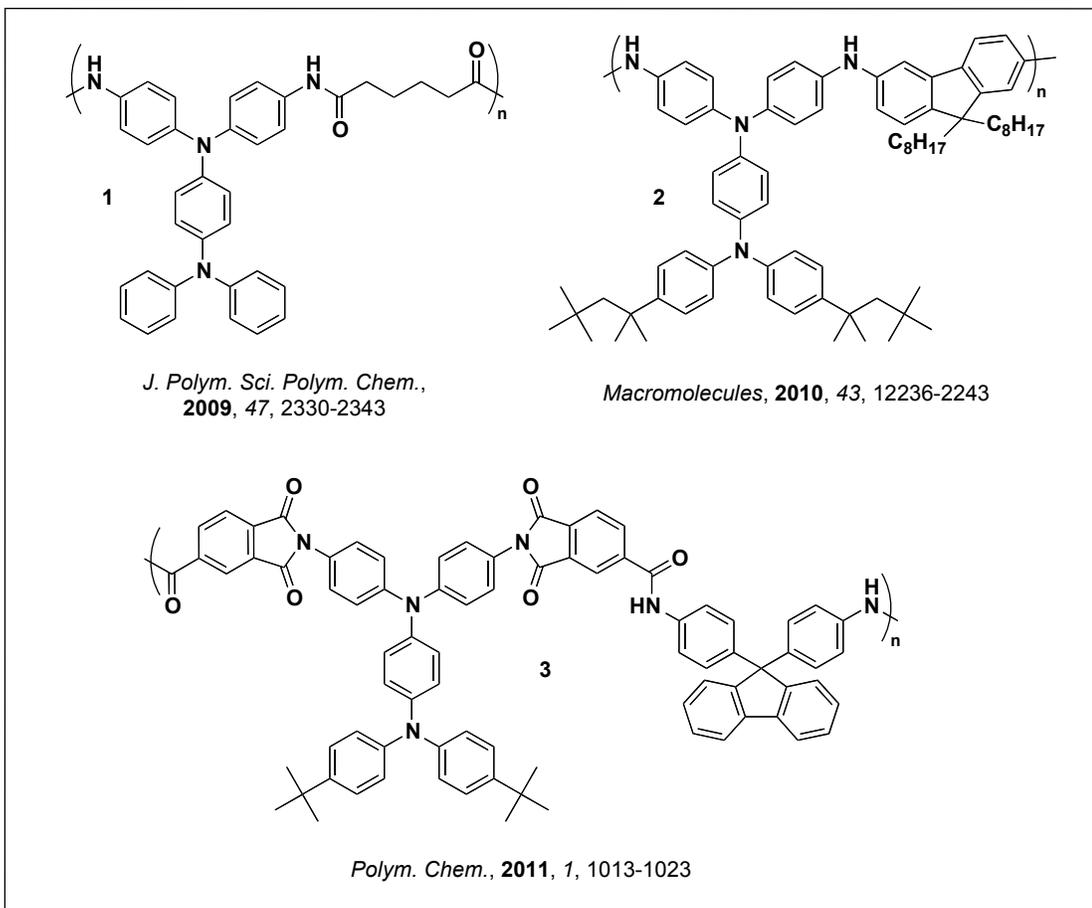


Figure 7 : Structure des polymères fluorescents : 1 : (ϕ_{fl}) = 0,23 % ; 2 (ϕ_{fl}) = 15 % ; 3 (ϕ_{fl}) = 84,3%.

Il est possible de les utiliser dans le processus de réalisation des dispositifs électronique comme le dépôt sur surface tournante (*spin-coating*) ou encore à l'aide d'une imprimante à jet d'encre (*inkjet printing*). Il est à noter que l'encombrement stérique et le volume libre issu des chaînes aliphatiques aident à ce que les structures ne cristallisent pas. Grâce au caractère donneur des chaînes, les transferts de charges intermoléculaires sont amplifiés et permettent la stabilisation des radical-cations formés dans certains cas.⁵⁴

Méthode de synthèse

La synthèse de nouvelles triarylamines symétriques est très facile de par la simplicité de fonctionnaliser une amine, les possibilités sont infinies. Les réactions d'Ullmann catalysées par le cuivre⁵⁶ et Buchwald-Hartwig catalysés par le palladium en présence de ligands de type phosphine^{53,57-59} sont d'excellents outils qui permettent d'obtenir de nombreuses triarylamines aromatiques. Notons que la *N*-alkylation en présence d'une base organique ou de fluorure permet d'obtenir des TAAs avec de bons rendements sans l'utilisation de catalyseur inorganique.

Une triarylamine pas comme les autres : la TPA

Parmi les nombreuses triarylamines existantes, la plus simple et la plus couramment utilisée est la triphénylamine. Elle est composée de trois cycles phénylés et elle est facile à fonctionnaliser. Cette propriété est causée par les propriétés donneur (+M) et inductif attracteur (-I) : ainsi les positions en *ortho* et en *para* seront les sites où viendront se greffer les substituant, voir Figure 8. La position la plus accessible à la fonctionnalisation est la position *para* due à l'encombrement stérique existant autour des positions *ortho*.

La TPA peut être substitué lors d'une amination,⁶⁰ une formylation,⁶¹ une alkylation,³⁸ et O-alkylation⁵² avec de bons rendements. Tout comme ces homologues, la TPA possède de nombreuses propriétés qui font d'elle un atout majeur dans les matériaux.

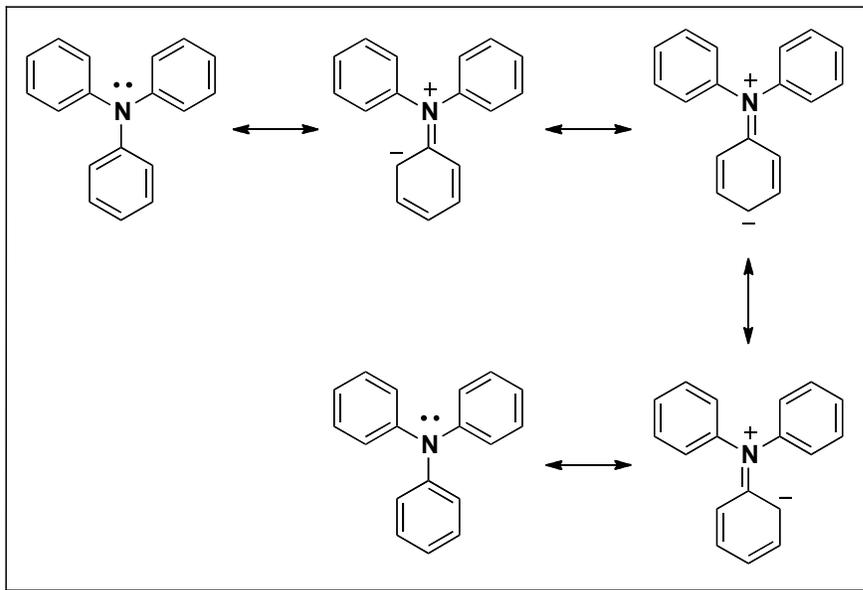


Figure 8 : Structure de résonance de la TPA par effet mésomère.

Des propriétés spectroscopiques intenses

Du point de vue spectroscopique, elle absorbe les photons de plus haute énergie : proche de la région UV. En effet, les bandes d'absorption entre 330 et 405 nm que l'on retrouve dans les composés comportant de telles unités correspondent aux transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$. L'introduction de groupement TPA peut donner au matériau des propriétés de solvatochromisme.⁶¹ Dans leurs travaux sur les polyazométhines, Schab-Balcerzak et coll. observent qu'un polymère contenant des unités TPA et naphthalène-1,4,5,8-dicarboxyimide a son intensité d'émission qui se décale de manière hypsochromique avec l'augmentation de la polarité des solvants. Ils reportent aussi un décalage du maximum d'émission vers les plus hautes longueurs d'onde c'est un exemple de solvatochromisme de type bathochromique. De plus, lorsque le polymère analysé est sous forme étoilée, c'est-à-dire que les trois bras de la TPA sont fonctionnalisés, les résultats montrent une perte de la conjugaison comparée aux polymères linéaires. Cette caractéristique est mise en évidence par une bande d'absorption dans des longueurs d'onde plus petites que dans un polymère linéaire. Ce

résultat est expliqué par un effet de stabilisation en fonction de la polarité. Lorsqu'un chromophore est solubilisé dans un solvant et qu'il existe une différence de moment dipolaire entre l'état fondamentale et l'état excité, il y a un effet de solvatochromisme. Cet effet peut augmenter ou diminuer en fonction de la polarité des solvants. On distingue respectivement le solvatochromisme négatif : déplacement hypsochromique avec augmentation de la polarité et le solvatochromisme positif : déplacement bathochromique avec l'augmentation de la polarité.³⁸

Stabilité

Comme de nombreuses molécules organiques, la TPA est stable du point de vue thermique et électrochimique.^{62,63} Dans la plupart des cas, sa présence confère une haute stabilité thermique. En effet, des analyses de TGA et de DSC montrent que les produits sont stables à plus de 300 °C, que les dix premiers pourcentages de perte de masse apparaissent vers 450 °C et la décomposition totale est observée vers 800 °C.^{22,43,44}

Oxydation et radical cation

L'oxydation électrochimique de la TPA est sans doute son seul défaut majeur. Lors de l'oxydation, le premier électron arraché est celui de l'azote. On observe alors la formation d'un radical cation qui, par tautomérie, est délocalisé dans un phényle. Dans le cas où la position en *para* serait occupée par un hydrogène, la formation non réversible du dimère est alors observée : un dérivé de type TPBA (N,N,N',N'-tétraphényl-1,1'-biarylamine), voir Figure 9.

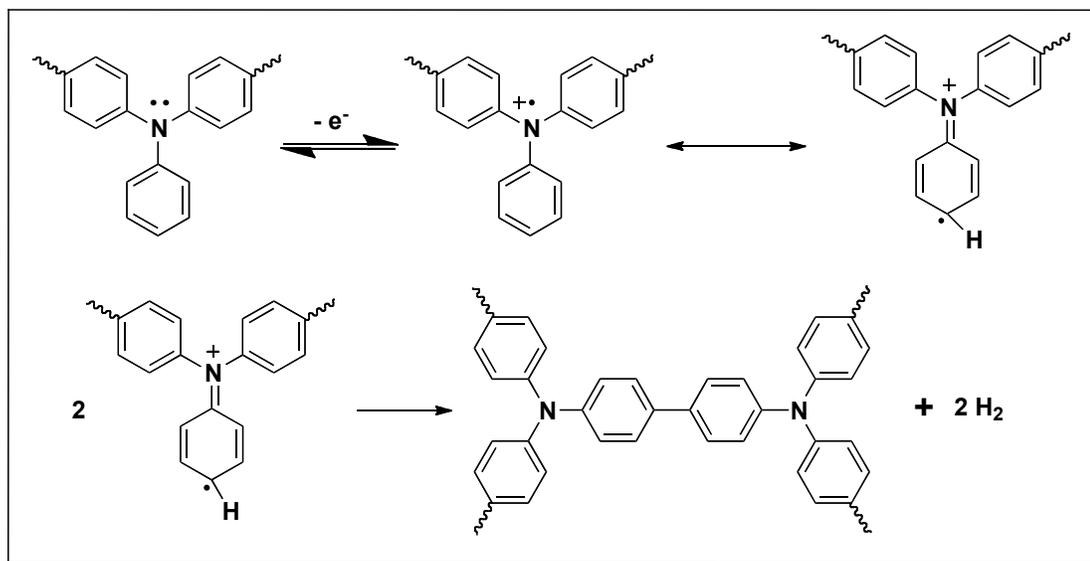


Figure 9 : Mécanisme de dimérisation de la TPA par oxydation électrochimique lors de la formation du radical cation.²²

Ainsi, la présence de TPAs avec des hydrogènes en position *para* ne permet pas d'avoir la réversibilité à l'oxydation électrochimique dans de nombreuses molécules. Notons que ce phénomène n'est pas uniquement observable pour la triphénylamine, mais pour toutes les TAAs possédant des fonctions pendantes de type N-phénylique ou diphénylamine.⁶⁴ Pour contrer ce problème, une solution toute simple a été trouvée : substituer la position *para* avec un groupement donneur d'électron. Les groupements de type alkyle et O-alkyle permettent de stabiliser le radical cation et de moduler le potentiel d'oxydation comme dit ci-dessus.⁵⁴ Le radical une fois formé sera alors délocalisé dans toute la structure : il n'y a pas de processus de dimérisation.

Une analyse sur des polyamides montre que l'incorporation d'un méthyle en position *para* a plus d'influence sur le potentiel d'oxydation que trois groupements sur un même cycle : deux en *ortho* et un en *para*. Ces trois groupements sur un même cycle permettent de diminuer le potentiel d'oxydation, mais tendent à diminuer la stabilisation du composé à comparer au dérivé n'ayant qu'un seul substituant voir Figure 10.²²

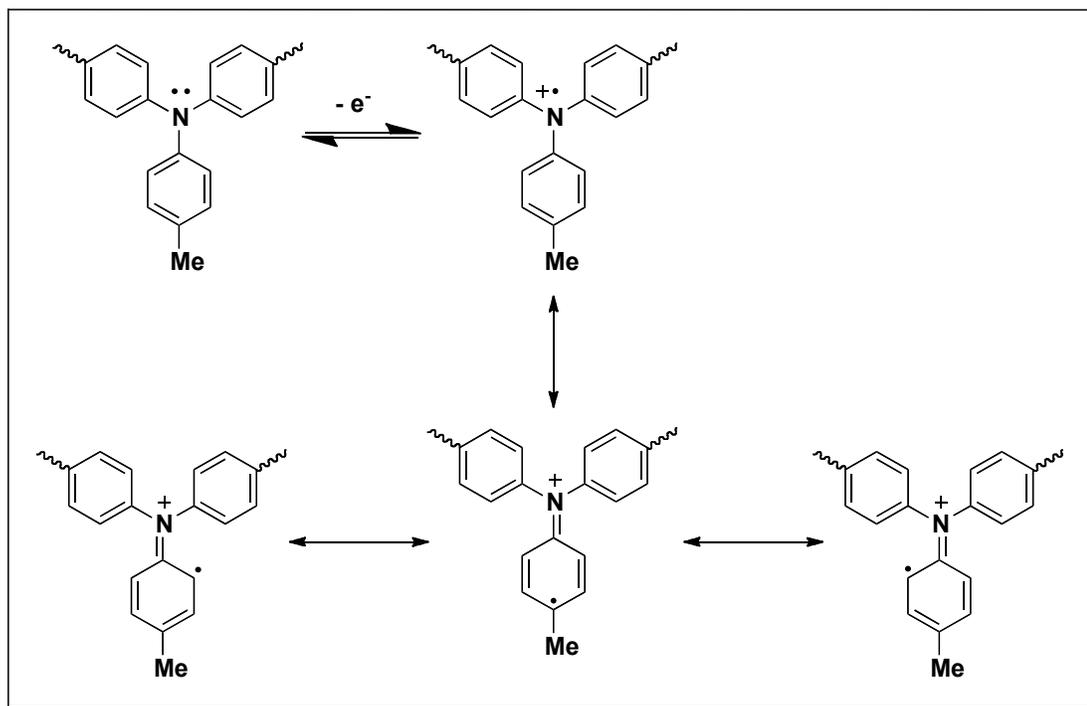


Figure 10 : Stabilisation du radical cation de la TPA lors de l'oxydation électrochimique en présence d'un groupement méthyle.²²

Donneur accepteur

Lorsque les TPAs sont utilisées dans des dispositifs électroniques, elles sont généralement fonctionnalisées. Ces dérivés doivent être capables de générer des transferts de charge intermoléculaire. Comme les TPAs sont des molécules donneur d'électrons, les chimistes les ont donc fonctionnalisés avec des groupements ou des fonctions accepteur, formant ainsi des molécules dites *push-pull*.

Que ce soit sous forme de petites molécules^{14,65,66} ou sous forme de polymères⁶⁷⁻⁷², de nombreux exemples de fonctionnalisation existent dans de nombreux domaines.

Les sous partis qui suivent ont pour but de survoler différents domaines de l'électronique organique où sont employées les TPAs ainsi que d'expliquer brièvement le fonctionnement de ces dispositifs.

Utilisation pour une diode électroluminescente

Les dispositifs organiques émetteurs de lumière ont vu le jour en 1963 lorsque Magnante al. ont observé l'électroluminescence d'un cristal de 5 mm d'épaisseur d'anthracène.⁷³ Depuis ce jour de nombreuses équipes de chercheurs se sont axées sur la recherche et le développement de ce genre de matériau. Une partie de ces dispositifs est conçue à base de complexes organométalliques comportant par exemple un cœur d'iridium^{74,75} ou encore de platine ou d'osmium.⁷⁶

Une diode électroluminescente organique est un dispositif constitué d'un ou plusieurs composés organiques qui peuvent être repartis sous forme de couches minces. Lorsqu'un courant traverse ce dispositif, il se forme des charges aux deux électrodes. C'est au cours de la recombinaison de ces charges entre l'HOMO et la LUMO d'une molécule qu'il se forme un photon, voir Figure 4 : 1. Les caractéristiques d'une OLED sont d'avoir besoin d'une faible quantité de courant, de générer un haut degré de brillance, d'avoir une réponse rapide à l'excitation et d'être facile à fabriquer à grande échelle.³⁶

Le spectre visible a été totalement couvert et il est possible d'obtenir des OLED de toutes les couleurs aussi bien avec des matériaux organiques qu'inorganiques. Leur efficacité n'est pas encore arrivée à leur apogée, mais déjà ces matériaux sont réalisés industriellement et commercialisés. Les recherches théoriques ont montré que pour avoir une efficacité telle que le matériau serait capable de convertir 100 % de l'énergie apportée en émission de photons, ce résultat vendrait de l'utilisation de système donneur-accepteur.⁴³ En effet, un groupement donneur de type triplet dispersera de manière homogène les charges formées dans la matrice organique afin de supprimer les possibles recombinaisons dues aux agrégats, à la désactivation et aux extinctions de type triplet-triplet pour n'en nommer que quelques-uns.⁷⁷ La TPA est utilisée comme un groupement donneur dû à sa capacité de réguler l'injection de trou et le transport d'électrons sur de nombreuses unités accepteur. Notons que d'autres amines

aromatiques sont aussi utilisées comme les triazines, les pyridines, les quinoléines et les 1,3,4-triazoles.⁴³

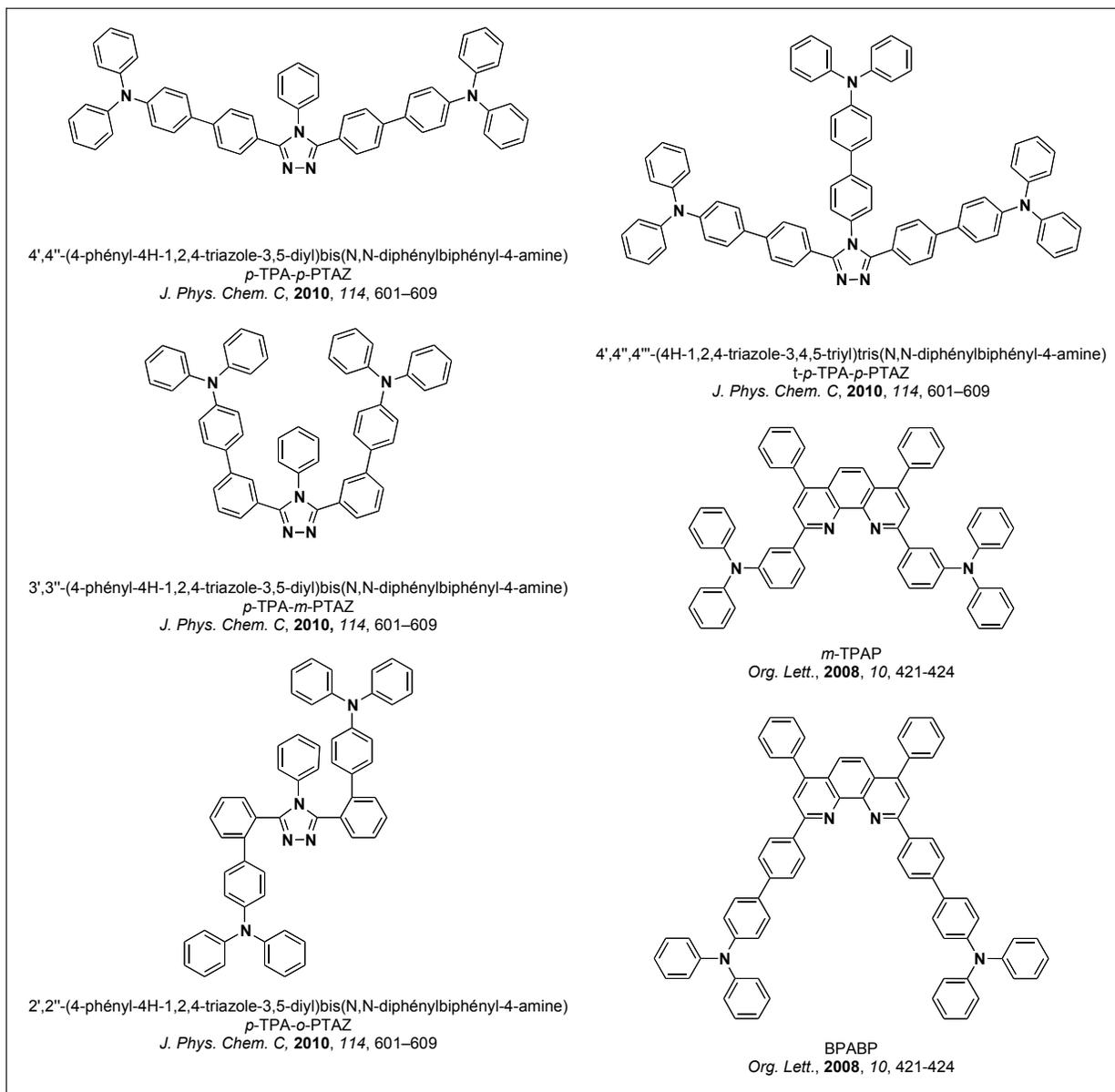


Figure 11 : Exemple de TPAs fonctionnalisées et utilisées dans des dispositifs de l'électronique organique de type OLED.

Deux exemples de composés sont présentés ci-dessus, l'un comportant des accepteurs de type triazole et l'autre de type bathophénantroline comportant tous deux des groupements TPA.

Utilisation pour une cellule photovoltaïque organique

Il y a une cinquantaine d'années, les premiers dispositifs de conversion d'énergie solaire en courant électrique ont vu le jour. Ces installations étaient composées de mono et de polycristaux de silicium.^{78,79} Par la suite, de nouveaux matériaux furent mis au point comme le silicium amorphe. Des systèmes multicouches virent ensuite le jour comme le cuivre-indium-gallium-diséléniure et le tellurate de cadmium. Ce nouveau matériau permit aux cellules photovoltaïques d'être mis en fabrication afin de pouvoir être commercialisable.^{80,81}

Les chimistes se sont orientés sur la conception de matériaux pouvant éventuellement remplacer un jour les dispositifs inorganiques. Les résultats des matériaux organiques ne concurrencent pas encore ceux des dispositifs inorganiques, mais ils ont le privilège d'être moins onéreux, faciles à produire en grande quantité, capables d'être déposés sur des surfaces flexibles dues à leurs propriétés de solubilisation dans des solvants organiques usuels.

De nombreux systèmes de type *push-pull* comprenant des TPAs ont été créés afin de pouvoir générer des transferts de charges intramoléculaires nécessaires comme présentés ci-après.

L'utilisation des TPAs dans les cellules solaires est due à leur grande propriété de transporteur de charge comme la mobilité des trous, par exemple une mobilité de $1,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mesuré avec des bras de types tert-thiophène, voir Figure 12 : 1.

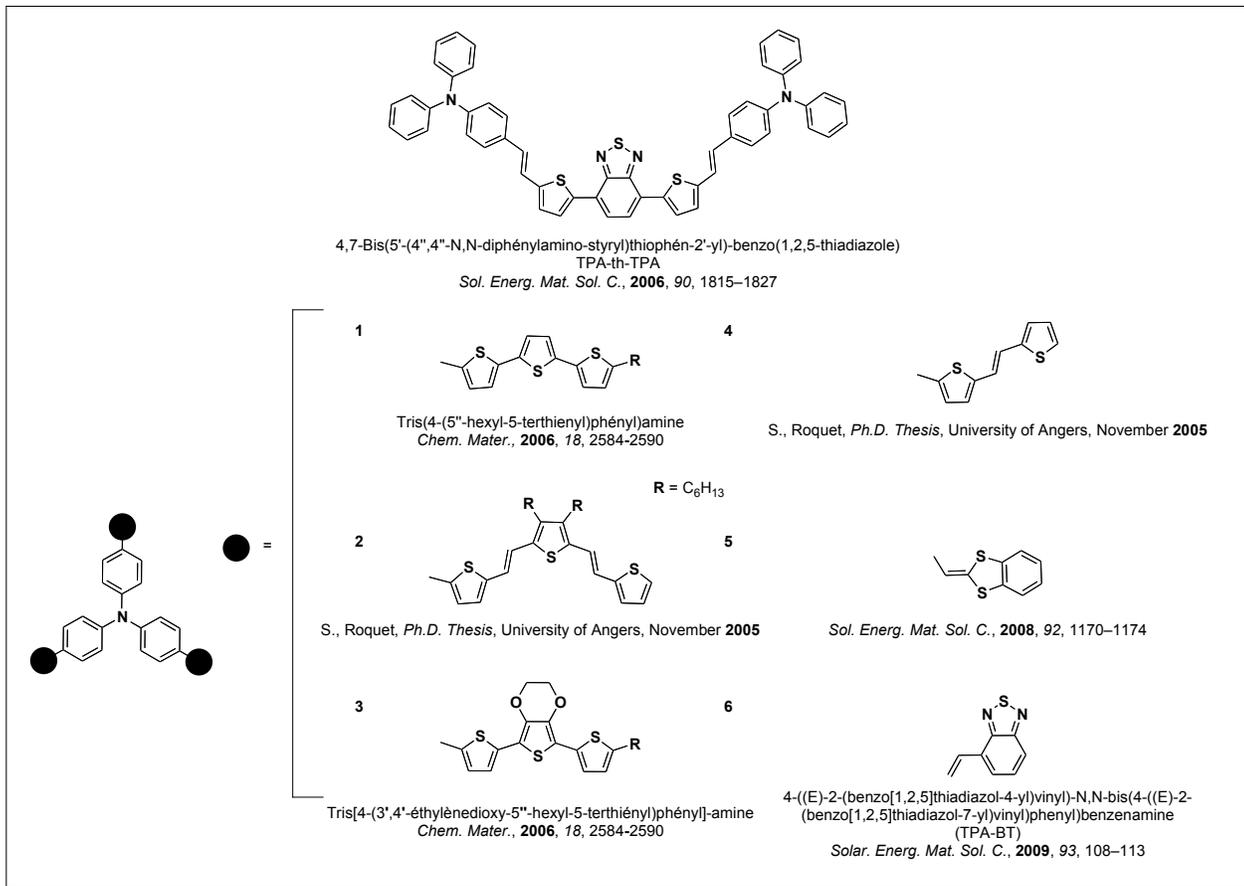


Figure 12 : Dérivés de TPAs fonctionnalisés dans la réalisation de cellules photovoltaïques organique.²⁶

Les résultats obtenus sur les différents composés de la figure 12, corroborent le fait que les TPAs sont de puissants outils dans la réalisation de dispositifs efficaces comme le montrent les résultats suivants.

Tableau 1 : Résultats des études de cellules solaires sur les composés de la figure 12 avec le C60 ou le PCBM comme accepteur.²⁶

Accepteur	Donneur	λ_{abs} (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
C ₆₀	1	429	1,73	0,68	29	0,36
C ₆₀	2	477	2,22	0,5	29	0,32
PCBM	2	477	1,53	0,62	27	0,26
C ₆₀	3	438	1,5	0,32	30	0,14
PCBM	3	438	0,4	0,43	22	0,04
C ₆₀	4	424	2,33	0,48	41	0,46
PCBM	4	424	2,43	0,6	28	0,43
C ₆₀	5	398	0,87	0,4	32	0,11
Al	6	320	1,24	0,74	39	0,35
Ca/Al	6	320	1,66	0,89	41	0,61
Ba/Al	6	320	1,54	0,93	43	0,61

Utilisation pour une mémoire organique

Un autre exemple d'utilisation de système *push-pull* qui sera discuté ici sera la mémoire organique. L'utilisation des composés *push-pull* dans l'application de mémoire électronique organique est légèrement différente des dispositifs présentés ci-dessus. Pour être utilisés comme mémoire, les produits sont déposés entre deux électrodes métalliques qui vont permettre d'enregistrer une information sous l'effet d'une tension appliquée. L'écriture de l'information se fait grâce à une impulsion électronique. L'écriture est réversible ou irréversible suivant la possibilité ou non du composé de changer d'un état de haute résistance (*off*) à un état de plus faible résistance (*on*). Lorsque cette transition est réalisée, le dispositif peut alors rester à un état une fois l'alimentation électrique coupée : cela détermine l'efficacité de la

mémoire. L'effacement de l'information est réalisé par l'application d'une tension efficace dans la même polarité que l'écriture ou dans le sens inverse.^{20,79}

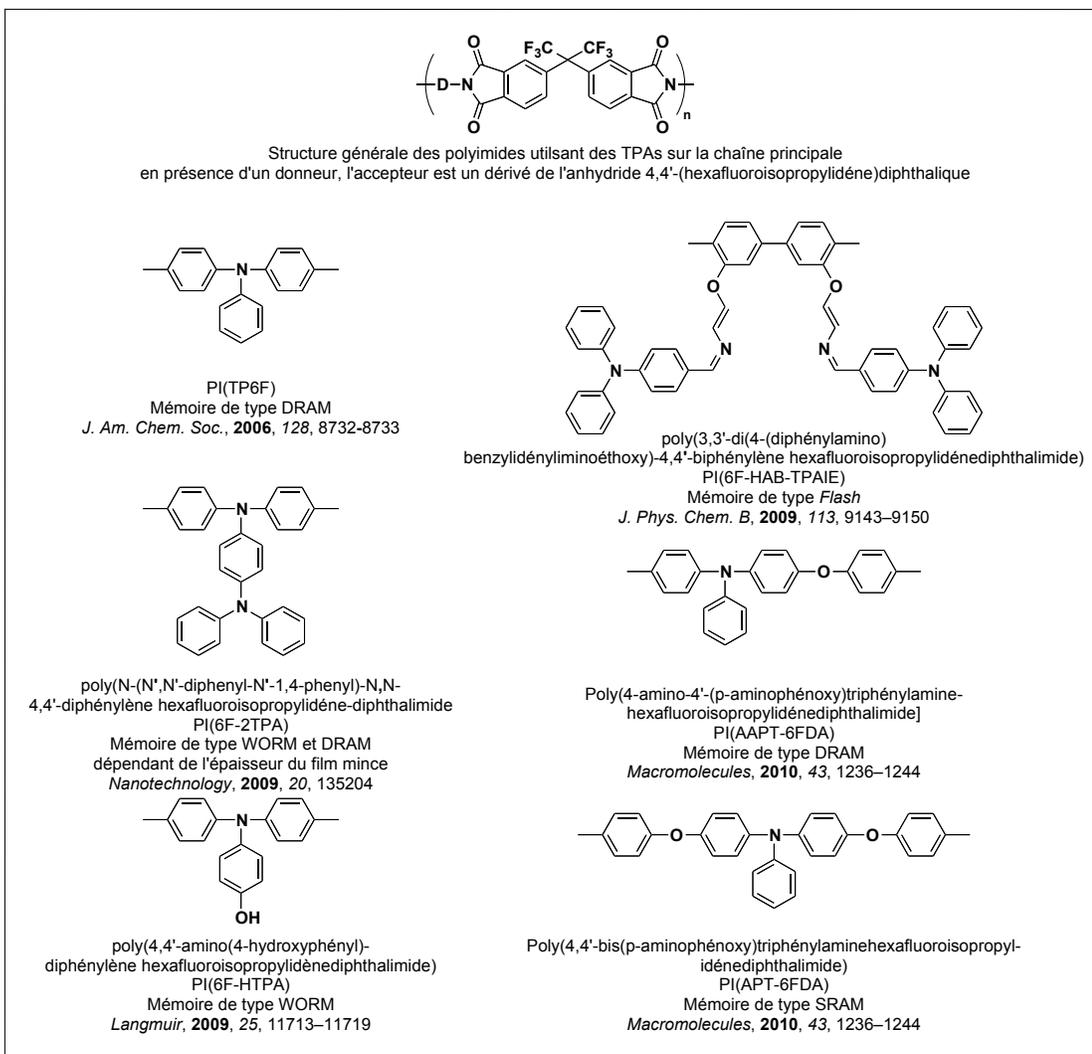


Figure 13 : Dérivés de TPAs fonctionnalisés et utilisés dans la réalisation de mémoires organiques à bases de polyimides.

Les mémoires organiques sont classées dans deux catégories : les mémoires dites « non volatiles » et les mémoires « volatiles ».

La première catégorie est pour une écriture et plusieurs lectures : WORM (*write-once-read-many*) qui est le cas pour les mémoires « *flash* » ou réinscriptibles on peut retrouver ce genre de mémoire dans les clefs USB et disques durs.

La seconde famille est pour la mémoire dynamique DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) et la SRAM (*Static Random Access Memory*) cette mémoire dite temporaire est par exemple utilisée dans les ordinateurs pour le stockage temporaire des informations provenant des calculs du processeur. Les mécanismes de changement de résistance peuvent être expliqués par des effets de transferts de charge, la formation d'un filament conducteur et de piégeage et relargage de charge.²⁰

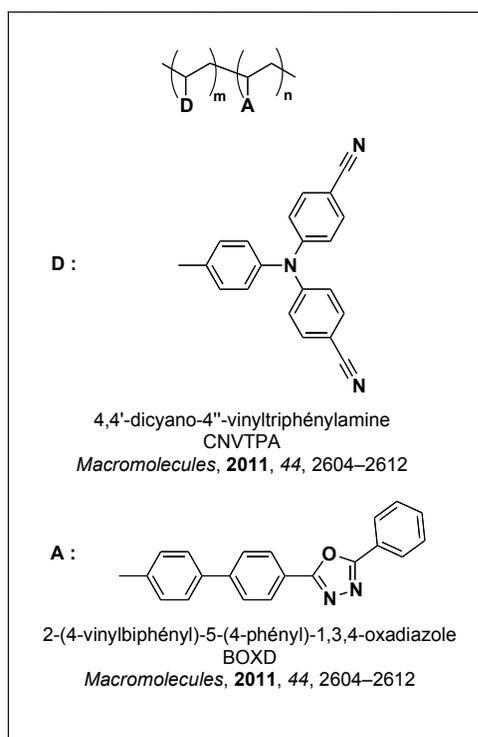


Figure 14 : Dérivés de TPAs utilisés dans la réalisation de mémoires organiques à bases de polymères pendants.

Les exemples ci-dessus et ci-après présentent quelques molécules qui sont employées dans la réalisation de mémoires organiques dans le cas où des molécules de type D-A sont utilisées. L'accepteur le plus couramment utilisé est un dérivé de l'anhydride 4,4'-

(hexafluoroisopropylidène)-diphthalique, voir Figure 13. Les donneurs quant à eux contiennent des dérivés de TPAs. Suivant le nombre de TPAs et la nature des substituant présents, les mémoires organiques obtenues sont de plusieurs catégories. Les motifs ne sont pas toujours sur la chaîne principale. En effet si les exemples montrés précédemment sont de type linéaire, avec alternance de motifs donneurs et accepteur, il existe des dispositifs dont les motifs sont sur les bras du polymère, voir Figure 14. Cette fois-ci le mécanisme de fonctionnement des mémoires ne se fait plus par des liaisons covalentes, mais par des interactions de type π - π et électrostatique. Ce type de polymère permet de former des mémoires de type non volatile.

Deux types de structure sont présentés ci-dessus parmi les quatre utilisés : les polyimides et les polymères pendants. Les deux autres étant les polymères conjugués et les polymères composites.

Utilisation pour un dispositif électrochromique

Comme il l'a été mentionné précédemment, les dispositifs électrochromes sont des dispositifs capables de changer de couleur selon le potentiel appliqué aux électrodes.

Les TPAs sont utilisées dans ces dispositifs, car elles possèdent deux propriétés importantes pour ces matériaux : ils peuvent être facilement oxydés et forment ainsi un radical cation. Lorsque le matériau est conjugué, la conversion de l'espèce neutre au radical cation cause des changements de couleurs drastiques visibles à l'œil nu. Il permet aussi de créer des couplages électroniques à l'état oxydé de classe III entre le donneur et l'accepteur. Cette classe de couplage a été mise en place par les travaux de Robin et coll. : la classe I comporte les molécules n'ayant presque aucun couplage entre les différents états d'oxydoréduction.⁸² La classe II comprend les molécules dont les couplages sont modérés et la classe III signifie que les couplages sont forts.

Les TPAs sont aussi employées, car il est en général difficile d'obtenir la structure cristalline de ces composés. Cette caractéristique est très recherchée dans les molécules dans le but de former des dispositifs électrochromes.

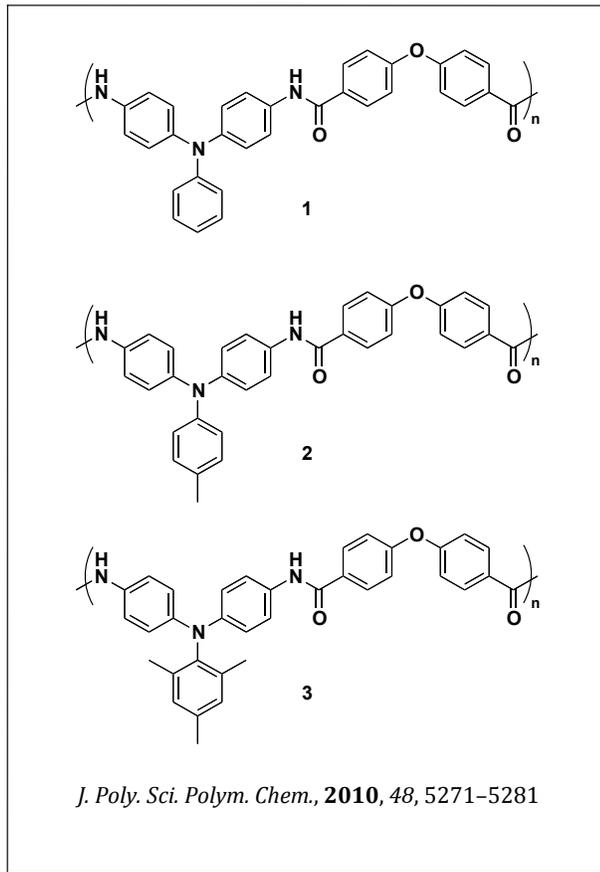


Figure 15 : Composés étudiés par Yen et coll. lors de l'étude de dispositifs électrochromiques.²²

En ce qui concerne l'emploi des dérivés de la TPA dans des dispositifs électrochromiques Yen et coll. ont proposé à la communauté scientifique une étude sur l'influence des groupements en position *ortho* et *para* de la TPA, voir Figure 15. Ils ont formé un dispositif électrochromique qui est incolore dans sa forme neutre et qui passe vers une couleur proche du cyan lors de l'oxydation du matériau. Les différentes molécules ont été déposées dans un film « mince » d'une épaisseur de 65 à 80 μm .

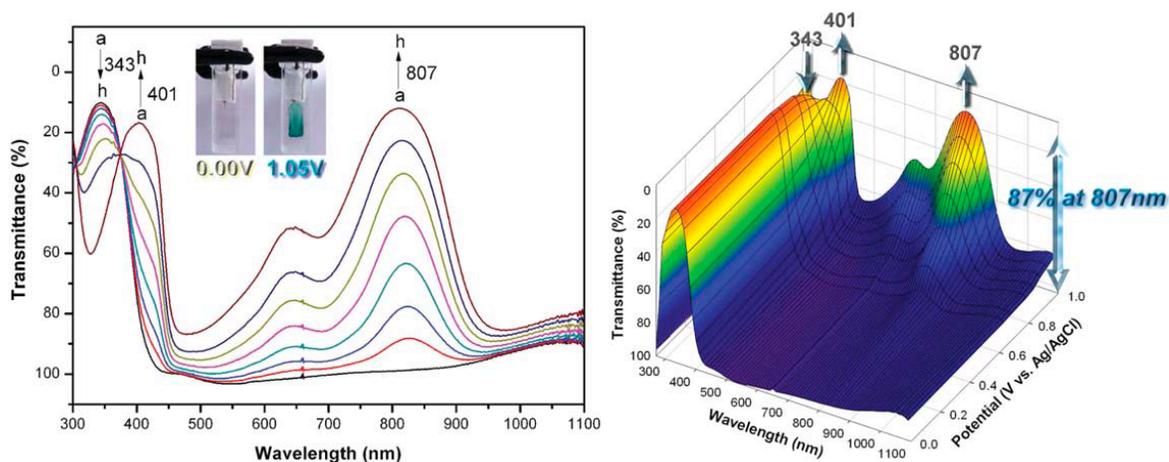


Figure 16 : Étude électrochromique du composé 2 présenté à la figure 15. Reproduction en accord avec l'aimable autorisation du professeur G. S. Liou.²²

La Figure 16 montre que le film possède une forte bande d'absorbance aux basses longueurs d'onde à 343 nm, ce qui est une caractéristique des composés où sont présentes des unités TPAs. Comme le montre le graphique de droite, avec l'augmentation de la différence de potentiel appliqué, le pic d'absorbance initial diminue et deux autres pics apparaissent à 401 nm et dans le proche infrarouge à 807 nm. Il est à noter que lorsque le dispositif étudié comporte une TPA avec trois groupements méthyles, des déplacements bathochromiques de 5 à 10 nm pour les différents pics d'absorbances sont observés. Ceci montre que les résultats peuvent être influencés avec un minimum de changement apporté sur la structure, dans ce cas la fonctionnalisation par un méthyle.²²

Les thiophènes et le lien azométhine

Si les TPAs sont de bons groupements de types donneur, il existe une autre famille de composés chimiques qui, une fois fonctionnalisés, peuvent être donneur ou accepteur : les thiophènes. Les thiophènes sont abondamment utilisés dans la synthèse et la préparation de matériaux organiques conjugués. Ils possèdent une excellente stabilité

chimique et thermique. Ils sont utilisés pour former des matériaux électroluminescents et photoluminescents possédant de bas potentiels d'oxydation. Il est facile de les fonctionnaliser par des méthodes de synthèses organiques et organométalliques. Ils sont susceptibles d'être électropolymérisés et possèdent de bonnes propriétés photophysiques.⁸³ En jouant sur les substituants en position 2, 3, 4 et 5, il est possible d'obtenir des propriétés optiques et électrochimiques intéressantes et différentes du tout au tout. Ces composés sont stables et sont utilisés comme substrats dans la réalisation de dispositifs de type OFET,⁸⁴ OLED,⁸⁵ OPV et dispositifs électrochromiques.⁸⁶ Dans tout ce panel de dispositifs de l'électronique organique, les unités thiophènes peuvent être liées de nombreuses façons. Comme il l'a été vu en exemple dans les OPV, de nombreux types de couplages de types carbone-carbone sont envisageables : Suzuki-Miyaura,⁸⁷ Yamamoto,⁸⁸ Stille,⁸⁹ Heck⁹⁰ et la métathèse avec l'emploi du réactif de Grignard⁹¹ pour n'en nommer que quelques-uns. Si la plupart de ces réactions utilisent un catalyseur inorganique avec parfois l'emploi d'un ligand, il faut souvent travailler dans des conditions drastiques : solvants anhydres, atmosphère neutre et utilisation d'une base spécifique. Une récente avancée dans la synthèse des matériaux organiques a permis de mettre au jour une nouvelle voie de fabrication de polymère/oligomère par l'activation de la liaison C-H. Les conditions opératoires sont moins contraignantes et ne nécessitent plus l'emploi de ligands qui sont parfois instables à l'air.⁹²

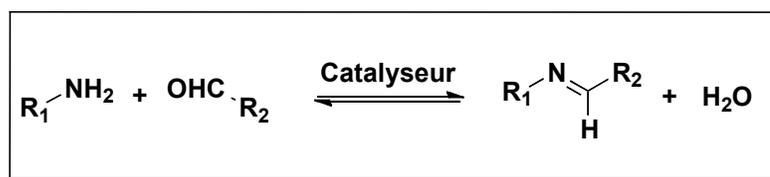


Figure 17 : Schéma réactionnel de la formation d'une liaison azométhine par la réaction de condensation catalysée entre une amine primaire et un aldéhyde.

Il n'y a pas que les liaisons de types C-C qui sont utilisés dans les matériaux. Les liens vinyliques et peptidiques sont abondamment employés dans la réalisation de

molécules. Il est possible de rencontrer le lien azométhine dans certains matériaux qui révèlent d'excellentes propriétés optiques.

La liaison imine est utilisée à l'origine comme fonction protectrice de l'aldéhyde. La réaction se produit lors d'une simple condensation en présence d'un acide et le sous-produit formé est l'eau, comme indiqué à la Figure 17.

La réaction étant en équilibre, il est possible de déplacer ce dernier en piégeant le sous-produit en utilisant du tamis moléculaire, un montage de *Dean-Stark* ou encore un solvant hygroscopique comme l'éthanol absolu ou le THF anhydre. Lorsque la réaction nécessite des conditions plus contraignantes, il est possible d'utiliser des catalyseurs inorganiques comme le tétrachlorure de titane (IV) ou le chlorure de zinc (III). Lors de l'emploi du TiCl_4 , une quantité non négligeable d'acide est formée en présence d'eau, ce qui se traduit par de plus faibles rendements.

Les dérivés du thiophène couplés par des fonctions azométhines sont des composés conjugués, parfois planaires et qui offrent une bonne délocalisation des électrons.

Rappelons que pour avoir une bonne délocalisation des porteurs de charges tout au long de la molécule, il faut que la structure soit plane. Il peut exister une torsion entre les deux unités aromatiques autour de la liaison. Cette torsion peut être due à l'encombrement stérique, une interaction de type électrostatique avec le doublet de l'azote par exemple. Lorsque c'est le cas, ces composés démontrent alors que les dispositifs ont une efficacité amoindrie à comparer aux matériaux ayant une structure plane.⁹³⁻⁹⁹

Il est à noter que le 2-aminothiophène ainsi que le 2-5-diaminothiophène sont des composés instables.¹⁰⁰ Afin de rendre ces dérivés mono aminés et diamnés plus stables, les thiophènes sont substitués en position 3 et 4 (parfois en 5), par des groupements accepteurs d'électrons. Ces fonctions permettent une meilleure solubilisation des hétérocycles ainsi que d'augmenter les potentiels d'oxydation, ce qui offre une plus grande stabilité à l'oxygène de l'air ambiant.

Le groupe de recherche du professeur W.G. Skene s'est orienté vers la conception et l'étude électrochimique et photophysique de composés de types oligomères et polymères à base de thiophènes comportant des liens azométhines, voir Figure 18.

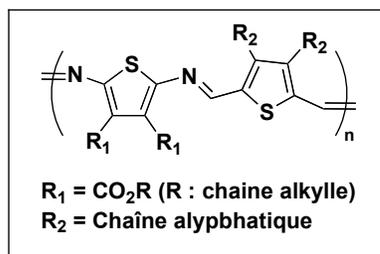


Figure 18 : Représentation simplifiée d'une partie des composés étudiés dans le groupe de recherche du professeur W.G. Skene.

Du point de vue de la réactivité de ces composés, il s'est avéré que lors de l'emploi d'un diaminothiophène (DAT) la première fonction amine réagit sans aucun souci. Par contre pour faire réagir la seconde, il faut utiliser des conditions plus lourdes et parfois cela se fait en deux étapes. Le problème a été résolu en utilisant des quantités stœchiométriques bien spécifiques suivant le produit attendu, voir Figure 19. Il a été montré qu'en utilisant comme rapport de stœchiométrie 1:1 dans le système DAT-thiophène-dialdéhyde un polymère de 15.000 g/mol a été obtenu. En revanche, avec un rapport 2:1 dans le même système, seulement un trimère avec deux DATs aux extrémités a été obtenu.

L'emploi du réactif TiCl₄/DABCO est un bon exemple pour activer la seconde amine et obtenir ainsi un produit où ces deux fonctions réagissent. Le tétrachlorure de titane est un réactif plus puissant que l'assistance électrophile issue de la catalyse acide. Il nécessite des conditions beaucoup plus lourdes : solvant anhydre et atmosphère azotée.

Il est connu que la liaison azométhine est facilement hydrolysable dans les petites molécules. Dans certains cas, par l'action d'une quantité catalytique d'acide il est possible de cliver cette liaison. C'est l'une des raisons pour lesquelles cette fonction est

utilisée dans la stratégie protection-déprotection en synthèse organique. On note le groupement benzylidène qui réagit sur une amine primaire en présence d'orthoformiate d'éthyle. Une fois la réaction finie, la fonction est stable au réactif de Grignard, aux bases fortes tels l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium ainsi qu'aux puissants oxydants comme le tétraoxyde d'osmium.

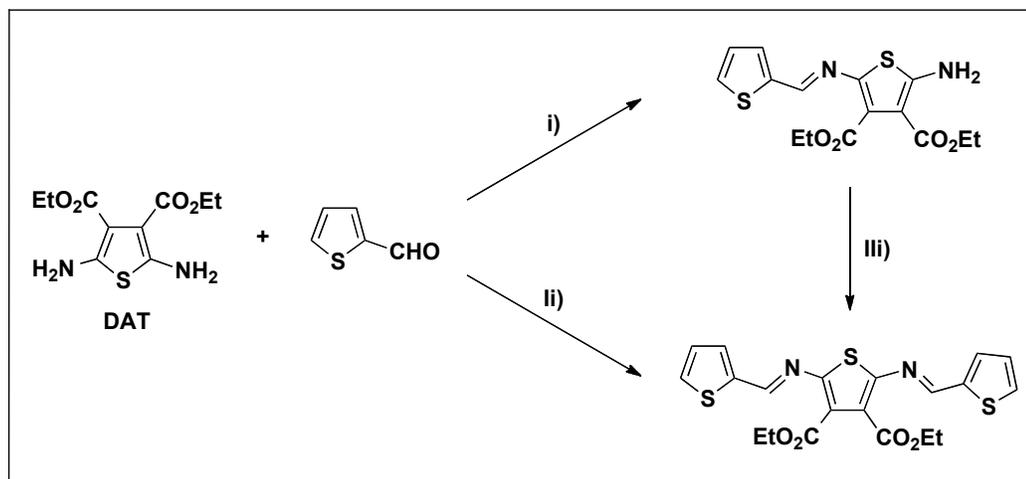


Figure 19 : Schéma réactionnel de la synthèse sélective d'un dimère et d'un trimère : i) éthanol à reflux, catalysé par le TFA; ii) *n*-butanol et TFA ou TiCl₄-DABCO-toluène ; iii) isopropanol ou éther di-*n*-butylique et TFA.

Au sein du groupe de recherche de W.G. Skene, il a été démontré que les oligothiophènes comportant des liens azométhines peuvent être réduits en amine secondaire sans décomposition. Néanmoins ces produits étant tellement stables, des réducteurs puissants sont à utiliser comme l'aluminohydruure de lithium (LiAlH₄), le borohydruure de sodium (NaBH₄) ou encore l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL).⁹⁷

Propriétés photophysiques

Les oligothiophènes comportant des fonctions azométhines peuvent voir leurs propriétés changer du tout au tout suivant les fonctions présentes sur les différentes unités. Un bon exemple est la présence d'une amine primaire au bout d'un oligomère. Cette fonction participe à la conjugaison grâce au doublet d'électrons de l'azote. Entre deux dimères de structures similaires, l'un comportant une amine terminale et l'autre non, il a été observé un déplacement bathochromique du maximum d'absorption du composé aminé de 64 nm. Cette même tendance a été observée lors de l'étude d'oligothiophènes ayant un nombre d'unités plus important et suivant la présence ou non d'amine en bout d'oligomère.²⁶ Un second exemple est la relation entre le déplacement du maximum d'absorbance et le nombre de thiophènes par rapport au nombre de liens azométhines. Sur cette même famille de composés, le déplacement du maximum, de type bathochromique, sera d'autant plus important que le nombre de fonctions azométhines augmente à comparer avec le nombre de thiophènes.⁹³

Si l'on se penche à présent sur les propriétés d'émission de ces composés, il est à noter que les fonctions imines désactivent la fluorescence. Ainsi les rendements quantiques (Φ_f), mesurés sur la plupart des oligomères, sont inférieurs à 2 %. Ces faibles valeurs sont dues aux mécanismes de désactivation de la fluorescence causés par la liaison azométhine. Une première étude quantitative a révélé l'absence d'états triplets, justifiée par une étude de photolyse par impulsion laser. Cette étude a pour but de désactiver l'état excité triplet lorsque celui-ci est présent. Ce processus de désactivation de l'émission peut être causé par la rotation de la liaison entre l'azote et les cycles aromatiques ainsi qu'un processus intramoléculaire tel que la vibration de la liaison imine.^{95,101,102}

L'émission peut parfois être exaltée si l'azote de la fonction azométhine est protoné, si un radical cation est formé¹⁰³ ou si les mouvements intramoléculaires sont limités comme à basse température.⁹⁸ Dans certains cas, il n'est pas observé d'émission. C'est la photo-isomérisation qui a lieu.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

Propriétés électrochimiques

Tout comme les propriétés photophysiques, les propriétés électrochimiques des oligothiophènes avec des liens azométhines peuvent être modulées par la présence ou l'absence de substituant. Ces composés possèdent des potentiels d'oxydation en dessous du potentiel de réduction de l'oxygène ce qui démontre la stabilité des oligothiophènes.¹⁰⁷

La présence d'une fonction amine au bout du squelette du polymère influence les propriétés photophysiques. Il a été observé que si les oligothiophènes ont un ou des hydrogènes en bout de structure (en α du soufre), les composés ne sont pas réversibles à l'oxydation. Il se produit la formation de radicaux-cations instables qui se recombinent par dimérisation. Si ces hydrogènes sont remplacés par des amines primaires, des chaînes aliphatiques ou d'autres fonctions, la réversibilité électrochimique peut être observée. Le radical cation formé en oxydant la molécule est stable.

Si l'on se penche sur le processus cathodique, les oligothiophènes polyazométhines possèdent des réductions irréversibles.

Les oligothiophènes sont particulièrement intéressants : suivant la présence ou non de substituant en positions α et α' il est possible de modifier les propriétés de solubilisation et d'obtenir des produits réversibles à l'oxydation électrochimique. Certains d'entre eux sont réversibles comme le DAT-thiophène-DAT, ou encore avec une autre unité centrale l'EDOT ou 3,4-éthylènedioxithiophène : le DAT-EDOT-DAT ou tout autre oligomère comportant une unité DAT centrale.¹⁰⁸

Thiophènes et hétérocycles aromatiques liés par des liens azométhines

D'autres variétés d'oligohétérocycles comportant différentes unités aromatiques telles des furanes ou des pyrroles liées par des fonctions azométhines ont été synthétisées. En incorporant des pyrroles, des furanes ou encore un benzène, il est possible d'enrichir

ou d'appauvrir les oligomères en terme d'aromaticité e (respectivement 0,75 comme indice pour le thiophène; 0,59 pour le pyrrole; 0,46 pour le furane et 1 pour le benzène qui sert de référence).¹⁰⁹⁻¹¹¹ Ces valeurs théoriques calculées correspondent à l'aromaticité relative des différents hétérocycles comparés au benzène. L'insertion de ces différentes unités permet d'obtenir des composés de différentes couleurs qui peuvent être analysés par les études des spectroscopies d'absorbance UV-visible. Ces différentes teintes de couleurs proviennent des différents indices d'aromaticité e .

Au cours de ces études, il a été montré qu'il peut y avoir de forts impacts sur les propriétés photophysiques et électrochimiques de la molécule. Ainsi des molécules de type donneur-donneur (*push-push* en anglais), accepteur-accepteur (*pull-pull*) et donneur-accepteur (*push-pull*) ont été conçues et étudiées. Les groupements donneurs sont par exemple de type alkyle ou amine et le groupe attracteur de type nitro.¹⁰⁷ Des déplacements bathochromiques et hypsochromiques ont été observés dans des molécules analogues : lorsque les hétérocycles et les fonctions terminales changent.

Un exemple de modification, mais cette fois-ci au cœur du squelette. Si l'on remplace l'un des thiophènes par un pyrrole, dans un oligothiophène polyazométhine, le composé possède alors le caractère *push-pull* si l'on compare cette molécule à un oligothiophène où le pyrrole est remplacé par un thiophène ou un furane.¹⁰⁷

L'intermédiaire oxydé

Il est possible de générer une espèce oxydée par une autre voie que l'étude électrochimique : en dopant les molécules chimiquement. Le dopage peut être effectué en utilisant deux agents : l'acide trifluoroacétique (TFA) et le chlorure ferrique (FeCl_3). Il est à noter que le FeCl_3 donne un radical cation par transfert d'électron alors que le TFA protone l'amine donnant ainsi le cation.

Il a été montré que la fonction azométhine peut complexer des métaux.¹¹² Lors du dopage par ces deux produits, le résultat est le même : un seul composé est formé. Les états dopés sont réversibles. Dans le cas de l'utilisation du TFA, il est possible de régénérer l'état neutre par l'ajout d'une base comme la triéthylamine. Pour ce qui est

du chlorure ferrique, l'hydrazine est utilisée comme réducteur. Dans les deux cas, on n'observe pas de décomposition des produits.¹⁰⁷ Jusqu'à présent, l'étude de l'intermédiaire oxydé a révélé que la majorité des produits synthétisés comportant des liaisons azométhines sont stables et réversibles. Ce dopage permet d'observer un changement de couleur des composés en solution et en phase solide. Les longueurs d'onde d'absorbance des entités dopées sont caractéristiques d'une augmentation de la délocalisation des électrons au sein de la molécule : elles sont situées à de plus faibles énergies.

Objectifs

Les polymères et oligomères comportant des dérivés de type TPA et thiophène sont couramment utilisés à l'heure actuelle. Tous les deux sont des composés stables et offrant des grandes possibilités dans la conception de nouveaux matériaux. Ce sont des composés qui absorbent grandement les photons de haute énergie et qui sont capables d'être modifiés afin d'obtenir les propriétés attendues par différents ajouts de groupements donneur ou accepteur.

Les TPAs sont d'excellents donneurs qui permettent une excellente stabilité des matériaux. Elles octroient à ceux-ci des propriétés d'émissions vers de plus basses énergies que d'autres unités aromatiques. Elles offrent, avec de judicieux choix lors de la conception, des différences de niveau énergétique suffisamment faible pour pouvoir générer des transferts de charges intermoléculaires : soit une diminution de la bande interdite. Rappelons qu'avec ces trois bras fonctionnalisables, la triphénylamine est un excellent précurseur en vue de réaliser des matériaux en trois dimensions. Les méthodes de fonctionnalisations de ce type de molécule sont très aisées et la purification peut se faire par recristallisation ou par colonne chromatographique.

Les thiophènes quant à eux, peuvent être de type donneur ou accepteur suivant les substituant présent. Ces molécules sont réversibles à l'oxydation électrochimique si elles possèdent des groupements stabilisants. Le radical cation formé lors du dopage ainsi que lors de l'étude électrochimique est stable et le processus est réversible. De plus, ces molécules peuvent facilement être fonctionnalisées par différents groupements leur donnant ainsi le pouvoir moduler la longueur d'onde d'absorbance.

L'idée de créer une nouvelle famille de molécules comportant comme unité de base des triphénylamine et des thiophènes liés entre eux par des liens azométhines est un nouveau concept qui promet l'obtention de propriétés intéressantes.

En effet, des matériaux possédant ces deux unités liés par des fonctions azométhines pourraient montrer de bonnes propriétés. Ces composés pourraient se révéler être stable du point de vue thermique et électrochimique, ils pourraient être fluorescent par

transfert de charge et pourrait être utilisé dans l'électronique organique comme la préparation de dispositif électrochromique.

Pour former les liens azométhines, deux possibilités étaient possibles : travailler avec des TPAs avec des fonctions amines ou des fonctions aldéhydes. Comme l'un des nombreux axes d'étude du groupe de recherche de William G. Skene est axé sur la réactivité et les propriétés de composés comportant comme motif le DAT, le choix s'est donc tout simplement orienté vers les TPAs avec les fonctions aldéhydes, car les fonctions amines sont présentes sur l'unité DAT.

L'objectif est dans un premier temps de synthétiser des familles de molécules dont les substituants sur les bras de la TPA varient. Dans un second temps, il faudra déterminer les propriétés spectroscopiques et électrochimiques en fonction des structures. Enfin si les molécules révèlent de bonnes propriétés électrochimiques des tests sur des dispositifs électrochromiques seront à réaliser.

Deux familles de produits ont été développées, l'une comportant un diaminothiophène DAT et une seconde, un aminothiophène stabilisé par un groupement donneur le CHAT, voir Figure 20.

Les méthodes de synthèses et de purifications ont été mises au point et améliorées. Les produits ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectrométrie de masse. Les propriétés photophysiques ont été obtenues par spectroscopie UV-vis et par spectroscopie d'émission. Les études de la formation du radical cation de chaque molécule ont été obtenues à partir du dopage au chlorure ferrique et à l'acide trifluoroacétique. L'étude de la réversibilité du processus de dopage a été suivie par spectroscopie d'absorbance. Les propriétés électrochimiques ont quant à elles été obtenues par voltampérométrie cyclique. Les résultats de ce travail sont présentés dans ce présent manuscrit.

Charte des composés

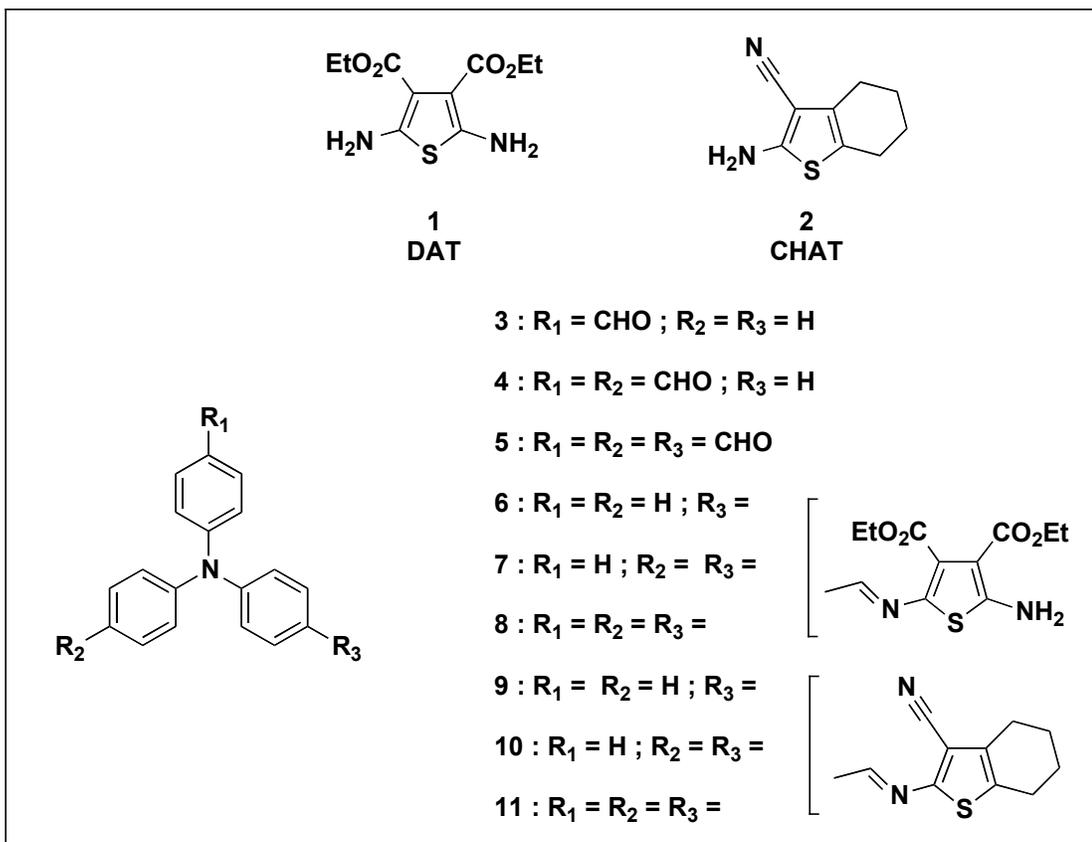


Figure 20 : Charte des composés synthétisés et étudiés.

Partie expérimentale

Produit utilisés

Les solvants utilisés ont été achetés chez Fischer et Anachemia. Les produits chimiques ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Fisher, Across et Santa Cruz Biotechnology.

Méthode analytique

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton et du carbone des échantillons dans l'acétone deutéré ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker à 400 MHz.

Les spectres RMN du proton, du carbone dans le diméthylsulfoxyde deutéré ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker à 500 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, Dd : doublet dédoublé (où D est la constante de couplage la plus importante), t : triplet, Td : triplet dédoublé (où T est la constante de couplage la plus importante), m : multiplet. Les spectres ^1H sont décrits selon : δ (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage).

Spectrométrie de masse

La détermination des masses exactes a été réalisée au centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal grâce à un LC-MSD TOF d'Agilent. La source d'ionisation est de type ESI (Electro-Spray Ionisation).

Spectroscopie d'absorbance UV-visible

Les mesures d'absorbance ont été réalisées sur un spectromètre Varian Cary-500, en utilisant comme logiciel BioScan ainsi que des cuves d'analyses en quartz.

Voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur un instrument Bio Analytical System EC Epsilon, le logiciel utilisé est Epsilon. L'électrode de travail utilisée est en platine poli, la contre électrode ou électrode auxiliaire est un fil de platine. L'électrode de référence est une électrode Ag/Ag⁺ en utilisant le ferrocène comme étalon interne de potentiel d'oxydation : $E_{pa} = 0,435$ V versus ESH. Les concentrations des solutions lors des analyses ont été préparées à 10^{-3} M dans l'acétonitrile anhydre. La vitesse de balayage des oxydations et des réductions présentées est de 100 mV/s dans une solution de TBAP à 0,1 M.

Synthèses

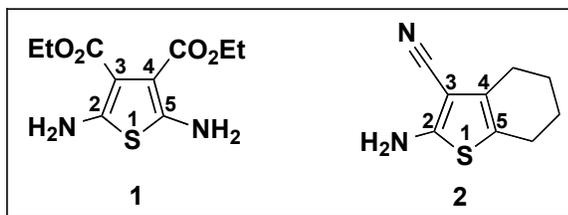


Figure 21 : Structure des thiophènes DAT **1** et CHAT **2** ainsi que leur numérotation respective.

Synthèse du 2,5-diaminothiophène-3,4-dicarboxylate d'éthyle (**1**)

La synthèse a été mise au point par Bourgeaux et coll.¹¹³ Les modifications ont été apportées au mode opératoire comme ci-après.

Dans un flacon de 20 mL muni d'un agitateur magnétique sont introduits le soufre (1,0 g, 8 eq), le cyanoacétate d'éthyle (6,71 mL, 1 eq), le diméthylformamide (5 ml utilisés comme solvant) et la triéthylamine (1,0 mL utilisé comme catalyseur). Le flacon est scellé, mis à l'abri de la lumière et laissé sous agitation pendant 72 h. Le contenant est ensuite versé sur un mélange eau/glace puis filtré sur Büchner. Le solide est dissout dans un minimum d'acétate d'éthyle. Le précipité est séparé du solvant par filtration. Le filtrat est alors reconcentré. Ces dernières étapes sont répétées trois fois. Enfin, le produit est recristallisé dans un mélange acétone/hexane, le produit est obtenu sous la forme de cristaux orange avec un rendement de 27 % soit 2,18 g.

RMN ¹H ((CD₃)₂CO) : 6.17 (s, 2H, NH₂), 4.12 (q, 4H, *J_q* = 7.1 Hz, CH₂), 1.27 (t, 6H, *J_t* = 7.0 Hz, CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) : 165.6, 148.9, 104.5, 60.4, 14.8.

Synthèse du 2-amino-3-carbonitrile-4,5-[b]-cyclohexylthiophène (2)

Le mode opératoire de la synthèse du composé **2** a été mis au point grâce aux résultats des travaux de Meikheimer et coll.¹¹⁴ ainsi que ceux de Seck et coll.¹¹⁵

Dans un bicol de 50 mL sont introduits la cyclohexanone (1,47 mL, 1 eq, 14,2 mmol), le malononitrile (0,98 mL, 1,1 eq, 15,6 mmol), le soufre (0,5 g, 1,1 eq, 15,6 mmol), l'éthanol absolu (14 mL utilisés comme solvant) et 10 mL de morpholine. Le mélange est alors porté à ébullition pendant 3,5 h. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est versé sur un mélange eau/glace. Le solide est recristallisé à chaud dans un mélange isopropanol/hexane. Le produit est obtenu sous la forme de cristaux marron avec un rendement de 88 % soit 4,91 g.

RMN ¹H (DMSO-d₆): 6.96 (s, 2H, NH₂), 2.41 (t, 2H, *J*_t = 5.63 Hz, CH₂), 2.34 (t, 2H, *J*_t = 6.03 Hz, CH₂), 1.71 (m, 4H, CH₂).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) : 163.2, 131.5, 117.2, 116.6, 83.61, 24.26, 23.95, 23.42, 22.27.

HRMS (+) (C₉H₁₉N₂S)⁺ : calculé : 178,0565 ; obtenu : 179,0639.

Synthèse du 4-formyl-N,N-diphénylaniline (3)

Dans un réacteur pour micro-ondes de 20 mL sont introduits la triphénylamine (1,0 g, 1,0 eq, 4,08 mmol), le dichloroéthane (10 mL utilisés comme solvant) et le diméthylformamide (0,47 mL, 1,5 eq, 6,11 mmol). Le mélange est mis sous agitation et dégazé sous azote pendant 10 min. Puis l'oxyde de trichlorure de phosphore (V) (0,56 mL, 1,5 eq, 6,11 mmol) est ajouté au goutte-à-goutte à 0 °C. Le réacteur est ensuite scellé, puis mis sous agitation pendant 20 min. La réaction est portée à 70 °C pendant 3,5 h par activation micro-ondes. La solution de couleur rouge est neutralisée à pH neutre par l'ajout d'une solution de soude à 0,2 M. Le produit est lavé deux fois avec de l'eau et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La solution est séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée. La purification est réalisée par

colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant un gradient de mélange acétate d'éthyle/hexane 0 à 10 %, le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 88 % soit 0,98 g.

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 9.85 (s, 1H, CHO), 7.75 (s, 2H, $J_D = 8.95$ Hz), 7.43 (t, 4H, $J_T = 7.19$ Hz), 7.24 (d, 4H, $J_D = 8.57$ Hz), 7.22 (s, 2H), 6.99 (Dt, 2H, $J_D = 8.91$ Hz).

Synthèse du bis-(4-formyl-N-phenyl)aniline (4)

Dans un réacteur de micro-ondes de 20 mL sont introduits la triphénylamine (1,0 g, 1,0 eq, 4,08 mmol), le dichloroéthane (10 mL utilisés comme solvant) et le diméthylformamide (0,94 mL, 3 eq, 12,2 mmol). Le mélange est mis sous agitation et dégazé sous azote pendant 10 min. Puis l'oxyde de trichlorure de phosphore (V) (1,12 mL, 3 eq, 12,2 mmol) est ajouté en gouttes à gouttes à 0 °C. Le réacteur est ensuite scellé, mis sous agitation pendant 20 min. La réaction est portée à 70 °C pendant 3 h sous activation microonde. La solution de couleur rouge est neutralisée à pH neutre par l'ajout d'une solution de soude à 0,2 M. Le produit est lavé deux fois avec de l'eau et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La solution est séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée. La purification est réalisée par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant un gradient de mélange acétate d'éthyle/hexane 0 à 20 % comme éluant. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune cristallin avec un rendement de 75 % soit 0,92 g.

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : 9.95 (s, 2H, CHO), 7.87 (Dt, 4H, $J_D = 8.40$ Hz, $J_t = 2.03$ Hz), 7.49 (Tt, 2H, $J_T = 8.25$ Hz, $J_t = 1.89$ Hz), 7.33 (Tt, 1H, $J_T = 7.47$ Hz, $J_t = 1.20$ Hz), 7.25 (Tt, 4H, $J_T = 8.39$ Hz, $J_t = 0.80$ Hz), 7.23 (s, 2H).

Synthèse du tris-(4-formyl-N-phenyl)amine (5)

Dans un réacteur de micro-ondes de 20 mL sont introduits la triphénylamine (0,5 g, 1,0 eq, 2,04 mmol), le dichloroéthane (10 mL utilisés comme solvant) et le diméthylformamide (5,6 mL, 30 eq, 61 mmol). Le mélange est mis sous agitation et dégazé sous azote pendant 10 min. Puis l'oxyde de trichlorure de phosphore (V) (11,2 mL, 30 eq, 61 mmol) est ajouté en gouttes à gouttes à 0 °C. Le réacteur est ensuite scellé, puis mis sous agitation pendant 20 min. La réaction est portée à 70 °C pendant 1 h sous activation microonde. La solution de couleur rouge est refroidie à 0 °C puis est neutralisée à pH neutre par l'ajout d'une solution de soude à 0,2 M en gouttes à gouttes. Le produit est lavé deux fois avec de l'eau et deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La solution est séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée. La purification est réalisée par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant un gradient de mélange acétate d'éthyle/hexane 0 à 25 %.

Le produit est obtenu sous la forme d'un solide cristallin jaune avec un rendement de 63 % soit 0,42 g.

RMN ¹H ((CD₃)₂CO) : 10.01 (s, 3H), 7.95 (d, 6H, $J_d = 8.59$ Hz), 7.36 (d, 6H, $J_d = 8.60$ Hz).

Méthode générale de synthèse des produits de couplage entre 1 et 3, 4 et 5

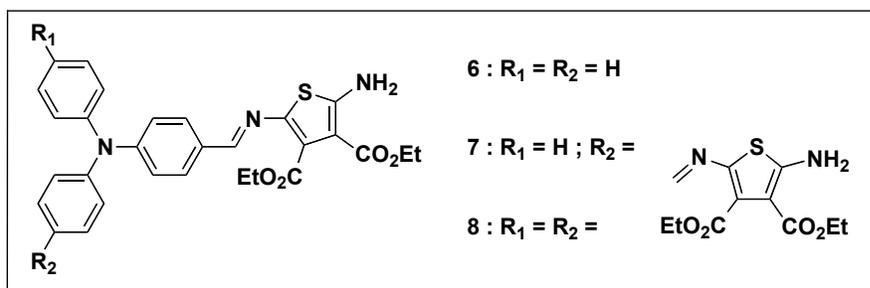


Figure 22 : Structure schématique des produits de condensation entre les différentes TPAs 3, 4 et 5 et le thiophène 1.

Dans un ballon de 5 mL muni d'un barreau magnétique sont introduit 1 eq de triphénylamine mono, di ou triformylée (0.04 g) et 3 eq par fonction aldéhyde de DAT (**1**) puis l'éthanol absolu (2,5 mL utilisés comme solvant) et une goutte d'acide trifluoroacétique (TFA) concentré. Le mélange est porté à reflux avec un décapeur thermique pendant 2 min. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre. Les produits sont respectivement orange, jaune et marron avec des rendements effectifs de 95 % soit 71,3 mg, 81 % soit 83,9 mg et 77 % soit 98,1 mg respectivement pour les composés **6**, **7** et **8**.

6 : RMN 1H (DMSO d_6) : 7.99 (s, 1H, CH=N), 7.85 (s, 2H, NH₂), 7.63 (d, 2H, $J_d = 8.76$ Hz), 7.38 (t, 4H, $J_t = 8.49$ Hz), 7.16 (t, 2H, $J_t = 8.43$ Hz), 7.12 (d, 4H, $J_d = 8.62$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J_d = 8.75$ Hz), 4.25 (q, 2H, $J_q = 7.13$ Hz), 4.14 (q, 2H, $J_q = 7.05$ Hz), 1.18 (t, 3H, $J_t = 7.11$ Hz), 1.21 (t, 3H, $J_t = 7.12$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 165.37, 163.80, 161.01, 152.16, 150.11, 146.75, 133.05, 130.27, 129.80, 129.21, 129.03, 125.79, 124.83, 121.06, 100.31, 61.14, 59.89, 14.64, 14.59.

HRMS (+) (C₂₉H₂₈N₃O₄S)⁺ : calculé : 513,1722 ; obtenu : 514,1782.

7 : RMN ^1H (DMSO d_6) : 8.03 (s, 2H, CH=N), 7.88 (s, 2H, NH₂), 7.69 (d, 2H, $J_d = 8.83$ Hz), 7.42 (t, 2H, $J_t = 8.40$ Hz), 7.22 (t, 1H, $J_t = 7.46$ Hz), 7.16 (d, 2H, $J_d = 8.43$ Hz), 7.06 (d, 4H, $J_d = 9.75$ Hz), 4.25 (q, 4H, $J_q = 7.08$ Hz), 4.14 (q, 4H, $J_q = 7.06$ Hz), 1.29 (t, 6H, $J_t = 7.14$ Hz), 1.21 (t, 6H, $J_t = 7.07$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 165.31, 163.79, 161.20, 151.96, 149.13, 146.14, 132.83, 130.75, 130.49, 129.89, 129.53, 126.47, 125.60, 123.29, 100.37, 61.18, 59.92, 14.64, 14.59.

HRMS (+) (C₄₁H₄₂N₅O₉S₂)⁺ : calculé : 781.2240 ; obtenu : 782.2331.

8 : RMN ^1H (DMSO d_6) : 8.06 (s, 3H, CH=N), 7.90 (s, 6H, NH₂), 7.74 (d, 6H, $J_d = 8.72$ Hz), 7.15 (d, 6H, $J_d = 8.66$ Hz), 4.25 (q, 6H, $J_q = 7.17$ Hz), 4.15 (q, 6H, $J_q = 7.09$ Hz), 1.29 (t, 9H, $J_t = 7.14$ Hz), 1.21, (t, 9H, $J_t = 7.13$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 165.31, 163.78, 161.32, 151.82, 148.50, 132.71, 131.72, 129.94, 129.83, 124.54, 100.42, 61.21, 59.93, 14.64, 14.59.

HRMS (+) (C₅₁H₅₂N₇O₁₂S₃)⁺ : calculé : 1049,2758 ; obtenu : 1050.2799.

Méthode générale de synthèse des produits de couplage entre 2 et 3, 4 et 5

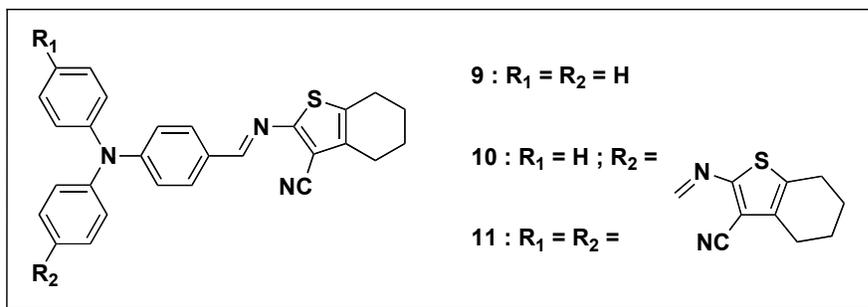


Figure 23 : Structure schématique des produits de condensation entre les différentes TPAs 3, 4 et 5 et le thiophène 2.

Dans un ballon de 5 mL muni d'un barreau magnétique sont introduit la triphénylamine mono, di ou triformylée (0,04 g, 1 eq) et 5 eq par fonction aldéhyde de

2 puis 3 mL d'isopropanol (3 mL utilisés comme solvant) et une goutte de TFA. Le mélange est porté à reflux au décapeur thermique pendant 4 min. Une fois revenu à température ambiante, le mélange réactionnel est précipité dans de l'eau basique à pH 12 par ajout de triéthylamine sous vive agitation. Le produit est filtré sur papier et lavé deux fois avec 5 mL d'eau basique et une fois avec 5 mL d'hexane froid. Les produits sont respectivement jaune, orange et rouge et sont obtenus avec des rendements effectifs de 40 % soit 25,3 mg, 36 % soit 29,3 mg et 27 % soit 26,5 mg respectivement pour les composés **9**, **10** et **11**.

9 : RMN ^1H (DMSO d_6) : 8.49 (s, 1H, CH=N), 7.82 (d, 2H, $J_d = 8.84$ Hz), 7.42 (t, 4H, $J_t = 8.13$ Hz), 7.21 (t, 2H, $J_t = 7.41$ Hz), 7.17 (d, 4H, $J_d = 7.47$ Hz), 2.69 (m, 2H), 2.57 (m, 2H), 1.80 (m, 4H).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 161.26, 160.15, 151.79, 146.29, 134.59, 131.94, 131.56, 130.41, 127.45, 126.39, 125.52, 119.95, 114.96, 104.92, 25.03, 24.48, 24.25, 23.04, 22.01.

HRMS (+) ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{S}$) $^+$: calculé : 433,1613 ; obtenu : 434,1683.

10 : RMN ^1H (DMSO d_6) : 8.56 (s, 2H, CH=N), 7.91 (d, 4H, $J_d = 8.74$ Hz), 7.47 (t, 2H, $J_t = 7.61$ Hz), 7.29 (t, 1H, $J_t = 7.47$ Hz), 7.21 (d, 2H, $J_d = 7.50$ Hz), 7.16 (d, 4H, $J_d = 8.70$ Hz), 2.70 (m, 4H), 2.58 (m, 4H), 1.80 (m, 8H).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 160.79, 160.03, 150.44, 145.75, 134.73, 132.57, 131.45, 130.69, 129.72, 127.04, 126.38, 123.25, 114.86, 105.61, 62.48, 25.05, 24.04, 23.02, 21.99.

HRMS (+) : ($\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{S}_2$) $^+$: calculé : 621,2021 ; obtenu : 622,2083.

11 : RMN ^1H (DMSO d_6) : 8.62 (s, 3H, CH=N), 7.97 (d, 6H, $J_d = 8.70$ Hz), 7.27 (d, 6H, $J_d = 8,69$ Hz), 2.72 (m, 6H), 2.59 (m, 6H), 1.81 (m, 12H).

RMN ^{13}C (DMSO d_6) : 160.56, 159.99, 149.71, 134.84, 132.91, 131.02, 124.88, 114.79, 105.94, 25.07, 24.25, 23.01, 21.99.

HRMS (+) : ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_7\text{S}_3$) $^+$ calculé : 809,2429 ; obtenu : 810,2509.

Discussion

L'objectif de ce travail est de montrer qu'un composé qui comporte un cœur donneur de type triphénylamine en présence de fonctions azométhines pouvait être utilisé comme substrat dans la réalisation de dispositif de l'électronique organique. La faculté de la TPA de pouvoir être utilisée comme unité de construction en trois dimensions pouvait aussi influencer les potentiels d'oxydation, et ce plus la structure des produits obtenus se rapprocherait de celle d'un composé en étoile, comme représentée à la Figure 24.

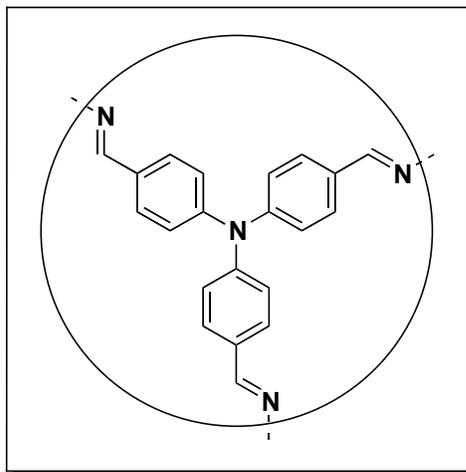


Figure 24 : Structure schématique des composés synthétisés au cours de cette étude : un cœur donneur de type *p* et des liaisons imines en position *para* de chaque phényle.

Par la suite, seront communément appelés dimères : les produits de couplage entre une triphénylamine monoformylée et un thiophène soient les produits **6** et **9** ; trimères : les produits de couplage entre une triphénylamine diformylée et deux thiophènes soient les produits **7** et **10**; enfin tétramères : les produits de couplage entre une triphénylamine triformylée et trois thiophènes soient les produits **8** et **11**.

Synthèse

La méthode la plus simple pour réaliser une liaison imine est de condenser un aldéhyde et une amine primaire catalysée par un acide comme montré à la Figure 17.

Le cœur se compose d'une triphénylamine comportant en position *para* des groupements aldéhydes. Différentes voies de synthèses ont été décrites depuis près de dix ans afin de synthétiser ces composés. Deux méthodes principales sont à noter et permettent d'obtenir de très bons rendements de synthèse. La réaction de Vilsmeier-Haack rapportée ci-après, montre l'emploi d'un complexe DMF/ POCl_3 qui, une fois formé, est suffisamment acide pour substituer un proton aromatique sur la triphénylamine en position *para*. Après neutralisation par voie basique du groupement protecteur (POCl_3/DMF) il est possible de former l'aldéhyde souhaité.^{116,117} Une seconde voie de synthèse est de passer par un dérivé halogéné. Le produit attendu est obtenu en deux étapes et les rendements sont relativement semblables, voir à la Figure 25.

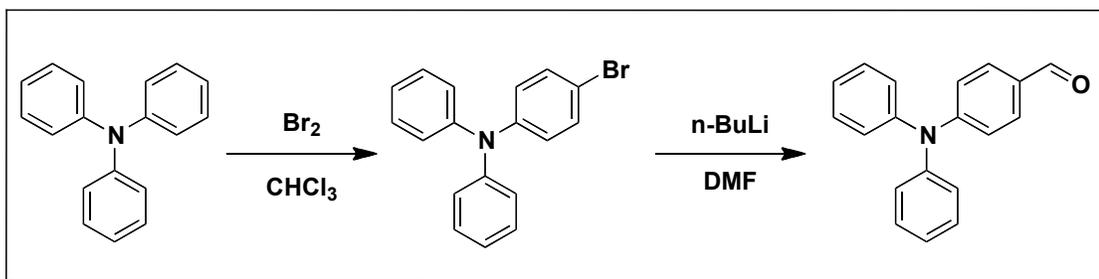


Figure 25 : Voie de synthèse linéaire en deux étapes permettant d'obtenir sélectivement la TPA 3.

Par différentes méthodes, il est possible d'obtenir plus ou moins sélectivement le dérivé halogéné attendu. Shi et coll. rapportent une méthode de synthèse originale.¹¹⁸ Elle consiste en la construction d'une triphénylamine dibromée par action d'un catalyseur au cuivre (I) sur l'aniline en présence d'un dérivé dihalogéné dissymétrique

de type 1-bromo-4-iodobenzène. Le rendement annoncé est de 60 %. Après essai au laboratoire, les rendements obtenus tendaient vers 30 %, le spectre RMN des composés purifiés a montré que la majorité des produits formés ne contenait plus d'halogène. Enfin, Cremer rapporte l'utilisation de la N-bromosuccinimide dans le but de former le composé halogéné.¹¹⁹ Malgré différents essais de purifications par recristallisation et par chromatographie les produits et les réactifs ont été difficilement séparables. En effet, les rapports frontaux des différents composés sont trop proches pour être isolé. Il a donc été choisi de travailler avec la première méthode soit avec le complexe POCl_3/DMF .

Cette voie de synthèse qui est peu sélective a le mérite de générer un ou plusieurs produits suivant les conditions opératoires qui sont facilement séparables par chromatographie sur gel de silice. De plus, tous les produits formylés seront utilisés au cours de cette étude, il a donc été choisi de synthétiser ces composés formylés par cette voie.

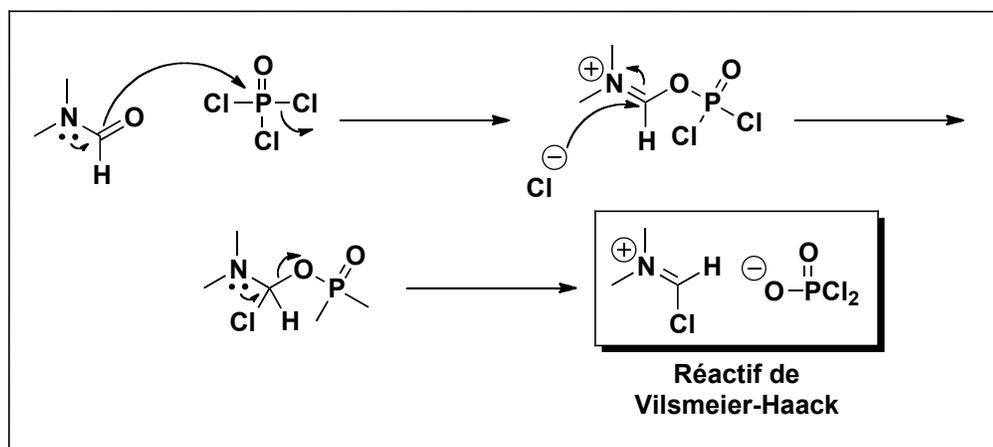


Figure 26 : Mécanisme général proposé par Vilsmeier et Haack en 1927 pour la formation du réactif à partir du DMF et du POCl_3 .¹²⁰

La formation du réactif de Vilsmeier-Haack débute par migration du doublet d'électrons de l'azote du DMF vers le groupement carbonyle qui permet la formation d'une liaison phosphite par l'élimination d'un chlorure. Ce dernier vient s'ajouter

sur le carbone de la fonction iminium et permet le retour du doublet d'électrons sur l'azote. Le réactif est généré par une dernière migration du doublet de l'azote qui permet la rupture de la liaison phosphite et crée alors deux espèces ioniques qui forment le réactif de Vilsmeier-Haack, voir Figure 26.

À partir de ce mécanisme, les premières synthèses ont été réalisées sous atmosphère azotée afin de générer l'espèce active POCl_3/DMF puis d'ajouter la triphénylamine. Les résultats obtenus lorsque cinq équivalents de POCl_3/DMF sont utilisés donnent des rendements entre 50 et 60 % en composé monoformylé et 30 % de rendements pour le produit diformylé. Enfin, il est apparu que la formation de l'espèce active en premier n'était pas nécessaire et qu'elle pouvait être générée in situ. En effet lorsque le POCl_3 est ajouté en dernier avec les mêmes conditions opératoires (agitation, temps, température) les rendements s'en trouvent améliorés et passe de 60 à 85 % pour l'espèce monoformylée.

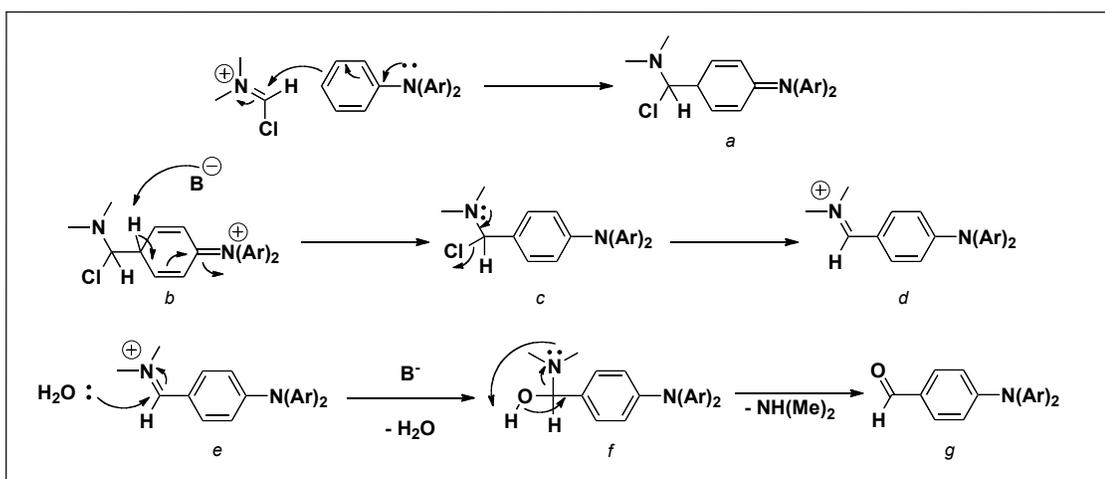


Figure 27 : Mécanisme proposé par Vilsmeier et Haack appliqué à la formation de la TPA 1.^{120,121}

Le carbone de la fonction iminium est très pauvre en électron, car l'azote et le chlore sont des atomes plus électronégatifs que le carbone : il peut donc facilement réagir. Le mécanisme d'addition du réactif de Vilsmeier-Haack sur un composé aromatique se produit par la délocalisation des doublets d'électrons de la triphénylamine. Il se produit alors la rupture de la liaison iminium pour former une amine tertiaire par des basculements successifs de doublets d'électrons (*a*). À cette étape, le composé est stable. La formation de la fonction aldéhyde se fait lors du traitement post réactionnel. Par action d'une base (généralement l'hydroxyde de sodium) et par migration des doublets d'électrons (*b*), la structure cyclique redevient aromatique. Puis, par de consécutives migrations de doublets d'électrons on observe tout d'abord : l'élimination d'un chlorure (*c*), puis par traitement aqueux la reformation d'une amine tertiaire (*e*) et enfin la formation du groupement aldéhyde par élimination d'une molécule de diméthylamine (*g*), voir Figure 27.

Au cours des différentes expériences réalisées, il a été remarqué que la synthèse du composé triformylé **5** est la plus difficile à effectuer en utilisant la triphénylamine comme réactif initial. La formation de l'espèce triformylée n'a jamais été observée dans des conditions opératoires « douces ». Comme montré à la Figure 27, il est nécessaire d'avoir l'oxydation de l'amine tertiaire de la triphénylamine en fonction iminium. Il est possible que l'obtention d'un second groupement protecteur de la fonction aldéhyde puisse intervenir au cours de l'étape de traitement post réactionnel, mais l'addition d'un troisième réactif semble difficilement envisageable lors de la neutralisation. Les seuls moyens d'obtenir cette espèce avec des rendements convenables étaient d'augmenter drastiquement le rapport espèce active/triphénylamine ou de démarrer la synthèse avec le composé diformylé. Dans les deux cas, il est à noter qu'une grande partie des réactifs se dégrade au cours de la réaction. En augmentant le rapport espèce active/triphénylamine entre 60 et 70 eq, jusqu'à 45 % de rendement ont été obtenus. En partant de l'espèce diformylée en présence de cinq équivalents d'espèce active, 50 % de rendement ont été observés. Un dernier essai a été testé par voie d'activation microondes. Les rendements sont semblables, mais le mode opératoire nécessite une quantité moindre du réactif de

Vilsmeier-Haack pour obtenir le composé trifonctionnalisé. Les dernières formylations des triphénylamines ont été réalisées par activation microonde dans le but de gagner du temps et de diminuer le coût des réactions.

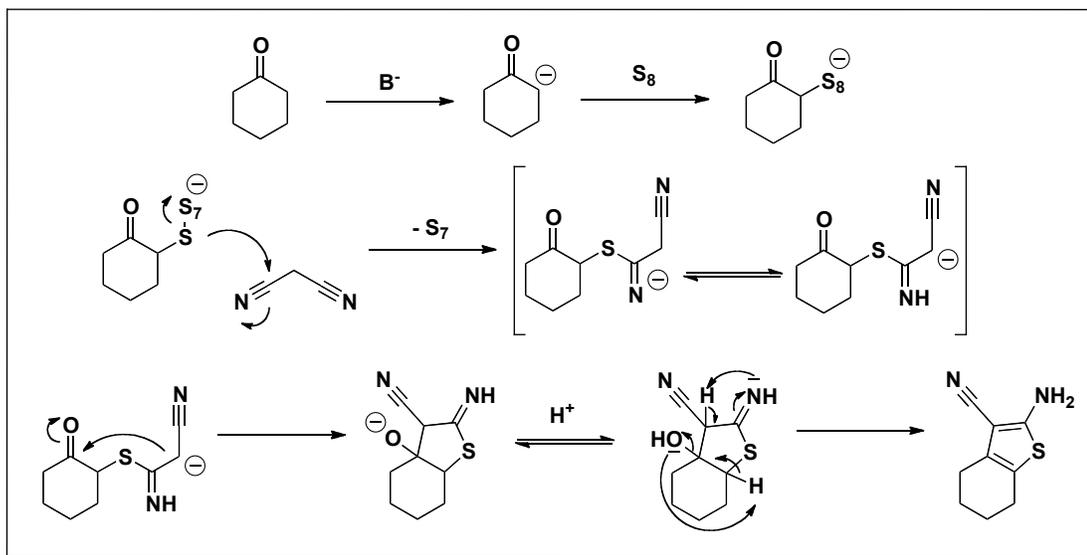


Figure 28 : Mécanisme proposé par voie basique pour la synthèse du 2-amino-3-carbonitrile-4,5-[b]-cyclohexylthiophène.

La deuxième partie a été de réaliser les constituants bras de la TPA. Depuis 2002, les principaux axes de recherche du groupe Skene se sont orientés vers la formation et l'étude de composés aromatiques de types oligothiophènes joints par des liens azométhines. Les différentes molécules qui formeront les bras de la TPA seront composées de deux types de thiophènes avec au moins une fonction amine primaire. La synthèse du diaminothiophène **1** par la synthèse de type Gewald a été élaborée au sein du groupe Skene par Bourgeaux et coll. en 2007,¹¹³ néanmoins quelques petites modifications ont été apportées quant à la purification afin d'accélérer cette étape. Cette synthèse permet la formation d'un hétérocycle par voie basique en vue d'obtenir un composé de type 2,5-diaminothiophène **1**, voir Figure 20.

Les rendements obtenus à la suite de cette synthèse restent relativement bas entre 12 et 28 %. Ce diaminothiophène **1** possède deux groupements accepteurs esters et deux groupements amine donneur ce qui permettra de voir l'influence des groupements sur la TPA avec le second thiophène **2**. Ce second thiophène qui a été utilisé au cours de cette étude possède une structure « similaire » du 2,5-diaminothiophène. Il n'aura pas de groupement amine libre après le couplage, mais possède un groupement [b] cyclohexyle en position 4,5 qui est gêné par un encombrement stérique et une fonction nitrile et en position 3. La synthèse rapportée par Seck et coll. permet d'obtenir des thiophènes dissymétriques avec de bons rendements en partant d'une cétone et d'un dérivé de type nitrile en présence d'une base.¹¹⁵ Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser un thiophène n'ayant qu'une face réactive : le 2-amino-3-carbonitrile-4,5-[b]-cyclohexylthiophène.

Le mécanisme proposé est de type concerté qui permet de générer le thiophène par élimination d'une molécule d'eau, Figure 28. Les protons en alpha d'un carbonyle sont acides. L'action d'une base comme la morpholine vient déprotoner l'un de ces hydrogènes. Le soufre peut alors venir se complexer sur le cycle et récupérer la charge. Le carbone de la fonction nitrile est électrodéficientaire (δ^+) par rapport à l'azote (δ^-) de cette même fonction. Le soufre peut alors venir attaquer le carbone hybridé *sp* du malononitrile. L'un des doublets du groupement cyano migre alors vers l'azote. Par tautomérie, la charge migre vers le méthylène du malononitrile et forme alors une azométhine. Le méthylène peut alors venir attaquer à la base de la fonction cétone pour refermer l'hétérocycle. La charge est alors sur l'oxygène. La molécule finale est obtenue à la suite d'un double réarrangement d'hydrogènes. D'un côté, la fonction azométhine est réduite : le doublet présent sur l'azote vient réagir sur l'hydrogène en alpha de cette même fonction. Puis par retour consécutif de deux doublets d'électrons, la double liaison est formée en alpha du soufre et l'azote récupère son doublet. De l'autre côté, un doublet de l'oxygène de la fonction hydroxyle peut capter le proton en alpha du soufre. Enfin, une molécule d'eau est éliminée puis par migration du doublet de l'hydrogène, la seconde double liaison est formée.

Cette réaction peut avoir lieu avec des bases organiques comme la diéthylamine,¹²² la morpholine¹¹⁵ ou encore des bases inorganiques comme l'hydrotalcite activée qui est un complexe à base de magnésium.¹²³ Ce complexe une fois dopé avec d'autres métaux comme le fer ou encore le molybdène peut être utilisé comme catalyseur sélectif après calcination. Dans notre cas, ne disposant pas d'hydrotalcite, il a été utilisé un mélange de ces deux méthodes de synthèse : celle de Rajagopal¹²³ et de Seck.¹¹⁵ La première utilise l'hydrotalcite activée dans l'éthanol tandis que la seconde emploie la morpholine comme catalyseur dans le DMF. Lorsque le produit a été synthétisé dans l'éthanol à 90 °C en présence d'hydrotalcite activée : un rendement de 90 % a été obtenu¹²³ ; lorsque la morpholine est utilisée en présence de DMF comme solvant à 140 °C il a été obtenu un rendement de 95 %.¹¹⁵ Le rendement obtenu s'est révélé être « similaire » à ceux publiés : 88 %. Dans notre cas, l'utilisation d'un large excès de morpholine comme base a permis de favoriser la réaction. Il est à noter que lorsque l'éthanol n'était pas utilisé, la réaction fonctionnait beaucoup moins bien que lorsque la morpholine était utilisée seule comme solvant. Ceci peut s'expliquer par la possible faculté de l'éthanol à solvater les molécules d'eau formées. Enfin, la recristallisation dans l'isopropanol permettait d'obtenir un produit cristallin brun.

Une fois toutes ces molécules obtenues, il ne reste que la condensation entre le(s) aldéhyde(s) et les amines primaires à réaliser. Plusieurs voies de synthèse ont été tentées afin d'obtenir les produits attendus. Les premiers essais de couplage sans solvant avec un rapport thiophène/TPA de 1/1 en présence d'une goutte de TFA se sont révélés infructueux : le thiophène et la TPA se décomposent en grande partie et le produit n'a pas été observé. Cette méthode de synthèse nous a pourtant permis de réaliser de nombreux produits de condensation dans le passé entre des thiophènes aminés et des thiophènes aldéhydes.⁷⁶

Les essais ci-après ont été réalisés avec une TPA **3** et le diaminothiophène **1** dans le but de trouver une méthode de synthèse générale pour la formation du composé **6** et qui fonctionnerait avec les trimères **7** et tétramères **8**.

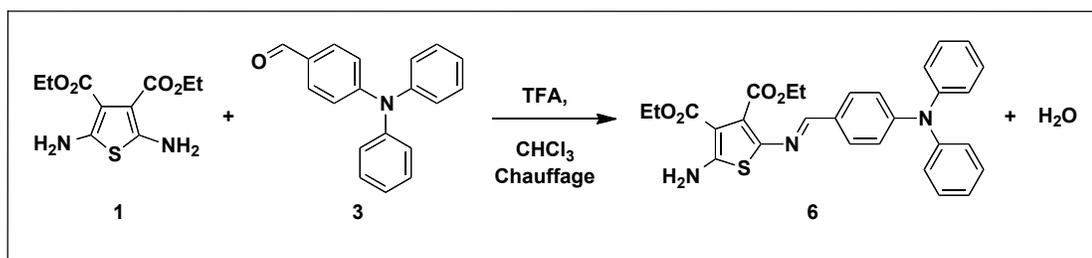


Figure 29 : Premier essai de la synthèse du composé **6**.

La première série de tests consiste à réaliser la synthèse en présence d'une quantité catalytique de TFA dans le chloroforme. Le rapport aldéhyde/amine, dans le but de créer le dimère **6**, était de 1/2. Après 12 h de réaction, le produit était formé, mais il restait du réactif limitant : la TPA **5**, voir Figure 29.

Le produit s'est révélé être soluble dans le chloroforme, mais après concentration et purification par colonne chromatographique, le produit se décompose. Malgré la neutralisation de l'acidité de la silice avec une base comme la triéthylamine, qui pourrait permettre l'hydrolyse de la fonction imine, ou encore l'utilisation de l'alumine ou l'utilisation de solvants anhydre, la décomposition totale a toujours été observée.

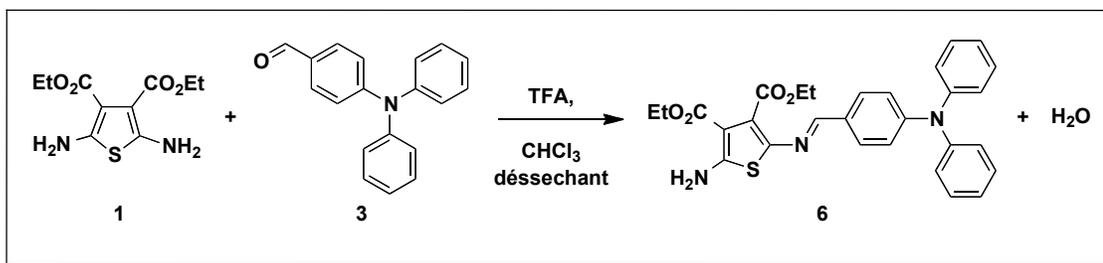


Figure 30 : Deuxième essai de la synthèse du produit **6** en présence de desséchant : tamis moléculaire ou P₂O₅.

La seconde voie consiste à réaliser la réaction en présence de tamis moléculaire qui a pour but d'éliminer l'eau formée lors de la réaction et ainsi de favoriser le déplacement de l'équilibre vers la formation des produits. Après des essais avec et sans chauffage, les problèmes restaient les mêmes : la réaction n'était pas complète et le produit se décompose au cours de l'étape de purification. Une autre option a été de réaliser la réaction par l'activation aux microondes en présence de desséchant organique, le pentoxyde de phosphore : P₂O₅. Dans un réacteur de microonde était introduit un équivalent de composé formylé, et deux équivalents de thiophène diaminé **1** dans le chloroforme et une pointe de spatule de P₂O₅, voir Figure 30.

La cinétique de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince toutes les dix minutes. Dans un premier temps, le produit se forme et de petites tâches de dégradations apparaissent. Après 30 minutes de réaction, il ne reste plus de réactif et le produit formé s'est décomposé. L'utilisation de cette voie de synthèse n'était pas une méthode à retenir.

La troisième option a été de changer de catalyseur : deux acides ont été utilisés et un catalyseur inorganique. Les deux acides sont : l'acide trifluoroacétique et l'acide *paratoluènesulfonique* (APTS).

Dans le cas des acides organiques, la réaction fonctionne mieux en présence d'acide trifluoroacétique que son homologue aromatique. Ce résultat peut être expliqué par l'encombrement stérique de l'APTS plutôt que par les constantes d'acidités de ces

deux acides : 0,23 pour le TFA et -0,43 pour l’APTS qui suggérerait que l’APTS réagirait mieux.

Enfin, le catalyseur inorganique a quant à lui été développé par l’équipe du professeur Steven L. Suib.^{124,125} Les résultats publiés sur ce catalyseur en vue de former des liaisons imines sont très intéressants et prometteurs, bien que les structures des produits synthétisés dans cette publication soient différentes de ceux attendus dans cette étude. Le catalyseur nommé K-OMS ou tamis moléculaire octaédrique à base de potassium a été synthétisé grâce à l’aimable aide et conseil du professeur S. L. Suib. Ce matériau s’organise sous la forme d’un « tunnel » qui est stabilisé par la présence d’un cation potassium. La composition de la structure catalytique est $\text{KMn}_8\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L’intérieur du tunnel a une forme cubique de paramètre $4,6 * 4,6 \text{ \AA}$. Le mécanisme proposé par l’équipe de recherche se base sur l’assistance électrophile des oxydes de manganèses qui permettent au doublet de l’amine primaire de venir attaquer à la base du groupement carbonyle et de générer le carbone quaternaire attendu. Par une nouvelle assistance électrophile d’un autre oxyde de manganèse, le groupement hydroxyde peut être éliminé sous la forme d’une molécule d’eau par migration du dernier hydrogène présent sur l’amine primaire qui est réduite en fonction imine, voir Figure 31.¹²⁵

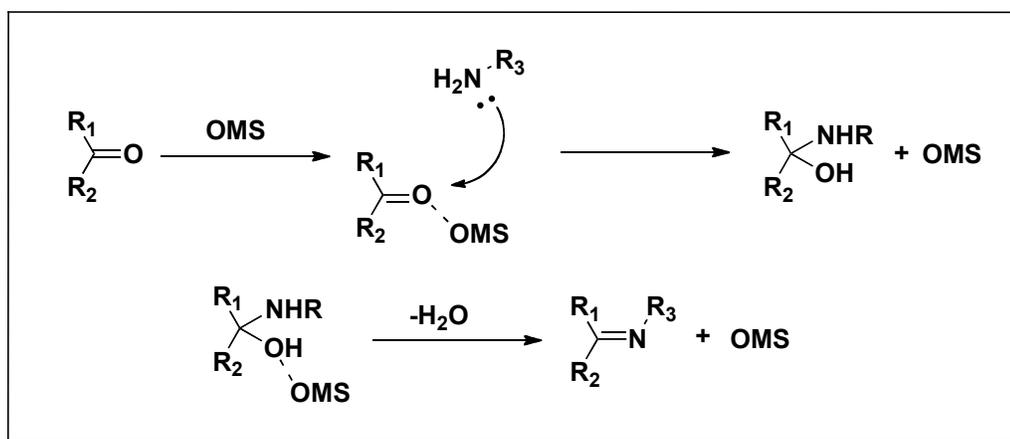


Figure 31 : Mécanisme proposé par l’équipe du professeur S. L. Suib pour la formation de la fonction azométhine en présence d’un aldéhyde ou d’une cétone avec une amine primaire en présence du catalyseur K-OMS.¹²⁵

La synthèse du catalyseur se fait par réaction entre le permanganate de potassium, le sulfate de manganèse *n*-fois hydraté dans l'acide nitrique concentré à reflux pendant 24 h. Le catalyseur précipite à la fin de la réaction. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée et une nuit à sécher à 120 °C, le catalyseur est prêt à être utilisé.

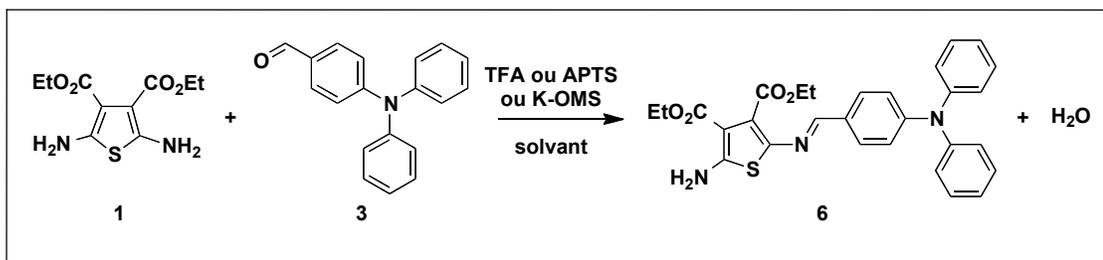


Figure 32 : Troisième essai de la synthèse du composé 6 par changement de catalyseur.

Les auteurs utilisent le catalyseur en grande proportion entre 40 et 50 % en masse par rapport à l'aldéhyde. Ceci laisse à penser que l'appellation « catalyseur » n'est pas adéquate. En général, pour garder l'appellation « catalyseur » la proportion ne dépasse pas les 10 % en mole, le mécanisme est présenté à la Figure 31. Dans les mêmes conditions que celles décrites par les auteurs, la réaction a été mise en œuvre. Au bout de 1 h, le produit se forme, mais la réaction n'est pas complète. Après 12 h de réaction, le produit ne se forme plus. La purification du produit est tout aussi compliquée que précédemment : il semble y avoir une bonne affinité avec les réactifs et les produits. Le catalyseur est jaune, ce qui laisse à penser que le produit s'est déposé sur la surface de celui-ci. Après extractions et séparation par colonne chromatographique le produit se décompose toujours au contact de la silice et de l'alumine.

La quatrième option a été de changer de solvants. Les précédentes réactions publiées au sein du groupe Skene montraient que les produits précipités à la fin de la réaction

dans les solvants du type alcool en présence d'une quantité catalytique d'acide.^{93,94,97,108,126-129}

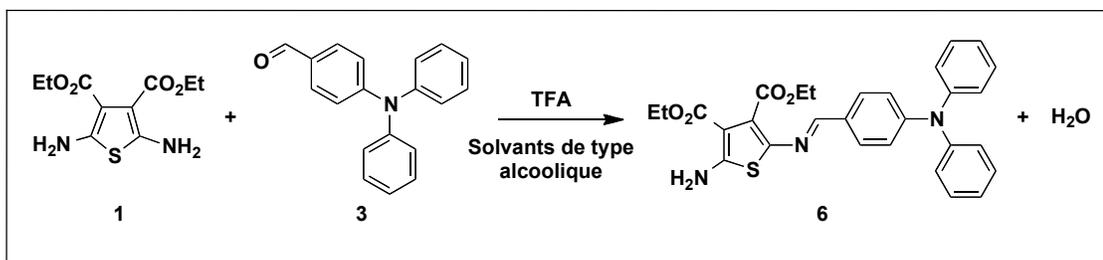


Figure 33 : Quatrième essai de synthèse du composé 6 par changement de solvants du type alcool : éthanol, isopropanol et *tert*-butanol.

Différents solvants ont été utilisés : l'éthanol absolu, l'isopropanol et le *tert*-butanol, voir Figure 33. La réaction était suivie par chromatographie sur couche mince. Bien que la différence de structure entre ces trois solvants soit minime, les meilleurs résultats ont été obtenus dans l'isopropanol même si la réaction n'était toujours pas complète. L'éthanol a tendance à solubiliser le produit formé et le composé formylé 3, qui est difficilement soluble même à chaud. Ceci peut être dû au caractère ionisant de l'éthanol qui peut ainsi faciliter la solvatisation des composés. Quant au *tert*-butanol il s'est révélé par la suite fonctionnel pour les composés de type dimère 6 et trimère 7, mais plus pour le composé en étoile 9 qui peut une nouvelle fois être expliqué par les propriétés ionisantes des solvants.

À présent que le choix du catalyseur et du solvant a été fait, il ne reste plus qu'à optimiser les conditions opératoires.

La dernière option a été d'ajuster les proportions stœchiométriques entre les produits 3 et 1. Ainsi pour un équivalent d'aldéhyde mis en jeu, deux, trois, quatre et cinq équivalents de diaminothiophène ont été mis en réaction dans une solution d'isopropanol avec une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique. Dans les deux

premiers cas, la réaction n'est toujours pas complète. Par chromatographie sur couche mince, on ne distingue que légèrement le composé formylé, il reste néanmoins visible par résonance magnétique nucléaire. Mais à partir de quatre équivalents de diaminothiophène mis en jeu, la réaction est complète et le produit précipite dans ballon. C'est donc au bout de toutes ces étapes que les conditions opératoires optimales pour la première famille de composé **6**, **7** et **8** ont été déterminées. Pour un équivalent de groupement aldéhyde présent au sein du milieu réactionnel il faut mettre en réaction un minimum de quatre équivalents de thiophène **1** dans une solution d'isopropanol en présence d'acide trifluoroacétique.

Il aurait été envisageable d'observer la formation de deux types de structures présentées à la Figure 34.

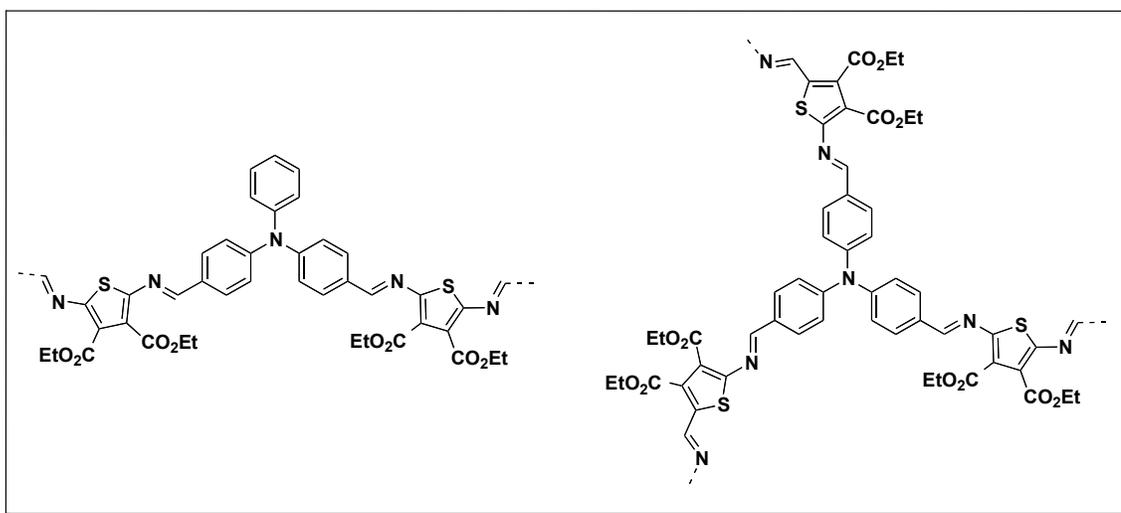


Figure 34 : Structure envisageable de type polymère et dendrimère à partir de la TPA **4** et **5** en présence du thiophène **1**.

Ces composés de type polymère et dendrimère n'ont pas été observés. Dufresne et coll. montrent qu'il est possible de réactiver la seconde fonction amine du diaminothiophène **1** en présence de l'acide organométallique : le tétrachlorure de titane.¹⁰⁸ La réaction avait pour but d'activer la seconde amine des composés **7** et **8** en

présence de TPA monoaldéhyde. À chaque fois, il a été observé la décomposition complète de ces composés. La possibilité de réaliser des polymères et/ou dendrimères avec ces composés semble jusqu'à présent compromise.

Si pour les composés **6**, **7** et **8** les problèmes sont résolus, il en va tout autrement des produits **9**, **10** et **11**. La structure « voisine » des deux thiophènes **1** et **2** aurait laissé à penser que la réactivité aurait été la même, voir à la Figure 20. Il n'en est rien. Le deuxième groupement amine, de **1** est difficilement réactivable, la présence d'un [b]-cyclohexyle entre les positions 4 et 5 du thiophène **2**, donneur d'électron, aurait pu faciliter la réaction entre l'amine de **2** et les aldéhydes de **3**, **4** et **5** par effet de type donneur-accepteur (*push-pull*).

Lorsque la réactivité de ce composé s'est révélée complètement différente, il a fallu reprendre toute une série de tests pour enfin réaliser la synthèse des produits **9**, **10** et **11**.

Dans le même but que précédemment, par souci d'économiser les réactifs, les tests ont été réalisés sur la triphénylamine monoformylé **3** et sur le thiophène **2** afin de former le produit **9**, voir Figure 20.

Les premiers tests ont été réalisés avec différents acides comme précédemment. Une nouvelle fois l'acide trifluoroacétique s'est révélé être un catalyseur plus actif que l'acide *para*-toluènesulfonique et le catalyseur K-OMS. Les mêmes problèmes que précédemment apparaissent : réaction incomplète et décomposition des produits au cours des colonnes chromatographique.

Le solvant qui a été retenu est l'éthanol absolu. Les produits sont solubles en partie dans l'isopropanol, le *tert*-butanol et, en totalité, dans le toluène et le dichlorométhane.

Le nombre d'équivalents d'amine nécessaire pour obtenir une réaction totale a été déterminé à cinq pour un groupement aldéhyde mis en jeu.

Il a ensuite été remarqué que le produit **9** et le réactif **2** étaient difficilement séparables. En effet, par RMN il pouvait être observé huit pics de type $-CH_2-$ correspondant respectivement au [b]-cyclohexyle du produit formé **9** et au thiophène libre **2**, alors que ce dernier n'était pas visible par chromatographie sur couche mince. Néanmoins, le pic de l'amine primaire était visible dans la zone aromatique ce qui permit d'identifier la présence du thiophène libre.

Deux solutions à ce problème ont été mises au jour. La première a été de faire précipiter les produits dans de l'eau à pH basique ($pH \approx 12$, obtenu par la triéthylamine) qui permet de protéger la fonction imine vis-à-vis de l'hydrolyse. À la suite de quoi les produits sont filtrés puis lavés une première fois à l'éthanol absolu à froid ($\approx 0 - 4\text{ }^\circ\text{C}$) puis deux fois à l'hexane froid.

La seconde a été découverte tardivement. Il a suffi de mettre dans un ballon un équivalent de TPA **3** et cinq équivalents de thiophène **2** dans un minimum d'éthanol absolu suffisant pour solubiliser les deux composés en présence d'un barreau magnétique. Puis d'ajouter des gouttes d'acide trifluoroacétique jusqu'à observer la précipitation. Le produit est ensuite filtré sur papier-filtre puis lavé comme précédemment. Ces deux solutions fonctionnent pour la synthèse des trois composés **9**, **10** et **11**.

Finalement, il est à noter que les rendements des réactions où le thiophène **1** est mis en jeu sont bien meilleurs que ceux pour lesquels le thiophène **2** est mis en réaction. Ces résultats peuvent être expliqués par la différence de réactivité entre les deux amines vis-à-vis des aldéhydes dus aux autres fonctions présentes. Ainsi les dimères **6** et **9** ont été respectivement obtenus avec des rendements de 95 % et de 40 %; les trimères **7** et **10** de 81 % contre 36 % et les tétramères **8** et **11** de 77 % et de 27 %.

Cristallisation des composés

Il a été tenté d'obtenir les structures cristallines des six composés **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** dans différents solvants et par différentes méthodes sans résultat. Aussi bien par évaporation que par diffusion, il n'a été observé aucun début de cristallisation. Les résultats de l'étude spectroscopique UV-visible de ces composés et les explications apportées par Li et coll. permettent d'expliquer ces résultats pour ces composés.^{50,130}

Les TPAs sont réputées pour être des systèmes amorphes, non planaires et qui ne cristallisent que dans de bonnes conditions : lorsque les bras sont trop encombrés pour pouvoir bouger. Il aurait été intéressant de réaliser les spectres d'absorbance à l'état solide pour connaître les interactions présentes et savoir s'il existe une possible organisation. Mais par manque de temps, ces analyses n'ont pas été réalisées. Dans le cas où la rotation ou le mouvement ne sont pas permis, il est alors possible d'observer des structures planaires qui peuvent ensuite cristalliser comme montré à la Figure 35 : b. Afin de faciliter la cristallisation de composés comportant des unités triphénylamine, l'introduction d'interactions électrostatiques (dipôle-dipôle), π - π et hydrogènes sont d'excellentes solutions.¹³¹⁻¹³³ La forme spatiale de la triphénylamine n'est pas planaire. En effet, les trois cycles phényles ne sont pas inclus dans un même plan, mais légèrement inclinés comme les palmes d'une hélice de bateau, voir figure Figure 35 : a, ce qui ne permet pas une parfaite organisation et cohésion à l'état cristallin. Les interactions de type π - π ne seront pas favorisées et seront rendus encore plus difficiles avec l'encombrement des groupes voisins : les thiophènes. Ces composés, à l'état solide, semblent amorphes dû à l'absence de formation de cristaux, une analyse de DSC confirmera cette hypothèse dans un futur proche.

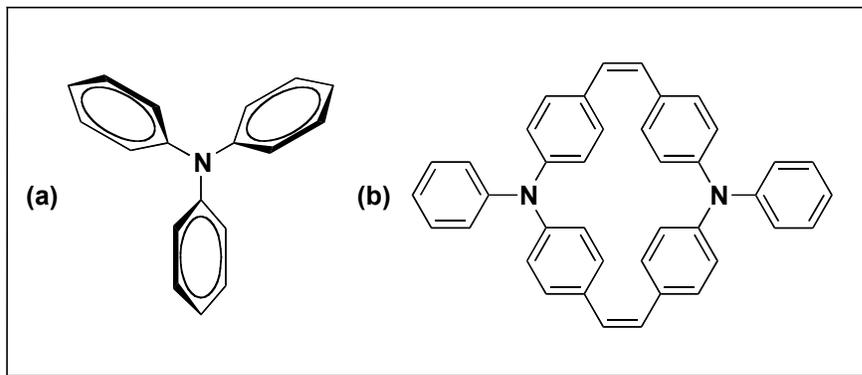


Figure 35 : (a) Représentation de Cram de la TPA dans l'espace. (b) exemple de structure permettant d'obtenir un composé plan et cristallin.¹³⁴

On peut aussi noter que l'introduction d'atomes de soufre au sein de la molécule peut favoriser la cristallisation et même favoriser la cristallisation de type tête-à-tête (deux soufres de vis à vis) dans certains composés.⁵⁰ Dans le cas présent, le fait que la rotation soit permise au niveau des bras nous empêche d'obtenir la cristallisation des composés. Il a été imaginé que la présence d'amines secondaires, de groupements carbonyles et d'atomes de soufres aurait pu favoriser une structure planaire et de bonnes interactions et donc la cristallisation. Mais l'encombrement stérique n'est pas suffisant pour empêcher la rotation, ce qui explique l'impossibilité de former des cristaux.

Étude spectroscopique UV-visible et spectroscopie d'émission

L'étude spectroscopique UV-Vis montre une bonne corrélation entre l'augmentation du degré de substitution des TPAs et les longueurs d'onde d'absorbance des composés. Ce qui prouve l'augmentation de la conjugaison du système : le déplacement du maximum d'absorbance des composés vers les plus hautes longueurs d'onde.

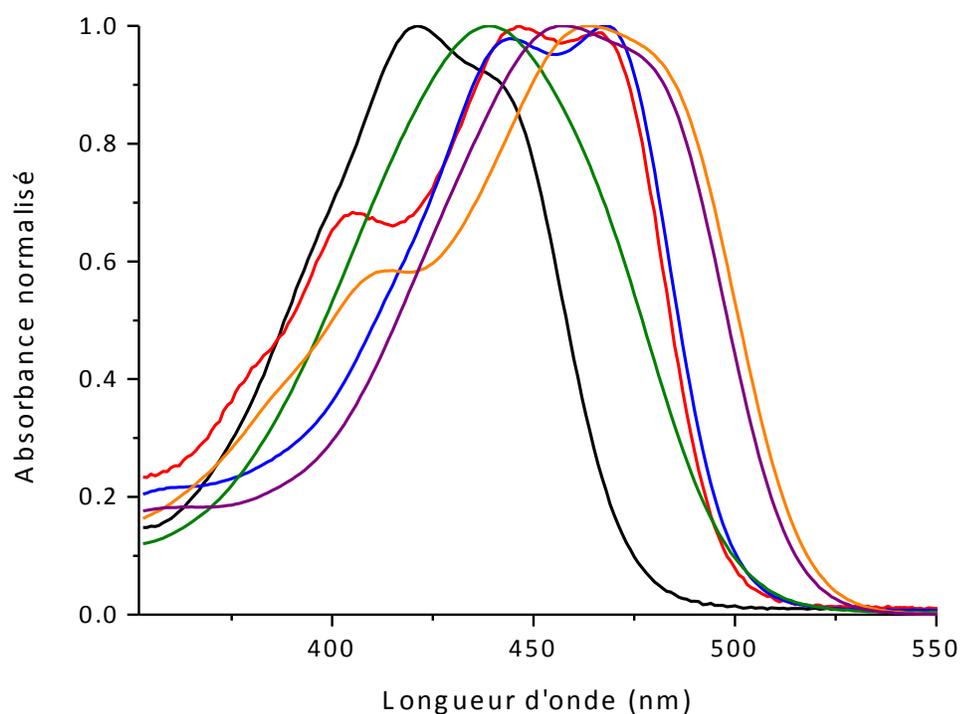


Figure 36 : Courbes de spectrométrie d'absorbance UV-visible normalisées des composés 6 (-), 7 (-), 8 (-), 9 (-), 10 (-) et 11 (-).

Les courbes d'absorbance des produits de couplages entre les différentes triphénylaminés **3**, **4** et **5** et le diaminothiophène **1** sont quasi identiques (en terme de forme), c'est-à-dire qu'elles présentent une structure vibronique relativement fine. Avec l'augmentation de la délocalisation des électrons dans la structure, il y a l'observation d'un déplacement bathochromique : soit une translation du maximum d'absorbance vers les plus grandes longueurs d'onde. Le maximum d'absorbance pour le composé **6** est situé à 420 nm. L'ajout d'un nouveau thiophène, dans la structure, a pour conséquence de décaler le maximum d'absorbance de 21 nm vers les plus hautes longueurs d'onde soit à 441 nm. En revanche, l'ajout d'un troisième hétérocycle ne permet pas une augmentation flagrante de la conjugaison. Un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde est bien observé, mais n'est que de : 4 nm. Ce résultat permet de conclure que le troisième thiophène participe beaucoup moins à la conjugaison. Il est à noter que la courbe d'absorbance du composé **7** permet d'observer un épaulement dans les plus basses longueurs d'onde : 402 nm. Cet épaulement apparait aussi pour le trimère **10**, voir Figure 36. Ces épaulements sont causés par la présence ou non de substituant sur les bras de la TPA. En effet, lorsque la TPA est monofonctionnalisée, il est possible d'observer deux maximums d'absorbance correspondant l'un à un bras fonctionnalisé et l'autre aux deux autres bras. Le bras de la TPA fonctionnalisée absorbe à une longueur d'onde de plus faible énergie causée par un accroissement de la conjugaison (plus haute longueur d'onde). Lorsque la TPA est difonctionnalisée, l'extrémum correspond aux bras substitués. Enfin lorsque la TPA est trifonctionnalisée, dans le cas des molécules **8** et **11** l'épaulement disparaît. Le maximum d'absorbance et le léger épaulement présent sur les courbes de **8** et **11** correspondent aux transitions $n-\pi$ et $\pi-\pi^*$ entre la TPA et les thiophènes. Ces transitions correspondent respectivement aux pics de plus basses et de plus hautes longueurs d'onde.

Au sujet des composés **9**, **10** et **11**, les produits de couplage avec le thiophène **2**, les mêmes observations sont faites. Malgré le fait que le composé **2** ne permet pas d'accroître la conjugaison comme **1** : il ne possède pas de fonctions amine libres en bout de structure. En revanche, il possède un groupement nitrile et un groupement [b]-cyclohexyle. Les résultats montrent que les produits absorbent les photons dans les

plus grandes longueurs d'onde. Cela peut être justifié par le fait que le groupement nitrile est un très fort groupe attracteur d'électrons.

Le dimère **9** absorbe à 438 nm alors que le dimère **6** absorbe à 422 nm. Le pic d'absorbance du trimère **10** est à 462 nm. On observe à nouveau une translation du maximum d'absorbance vers les plus grandes longueurs d'onde, soit un décalage de 24 nm avec le dimère **9**. Avec l'ajout d'un dernier thiophène, c'est un déplacement hypsochromique (vers les plus basses longueurs d'onde) qui est observé. L'augmentation de la délocalisation par l'ajout d'un hétérocycle aromatique n'a pas lieu. La diminution de la longueur d'onde pourrait s'expliquer par le fait le composé **2** possède un groupement très mobile le [b]-cyclohexyle. Ce dernier est en constant équilibre entre les différentes conformations chaise et bateau.

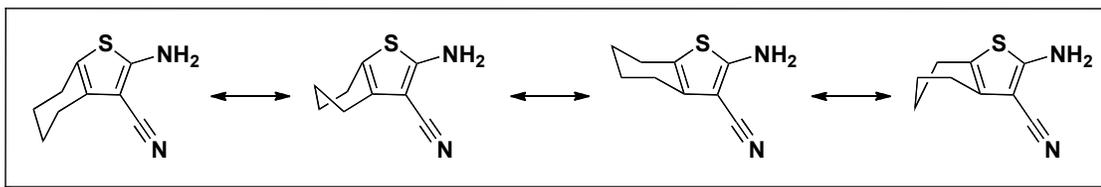


Figure 37 : Représentation des différentes conformations spatiales que peut prendre le cyclohexyle sur le thiophène **2**.

De plus, ce groupement encombre la structure en étoile du composé **11**. Ces deux caractéristiques imposent un certain espace libre sur chacun des bras de la TPA afin que la mobilité ait lieu. Ce qui empêcherait l'obtention d'une structure planaire et donc la diminution de la conjugaison. Le maximum d'absorbance est observé à 456 nm pour le tétramère alors que celui du trimère est à 462 nm.

Les spectres d'émission en solution ont été déterminés en excitant les composés aux différents maximums d'absorbance, voir Tableau 2.

On note un comportement différent entre l'absorbance et l'émission. En effet, avec l'accroissement de la conjugaison on observe une augmentation des valeurs des maximums d'émission. Chaque ajout d'une unité DAT permet d'incrémenter de 10 nm et de 15 nm les maximums d'émission. Ce caractère est plus marqué avec la seconde famille : **9**, **10** et **11** : une augmentation de 20 nm et une diminution de 1 nm entre les maximums d'émission entre les différents composés. Pour les spectres d'émission, on observe un déplacement bathochromique plus les TPAs sont fonctionnalisées.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des maximums d'absorbances des composés en solution λ_{abs} , des composés dopés λ_{abs}^* , des spectres d'émission des composés étudiés en solution λ_{em} ainsi que la valeur énergétique de la bande interdite calculée en nm et en électron volts (eV).

	λ_{abs} (nm)	λ_{abs}^* (nm)	λ_{em} (nm)	Δ (nm)	E_g^{opt} (eV)
6	422	577	511	461	2,69
	441		510	462	
7	402	593	511	483	2,57
	441		521	485	2,56
	461		527	485	2,56
8	445	610	535	489	2,54
	466		537		
9	438	521	520	490	2,53
10	415	536	539	500	2,48
	462		540	504	2,46
11	456	556	538	517	2,40
	474		547		

* : maximum d'absorbance pour les radical-cations formés lors du dopage au chlorure ferrique et au TFA.

Malgré les légers décalages existant entre deux spectres d'émission d'un même composé excité à deux ou plusieurs longueurs d'onde, le spectre est sensiblement le même. Les décalages sont de l'ordre de 1 à 26 nm. Malgré ce léger décalage, le point d'intersection entre le spectre d'absorbance et les spectres d'émission reste « constant ». Un léger décalage vers les plus hautes longueurs d'onde est observé de 1 à 4 nm.

L'encombrement stérique influence ici grandement ces résultats. En effet, dans la plupart des matériaux conjugués, de bons résultats de fluorescence sont synonymes de structures planaires ou de structures bloquées ou encombrées. La faible intensité des spectres d'émission ne permettait pas de calculer les rendements quantiques. Ce qui corrobore les résultats obtenus lors de la préparation des solutions, les composés ne sont pas fluorescents.

Les gaps optiques ont été déterminés par l'intersection des courbes d'absorbance et des courbes d'émission.

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

Équation 1

Ceux-ci ont été calculés grâce à l'équation ci-dessus, Équation 1, où E représente l'énergie en Joule, h la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($299.790.000$ m/s) et λ la longueur d'onde exprimée en mètre. Afin de convertir les joules en eV, on utilise la relation : 1 joule : $1,6 \times 10^{-19}$ eV.

Dans le cas de la première famille, on remarque qu'avec l'augmentation de la délocalisation, la bande interdite tend à diminuer. Avec l'ajout d'un thiophène, cette bande diminue de 0.12 eV. C'est une preuve que le système devient de plus en plus conjugué. Néanmoins, l'ajout d'un troisième thiophène ne permet pas d'observer la même tendance. Une diminution de 0.02 eV est observée. Enfin pour la seconde famille, les bandes interdites sont plus basses de 0.10 eV. Notons que l'augmentation du nombre d'unités de type **2** permet une diminution constante de cette valeur de 0.07 eV. Plus un gap optique est faible, plus les molécules peuvent être intéressantes lors de la réalisation de cellules photovoltaïques. En effet, les photons qui viendront former l'exciton n'auront pas besoin d'être de hautes énergies pour générer un courant électrique. Ce qui permettrait d'obtenir des dispositifs avec de grandes efficacités.

Le lien azométhine est isoélectronique de la double liaison carbone-carbone. À ce titre, il confère aux molécules des propriétés similaires.¹³⁵ Le doublet d'électrons présent sur l'azote permet d'obtenir la conjugaison dans le cas des liaisons simples entre azote et carbonyle (liaisons de type urées ou amides) ou entre deux phényles (comme la TPA). Si deux molécules organiques aromatiques sont liées entre elles par une fonction alcène il est possible d'obtenir des composés fluorescents.³⁴ Si à présent l'azote est hybridé sp^2 , dans le cas des liaisons azométhines, la conjugaison a toujours lieu, mais on note dans la plupart des cas une diminution, voir une extinction de la fluorescence dans ces composés due à un transfert d'électron intramoléculaire, d'une rotation du lien N-aryle ou encore à la photo-isomérisation.¹³⁵ Des composés similaires à ceux étudiés dans ce manuscrit révèlent des propriétés des fluorescences intéressantes.¹³⁶ La fluorescence peut être désactivée dans certains cas par la présence de métaux comme le cuivre,¹³⁷ elle peut être amplifiée par la présence d'autres métaux comme le ruthénium, le platine,¹³⁸ le zinc, le nickel et le chrome.¹⁰³

Les produits **6**, **7** et **8** possèdent une amine libre. Ils présentent les mêmes propriétés au niveau électronique : c'est-à-dire les mêmes mécanismes de transition lors de

l'excitation que lors du retour à l'état fondamental. Il est possible d'observer un effet miroir lorsqu'il se produit les mêmes transitions entre le plus bas état vibrationnel S_0 et les plus hauts niveaux vibrationnels S_1 ainsi que lors du retour à l'état fondamental (S_1 vers S_0), Figure 3.¹³⁹ Lors de la migration des électrons, ceux-ci peuvent parvenir sur des microétats. Pour parvenir à l'état S_1 ou S_0 , il y a perte d'énergie sous forme thermique (retour à l'état fondamental ou excité S_1). Ces microétats vibrationnels à l'état excité et à l'état fondamental possèdent le même écart énergétique entre deux microétats. Le spectre d'émission est alors l'image miroir du spectre d'excitation, voir à la Figure 38.

Le Tableau 2 montre les résultats obtenus lors des études spectroscopiques. La première conclusion de cette étude est que tous les produits synthétisés possèdent plusieurs maximums d'absorbance correspondant à la fonctionnalisation des différents bras de la TPA. L'augmentation du nombre de thiophènes sur les différents bras de la TPA, dans les deux familles, augmente l'aromaticité entre le dimère et le trimère. Les spectres d'émission ont été réalisés avec les longueurs d'onde d'excitations correspondantes aux maximums d'absorbance des composés en solution.

Notons que pour un même composé les mêmes spectres d'émission sont obtenus et sont presque superposables. Malgré un léger décalage, le point d'intersection entre le spectre d'absorbance et le spectre d'émission reste « constant », car un léger décalage vers les plus hautes longueurs d'onde est observé de 1 à 4 nm. Ce point d'intersection est la valeur énergétique de la bande interdite. Cette dernière correspond à la différence d'énergie entre la dernière couche de valence du composé et la couche de conduction. Cette valeur a beaucoup d'importance dans la réalisation de cellules solaires. Le spectre solaire qui est reçu à la surface de la Terre possède des maximums d'intensité dans la région 500 – 750 nm, correspondants à une énergie de 2,48 à 1,66 eV. Ainsi, plus un composé aura une faible valeur pour sa bande interdite, plus il sera un bon candidat dans la réalisation d'un dispositif organique photovoltaïque.

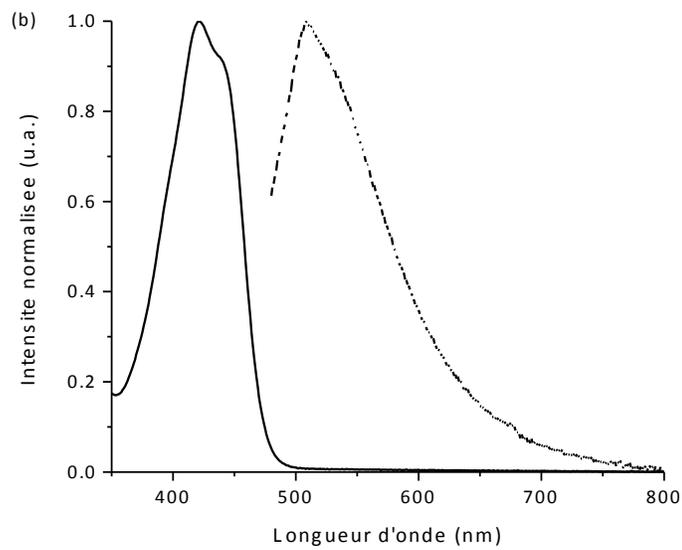
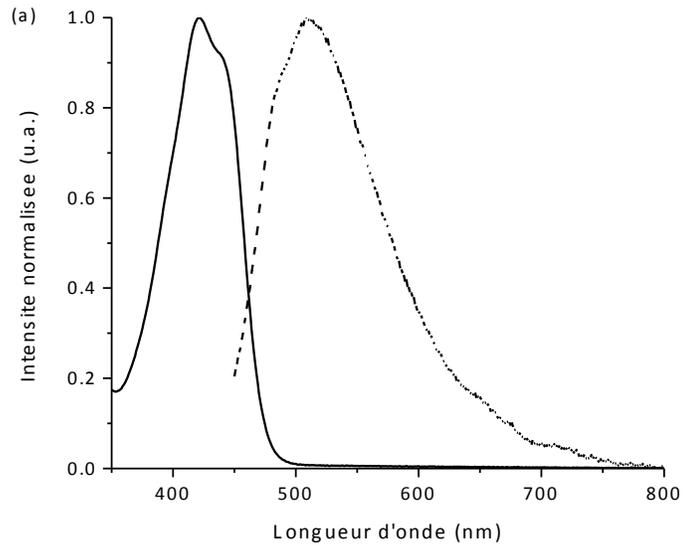


Figure 38 : Spectre d'absorbance du composé **6** (-), pics d'intensités maximales à $\lambda = 422$ nm et à $\lambda = 441$ nm, (...) spectre d'émission. (a) excitation à $\lambda = 422$ nm : intersection à $\lambda = 483$ nm, maximum d'émission à 511 nm, (b) excitation à $\lambda = 441$ nm. Intersection par étirement à $\lambda = 483$ nm, maximum d'émission à 510 nm.

Dans notre cas, la bande interdite diminue avec l'augmentation du nombre de thiophènes, et ce dans les deux cas. Les composés les plus ramifiés ont des valeurs pour leur bande interdite qui entrent dans la fenêtre 2,48 – 1,66 eV. Ces produits pourraient être utilisés dans ce genre de dispositif seulement si ces derniers émettaient en fluorescence. Ce qui n'est, hélas, pas le cas.

L'intermédiaire oxydé

Composé 6, 7 et 8

Ajouter un agent dopant qu'il soit métallique ou organique permet de générer une espèce qui va absorber vers les plus hautes longueurs d'onde. En effet, la présence d'une charge, au sein d'une molécule, permet d'augmenter la conjugaison. La formation d'un radical cation est souvent observée, mais il n'est pas rare que lorsque l'agent dopant introduit est métallique, d'observer la formation d'un complexe organométallique. Pour vérifier si un radical cation peut être formé dans cette étude, deux types de dopage ont été réalisés. Le premier avec un composé métallique le chlorure de fer (III) et le second avec un agent organique : l'acide trifluoroacétique. Comme il l'a été précisé dans l'introduction, le FeCl_3 permet la formation du ou des radical-cations tandis que TFA protone l'azote et forme le cation, voir Figure 39. Le dopage est suivi par spectroscopie d'absorbance. Pour s'assurer que la formation du radical cation n'est pas destructive, il est ajouté à la fin un agent réducteur ou basique. Si la neutralisation n'est pas destructive, on devrait alors observer le même spectre d'absorbance que le composé seul en solution.

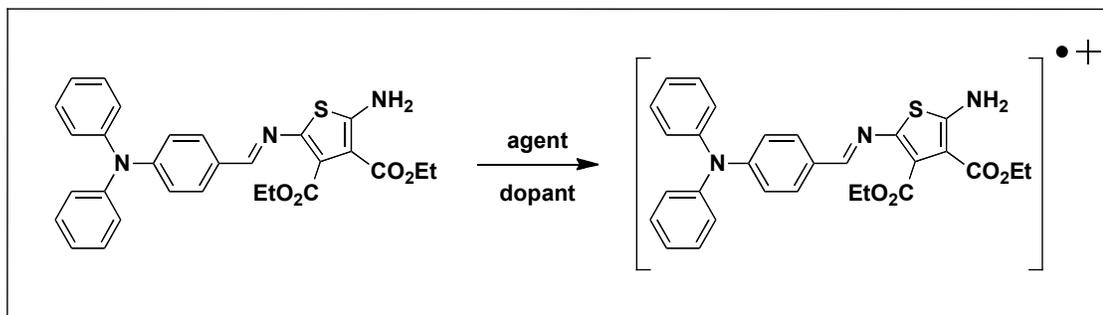


Figure 39 : Formation du radical cation en présence d'un agent dopant appliqué au composé **6**.

Dans tous les cas, un changement de couleur a été observé en présence d'un agent dopant, qu'il soit métallique ou organique. Afin de déterminer le nombre d'équivalents nécessaires pour doper la totalité de l'échantillon analysé, une méthode de Job et un titrage ont été réalisés. La méthode de Job consiste en la variation de fraction molaire de deux composés de concentration connue dans un volume constant. Le changement de propriétés peut être analysé par RMN, un excellent exemple et l'étude d'un système hôte-invité de type β -cyclodextrine et des dérivés de triphénylphosphines. Les changements sont observés par déplacements des signaux de type doublet, triplet et multiplets,¹⁴⁰⁻¹⁴² ou encore par spectroscopie d'absorbance. Dans notre cas, l'étude a été suivie par UV-vis et les changements observés consistent en la diminution et en l'augmentation de longueurs d'onde d'absorbance spécifique. En traçant la variation de l'intensité de la longueur d'onde du composé se formant au cours du dopage, ou celle correspondant au radical cation, en fonction de la variation des fractions molaires on obtient une courbe de Job. Le maximum obtenu sur cette courbe est la stœchiométrie correspondant au nombre d'équivalents nécessaires pour doper l'échantillon au complet.

Les photos suivantes, Figure 40, montrent les différentes couleurs des composés **6**, **7** et **8** en solution dans le dichlorométhane dopé par le FeCl_3 .

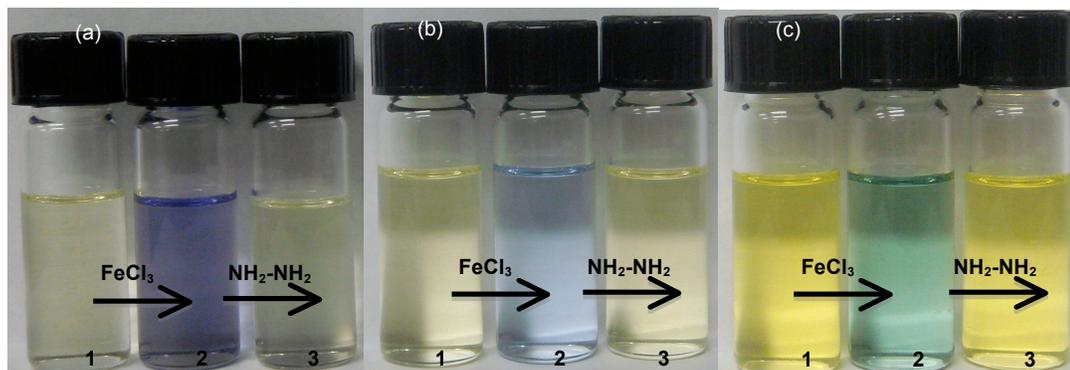


Figure 40 : (a) Composé **6**, (b) composé **7** et (c) composé **8** en solution dans le dichlorométhane : (1) seul en solution, (2) dopé au chlorure de fer (III) et réduit par l'hydrazine (3).

Grâce au suivi par l'absorbance, il est possible de déterminer la longueur d'onde d'absorbance de l'espèce formée au cours du dopage et de constater que la réduction du radical cation formé est réversible : le spectre d'absorbance après ajout d'hydrazine se superpose parfaitement sur le spectre de la solution initial, comme le montre la Figure 41 ci-après et les annexes Figure 52 et Figure 53.

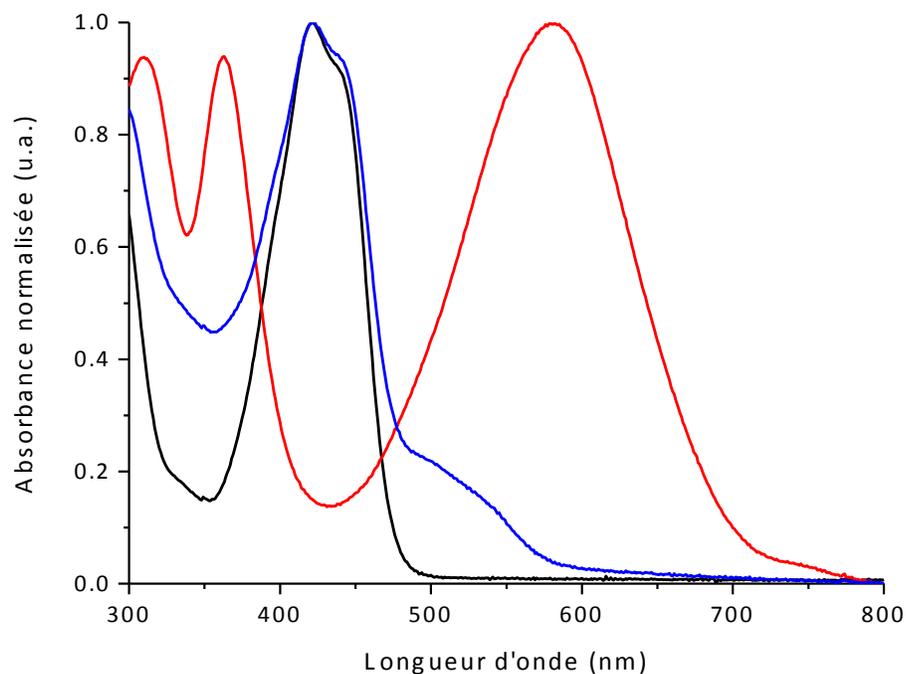


Figure 41 : Courbes d'absorbance du composé **6**, (-) à l'état neutre, (-) dopé au chlorure ferrique (III) et (-) réduit par l'hydrazine.

Les espèces formées par le dopage au chlorure ferrique respectivement issue des composés **6**, **7** et **8** sont nommées **6'**, **7'** et **8'**. Les longueurs d'onde d'absorbance des espèces précédentes sont respectivement situées à $\lambda_{6'} = 577$ nm (voir Figure 41), $\lambda_{7'} = 593$ nm (voir annexe Figure 52) et $\lambda_{8'} = 610$ nm (voir annexe Figure 53). Ces données sont résumées dans le Tableau 2. La différence entre les maximums d'absorbance de ces trois espèces reflète l'augmentation de la délocalisation des électrons sur la structure des espèces chargés. Ce décalage est moins évident dans le cas des espèces neutres, car une charge se délocalise tout au long de la structure. Les composés **6'**, **7'** et **8'** sont excités sous lumière UV et émettent, comme montrés à la Figure 42, pour le composé **6**.

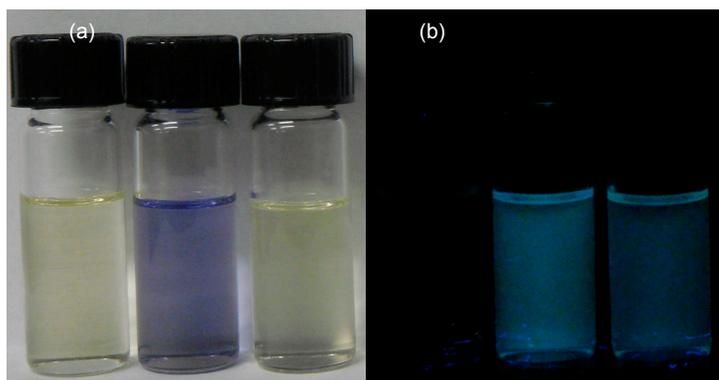


Figure 42 : Composé **6** et **6'** sous illumination ambiante et sous irradiation UV ($\lambda = 236$ nm).

Les espèces formées au cours du dopage ferrique sont actives sous irradiation UV. Il est cependant à noter que l'intensité de l'émission des composés formés va en décroissant avec l'augmentation de la masse molaire des composés. Un autre point à noter est qu'une fois réduit par l'hydrazine, la solution reste fluorescente dans le cas du composé **6**, Figure 42, ce qui pourrait signifier une infime décomposition non décelable en absorbance. Les spectres d'absorbance entre la solution initiale et l'espèce neutralisée après dopage se superposent, il n'y a donc pas de décomposition. Le composé **7** en solution est légèrement fluorescent. L'intensité de l'émission s'accroît en présence de fer (III) et la fluorescence tend à s'atténuer lors de la réduction (annexe, Figure 54). Enfin, le composé **8** a une activité différente. En effet qu'il soit seul en solution, dopé ou encore réduit il ne semble n'y avoir aucune activité de fluorescence (annexe, Figure 55).

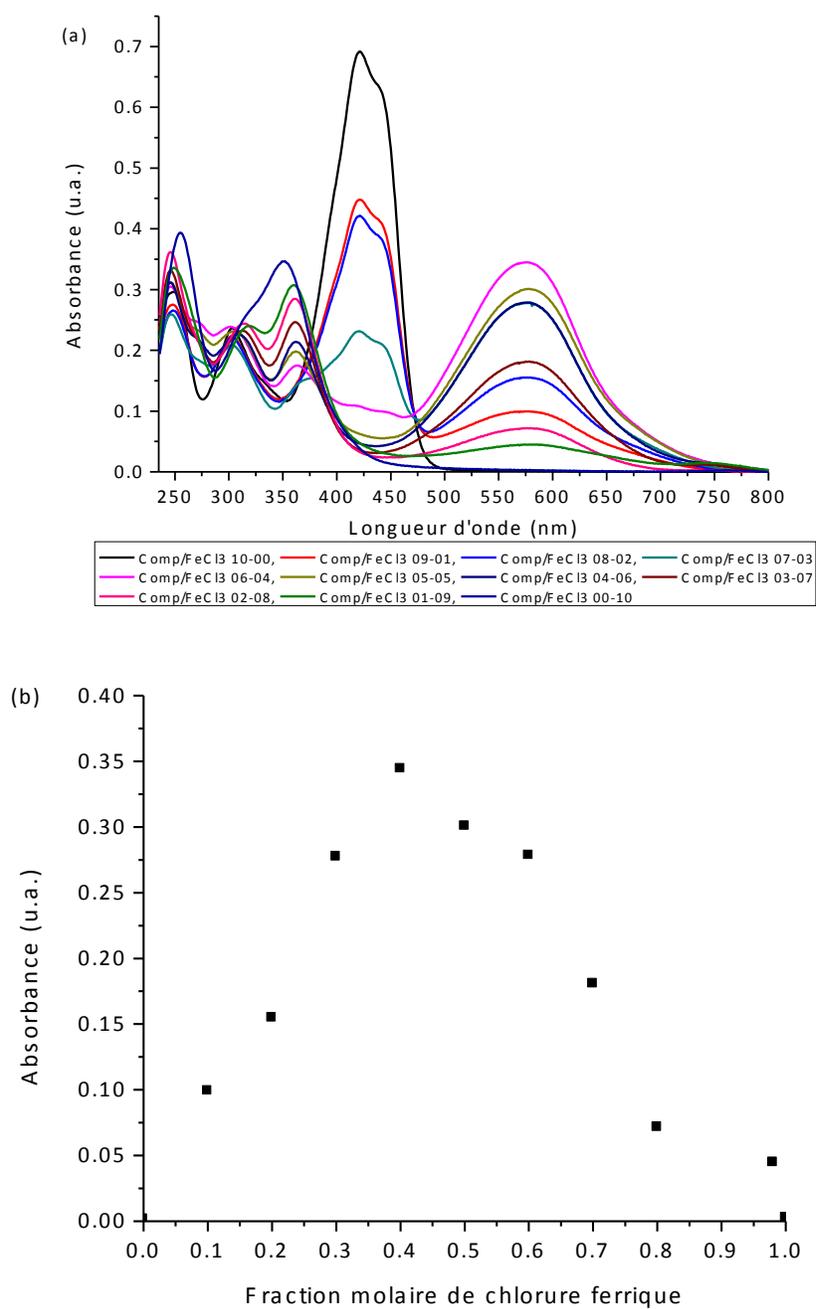


Figure 43 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de Job pour le composé **6** en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de Job pour le composé **6** à une longueur d'onde d'absorbance de 577 nm.

Les composés qui fluorescent en présence de fer (III) pourraient être causés par à une possible formation d'un complexe organométallique. Ce complexe pourrait être dû à la chélation de l'atome de fer (III) entre les doublets de l'amine tertiaire aromatique et l'amine de la fonction azométhine. La fluorescence serait alors causée par les possibles liaisons datives formées. L'augmentation du nombre d'hétérocycles aromatiques sur les bras de la triphénylamine tend à favoriser la désactivation de l'émission des composés excités, ce qui serait dû à la difficulté de complexer l'atome de fer (III) par encombrement stérique. Comme il l'a été dit précédemment, la TPA est un composé connu pour être un matériau amorphe. Connaissant la structure en trois dimensions il n'est pas exclu que la présence de groupe azométhine-thiophène encombre suffisamment l'espace ou soit suffisamment mobile pour empêcher la chélation.

Une méthode de Job a été réalisée afin de connaître le nombre d'équivalent « nécessaire » pour doper en totalité les composés **6**, **7** et **8**. Un exemple de résultat est donné ci-après pour le composé **6**.

La première observation qui peut être faite est que pour les trois composés dimère **6**, trimère **7** et tétramère **8**, les résultats sont les mêmes. En effet, les rapports stœchiométriques obtenus sont tous de 1:1 soit un équivalent de fer (III) pour un équivalent de composé étudié. La quantité de chlorure ferrique n'est pas en lien avec le nombre de thiophènes présents dans les structures, Figure 43 : b, annexe : Figure 56 et Figure 57. La seconde observation est qu'il existe deux points isobestiques sur chacune des courbes de Job. Ce résultat montre qu'il existe trois espèces en solution qui sont interdépendantes. En effet, pour un point isobestique donné, l'absorbance totale reste constante, les deux produits possèdent le même ϵ ou coefficient d'extinction molaire.

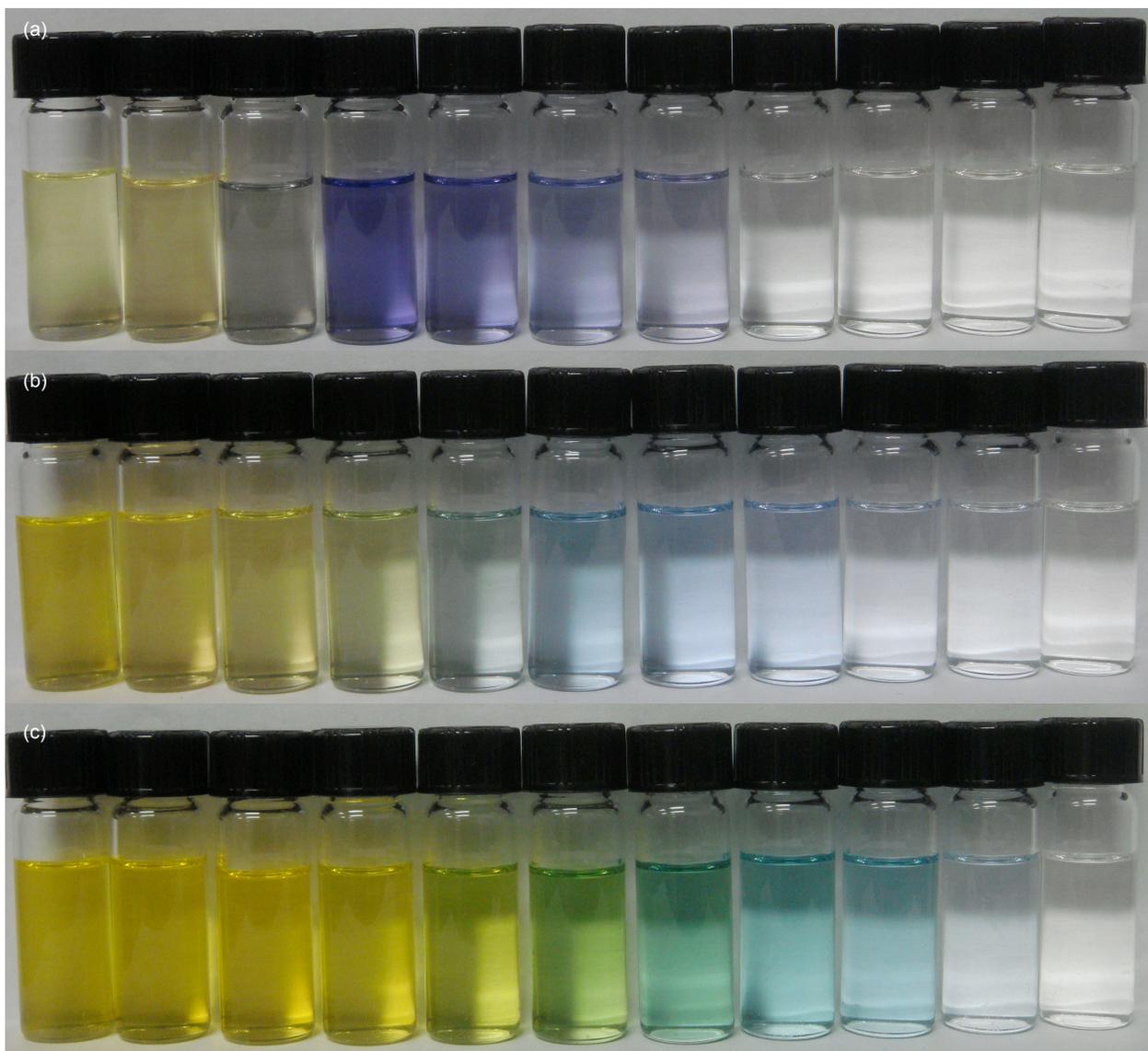


Figure 44 : De gauche à droite : augmentation de la fraction molaire en chlorure ferrique. (a) variation de couleur du composé **6** au cours de la méthode de Job, (b) composé **7**, (c) composé **8**.

Enfin, la troisième observation est qu'il est possible de modifier la palette de couleur des composés en solution, comme montrée à la Figure 44 : a. Avec l'augmentation de la concentration en chlorure ferrique, il est possible de faire varier la gamme de couleurs du jaune à l'incolore en passant par un bleu intense pour le composé **6**. Pour

le produit **7** la solution passe respectivement du jaune au vert, au bleu à incolore, mais sur une plus grande plage de changement de fraction molaire en fer. En effet, le composé **6** passe à incolore à partir du huitième flacon, soit un rapport composé-fer de 7:3 alors que l'on remarque une légère teinte de bleu au neuvième, soit un rapport de 8:2, pour le composé **7**. Le composé **9** a quant à lui une plus grande gamme de couleurs, il passe d'un jaune intense au vert puis au cyan, au bleu et enfin au presque incolore, respectivement Figure 44 b et c.

Le dopage permet ici de modifier les couleurs des solutions des composés. Il est à noter que ces solutions sont actives sous irradiation UV comme la montre la Figure 45.

Dans les trois cas présents ici, les solutions sont actives sous irradiation UV et ce plus les concentrations en fer augmentent. Le composé **6** émet une couleur verte (Figure 45 : a), le composé **7** émet une couleur bleu clair (Figure 45 : b) et enfin le composé **8** bleu foncé (Figure 45 : c) sous excitation à 234 nm. Le flacon contenant le rapport stœchiométrique 1/1 n'émet pas dans tous les cas sous irradiation. Il se peut donc que l'on ne forme pas un complexe organométallique entre les composés et les atomes de fer présent, mais plutôt qu'il existe un transfert vers les atomes métalliques qui permettent un épanouissement de la fluorescence. Afin de vérifier si l'on forme ou non un complexe organométallique, le dopage a été réalisé en utilisant l'acide trifluoroacétique.

Comme lors de l'utilisation d'un agent métallique, le dopage par un agent organique est réversible. Les courbes du composé seul en solution, Figure 46 (a) (1) et réduit à la triéthylamine, Figure 46 (a) (3), du composé **6** sont identiques et se superposent parfaitement. Le maximum d'absorbance est obtenu pour la même longueur d'onde que précédemment soit 577 nm. Aucune activité de fluorescence n'est remarquée sous irradiation UV. Les couleurs obtenues sont les mêmes. Les mêmes résultats et conclusions sont obtenus pour les composés **7** et **8** présentés en annexe Figure 58 et Figure 59.

La famille de composés **6**, **7** et **8** a permis de mettre en évidence que l'augmentation de la quantité de chlorure ferrique permettait de faire varier les couleurs des solutions des

différents composés. L'idée de la formation d'un complexe est donc possible. Il pourrait exister un possible transfert de charge entre les composés et le métal en solution qui permet l'épanouissement de la fluorescence.

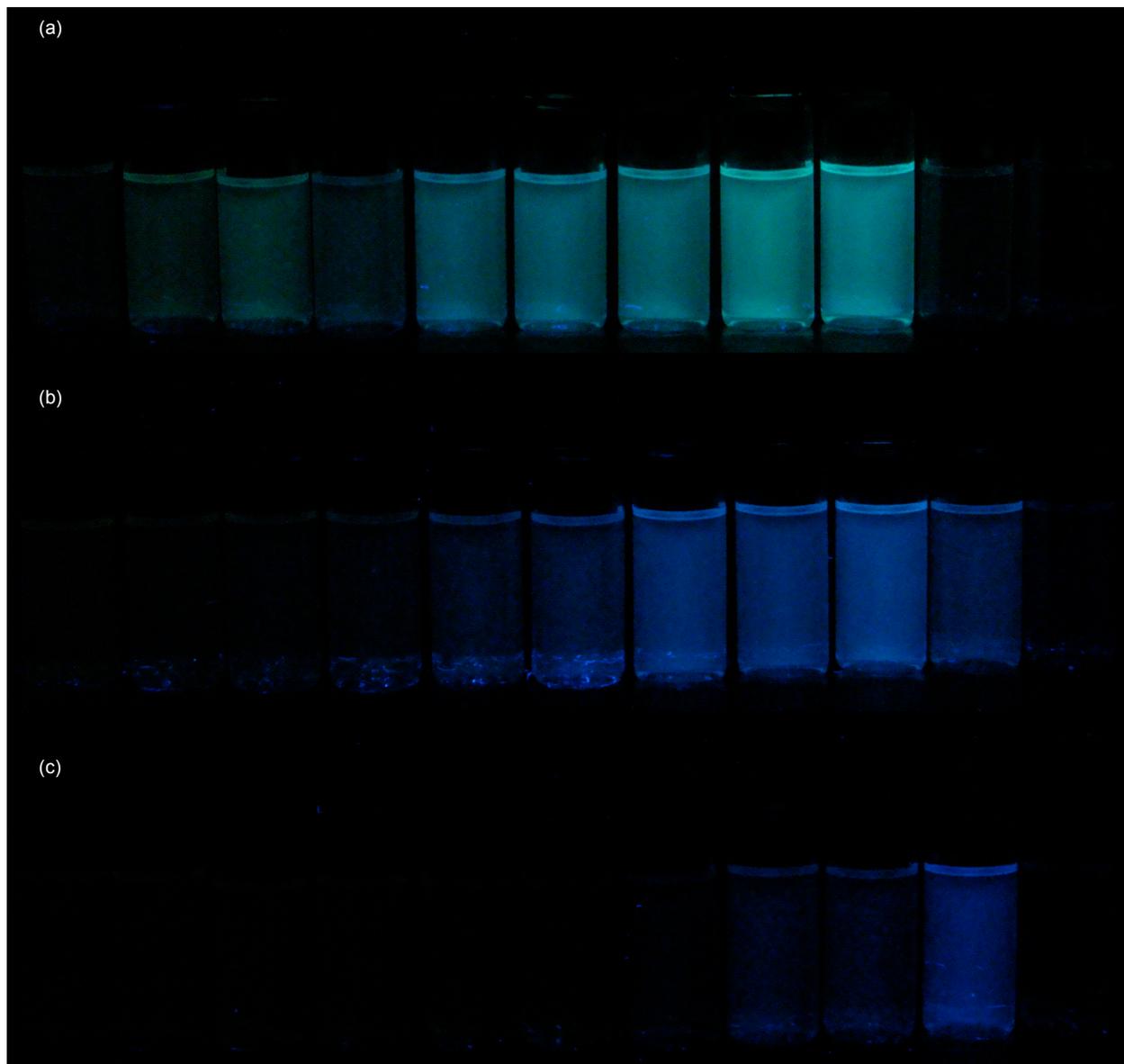


Figure 45 : Flacons de la Figure 44 prient sous irradiation UV à la longueur d'onde $\lambda = 234$ nm au cours de la méthode de Job : (a) composé **6**, (b) composé **7**, (c) composé **8**.

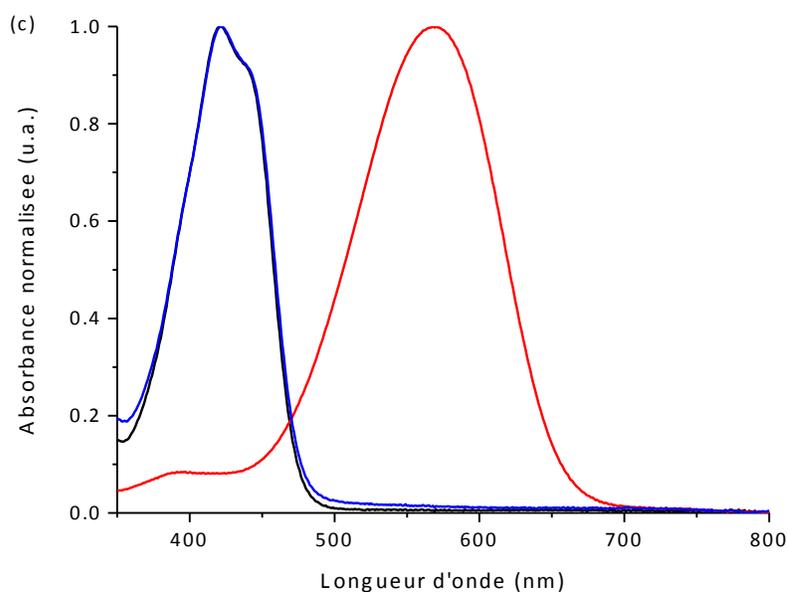
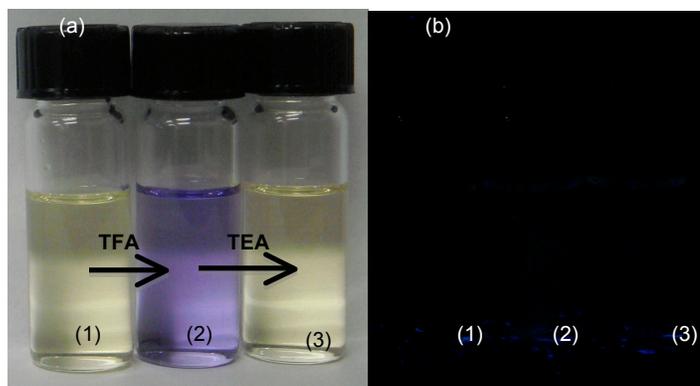


Figure 46 : Composé **6** : (a) : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine ; (b) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV : $\lambda = 234$ nm ; (c) courbe d'absorbance des échantillons des flacons 1 : (-), 2 : (-), 3 : (-).

Que ce soit un dopage métallique ou organique, les conclusions sont les mêmes : les espèces formées sont les mêmes. Les pics d'intensité maximale d'absorbance sont à la même longueur d'onde : respectivement 573 nm pour le composé **6'**, 597 nm pour le composé **7'** et 610 nm pour le composé **8'**. L'unique différence semble être l'activité en fluorescence qui justifie la présence d'un transfert de charge intramoléculaire entre un atome de fer et les molécules et donc la présence d'un complexe organométallique.

Les produits dopés **6'**, **7'** et **8'** ont tenté d'être isolés. Une solution contenant un rapport 4/1 (fer/composé 6) entre le composé et le fer a été préparée. À forte concentration, aucune émission de photon n'est observée sous irradiation à 234 nm. Après dilution, la fluorescence est alors apparue. Il existe une désactivation de la fluorescence en fonction de la concentration pour ces composés qui pourrait être une désactivation intermoléculaire. Le produit est alors reconcentré. Des petits agrégats bleu-violet sont formés au fond du ballon et sont actifs sous irradiation UV. Mais, après trois heures, les agrégats retournent à la couleur jaune et il n'y a plus d'activité sous lampe UV. Le degré d'oxydation du fer a changé par la présence d'oxygène au sein du milieu. L'espèce a perdu sa charge d'où la perte de la fluorescence.

Composé 9, 10 et 11

Comme présenté précédemment, les produits formés au cours du dopage seront notés **9'**, **10'** et **11'**. Un exemple sera présenté, l'étude du dopage du composé **9** et la formation du composé **9'**. Les courbes et résultats pour les composés **10** et **11** sont présentés en annexes.

Contrairement aux composés présentés précédemment, les produits **9**, **10** et **11** ne permettent pas d'obtenir une plage de couleur aussi large, mais les espèces formées absorbent dans une autre plage de longueur d'onde. Cette différence est due aux différents groupements présents sur le CHAT. En effet, le fort groupement accepteur nitrile permet d'incrémenter la conjugaison des composés.

Les composés sont réversibles au dopage par le chlorure de fer (III) par réduction à l'hydrazine, leurs couleurs une fois dopés sont respectivement rose, mauve et violet (Figure 47). L'augmentation de la délocalisation des électrons autour de la TPA permet

d'obtenir une gamme de couleur différente de celles des composés précédemment, une fois ceux-ci dopés, car les groupements sont différents, voir Figure 48.

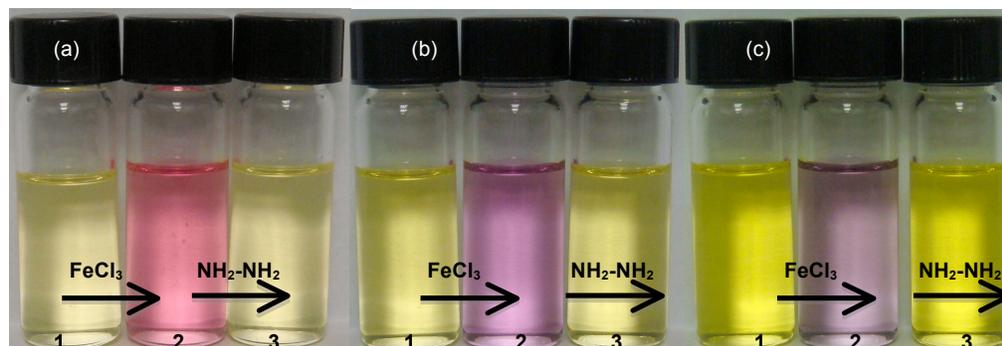


Figure 47 : a) Composé **9**, (b) composé **10**, (c) composé **11** : couleurs des composés seuls en solution (1), dopé au chlorure de fer (III) (2) et réduit par l'hydrazine (3).

Les maximums des pics d'absorbance des composés **9'**, **10'** et **11'** sont respectivement à 521 nm (annexe Figure 60), 536 nm (annexe Figure 61) et 556 nm (annexe Figure 62).

Par la suite, il est à noter que les méthodes de Job réalisées révèlent que la stœchiométrie nécessaire pour doper en totalité les composés **9**, **10** et **11** en solution est de 2:1. Ces résultats signifient que le cation est formé, car il y a transfert de deux électrons vers le fer. Le cation est plus facile à former dans le cas du CHAT que lorsque les thiophènes possèdent des doublets délocalisables dans les positions 3, 4 et 5, soit les deux groupements esters et l'amine secondaire primaire de **1**.

Notons aussi le fait qu'il n'y a aucune fluorescence de visible lors du dopage de ces composés, que ce soit lors du titrage avec le fer ou avec l'acide organique. Cette caractéristique pourrait être due en l'impossibilité de former un complexe organométallique dû à la mobilité du groupement cyclohexyle. Au cours du titrage par le fer, les couleurs obtenues sont sensiblement les mêmes que celle obtenue par dopage au TFA, Figure 49, de plus les longueurs d'ondes d'absorbance sont les mêmes en présence de TFA et de FeCl_3 ce qui prouve la formation du cation.



Figure 48 : De gauche à droite : augmentation de la fraction molaire en chlorure ferrique. (a) variation de couleur du composé **9** au cours de la méthode de Job, (b) composé **10**, (c) composé **11**.

Il est à noter que les couleurs sont plus intenses, car il est plus difficile de mesurer la quantité de TFA ajouté que celle du chlorure ferrique. Les maximums d'absorbances des composés **9'**, **10'** et **11'** sont aux mêmes longueurs d'onde lorsque les composés sont dopés au fer ou à l'acide comme l'exemple ci-dessus des trois composés et annexe Figure 64.

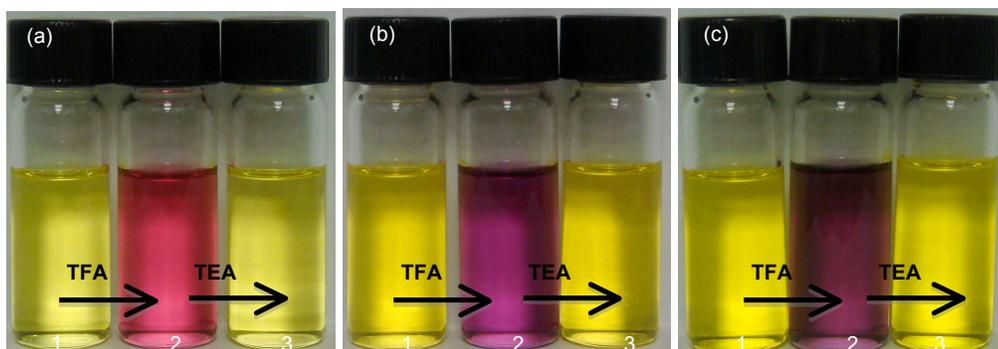


Figure 49 : (a) Composé **9**, (b) composé **10**, (c) composé **11** : couleurs des composés seuls en solution (1), dopé au TFA (2) et réduit par la triéthylamine (3).

Les six molécules présentées sont parfaitement réversibles au dopage chimique. Lorsque les thiophènes possèdent plusieurs doublets d'électrons disponibles, par la présence d'une amine libre et des groupes carbonyles sur plusieurs positions de l'hétérocycle, la quantité d'agents dopants métallique est de rapport 1:1 avec le composé. La gamme de couleurs est plus importante et l'on observe une activité de fluorescence en présence d'atome métallique.

Lorsque ces fonctions sont remplacées par des groupements électroattracteurs nitriles et électrodonneur [b]-cyclohexyle ceci nécessite d'accroître la quantité d'agents dopants pour parvenir à une stœchiométrie de dopage de 2:1. La gamme de couleurs est plus courte et les espèces formées sont de type cationique et ont des couleurs s'étalant du rose au pourpre.

Dans les deux cas, il n'y a pas de relation entre le nombre d'hétérocycles et la quantité d'agents dopants nécessaire pour obtenir une solution dopée en totalité.

Électrochimie

Les composés sont réversibles à l'oxydation chimique. Lors de l'étude électrochimique, il est possible de savoir si ces composés sont réversibles lorsqu'il leur est appliqué un potentiel électrique et ainsi de connaître leur potentiel d'oxydoréduction. Il est aussi possible de comparer les valeurs des bandes interdites obtenues par spectroscopie et par électrochimie.

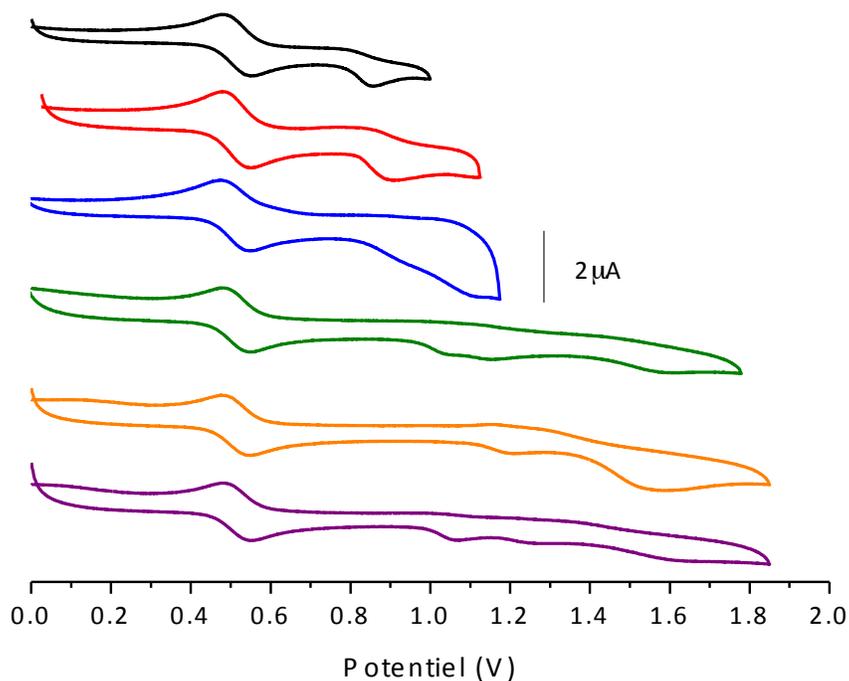


Figure 50 : Diagramme de voltampérométrie cyclique des composés **6** à **11** (de haut en bas), concentration en solution $1,0 \times 10^{-3}$ M dans l'acétonitrile, l'électrolyte de concentration 0,1 M est le TBPf₆, le ferrocène est utilisé comme étalon interne à 1×10^{-3} M, vs Ag/Ag⁺ à 100 mV/s.

Les diagrammes de voltampérométrie cyclique ont été réalisés dans l'acétonitrile afin d'avoir une plus grande zone de balayage. Ainsi la zone de balayage s'étend de - 2,5 à + 2,5 V.¹⁴³ Les études d'électrochimie ont été réalisées dans différents électrolytes. Les premiers tests dans le système dichlorométhane/TBAPF₆ ne permettaient pas de voir clairement les potentiels d'oxydoréductions. De plus, les tétramères sont difficilement solubles dans le dichlorométhane. Ainsi un test de solubilité a permis de montrer que ces composés sont plus solubles dans le tétrahydrofurane (THF), le DMF et l'acétonitrile (ACN). Le THF permettait une meilleure résolution des signaux que dans le DCM. Néanmoins, la zone d'analyse était trop courte. En effet, l'oxydation du THF commençait à apparaître vers 0,9 V qui donc masquait une partie des potentiels, le DMF ne permît pas d'obtenir une bonne résolution. En effet, tous les potentiels étaient masqués.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes oxydations et réductions des composés **6** à **11**, réalisés dans une solution de TBAPF₆ de concentration 0,1 M dans l'acétonitrile.

	E _{pa1} (V)	E _{pa2} (V)	E _{pc1} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g ^{elect} (eV)
6	0,84		-1,33	-3,56	-5,73	2,17
7	0,86		-1,34	-3,54	-5,76	2,21
8	0,88		-1,37	-3,52	-5,77	2,25
9	1,12	1,06	-0,84	-3,23	-6,10	2,87
10	1,19		-0,78	-3,20	-6,04	2,84
11	1,24	1,06	-0,79	-3,16	-5,90	2,76

L'acétonitrile était un excellent choix, car les composés y sont hautement solubles. En changeant les sels, le TBAP ou le TBAPF₆, ce dernier a permis une meilleure résolution des potentiels d'oxydation et de réduction. Tous les composés ont des

réductions irréversibles destructrices qui ne sont pas présentées. En ce qui a trait aux oxydations, les composés **6**, **7** et **8** possèdent des oxydations quasi réversibles. Ce résultat est justifié par l'allure du diagramme présenté ci-dessus. En effet, au retour il n'est pas possible de distinguer clairement le pic d'oxydation, mais juste un léger épaulement. Les potentiels d'oxydation augmentent avec le nombre de thiophène sur la TPA et donc avec l'augmentation de la délocalisation.¹⁴⁴ Pour les trois derniers produits **9**, **10** et **11**, les pics d'oxydations sont à des potentiels plus élevés. Le Tableau 3 résume les différentes caractéristiques des molécules. Comme il l'a été mentionné dans l'introduction, les études d'oxydations électrochimiques de composés comportant des TPAs avec des hydrogènes en position *para* révèlent, dans la plupart des cas, la formation de dimères, voir Figure 9. Cette dimérisation se traduit par un changement de l'allure du diagramme de voltampérométrie cyclique : soit par l'existence de potentiel non réversible ou quasi réversible ou par la disparition d'un potentiel d'oxydation causé par le processus de dimérisation après plusieurs balayages. Les pics d'oxydation obtenus pour les composés **8** et **11** sont donc en accord avec la littérature et les précédents résultats publiés.

Ainsi, lorsque toutes les positions *para* sont occupées par des fonctions autres que des hydrogènes, il est dans la plupart des cas possibles d'obtenir des oxydations et réductions réversibles.⁶¹ Les résultats des analyses montrent que les conclusions à en tirer ne sont pas en accord avec le cas général et la littérature. Ce résultat pourrait être causé dans les deux cas par l'oxydation des thiophènes ou de la fonction azométhine. La famille de produits comportant comme unité le DAT ne comporte qu'une seule oxydation. Les potentiels d'oxydations augmentent avec le nombre d'unités. Les dimères et tétramères de la seconde famille, comportant les unités CHAT ont une seconde oxydation au même potentiel. L'une de ces deux oxydations pourrait être due à l'oxydation de groupements nitriles présents sur le CHAT. Le nombre d'électrons intervenant dans la réaction d'oxydation de chaque composé a été déterminé. Pour chacun des six composés, un électron intervient lors de l'oxydation. Ce résultat a été obtenu par modification de la vitesse de balayage lors de l'oxydation à comparer avec

le ferrocène. Les potentiels de réduction ont été déterminés. Dans les cas des composés **6**, **7** et **8**, on remarque qu'avec l'augmentation de l'aromaticité, le potentiel de réduction diminue. Dans le second, les potentiels de réduction ne suivent pas la même loi. En effet, le dimère **9** a un potentiel de réduction plus important que le trimère **10** et tétramère **11**. On aurait pu s'attendre à ce que son potentiel ne soit pas à - 0,84 V, mais à - 0,77 V. Cette constatation est issue de l'observation des composés **6**, **7** et **8** : plus le nombre de bras fonctionnalisé augmente, plus le potentiel de réduction diminue. Avec un groupe donneur et deux groupes attracteurs sur chaque bras, les composés **6**, **7** et **8** voient leur valeur de leur bande interdite s'élever avec l'augmentation de la conjugaison. Cette augmentation non habituelle pourrait indiquer que les potentiels obtenus ne sont pas ceux des composés, mais d'une fonction comme l'amine primaire par exemple. Au contraire, avec deux groupes donneurs et un groupe attracteur, les composés **9**, **10** et **11** ont leur barrière interdite qui diminue, voir le Tableau 3.

Une dernière remarque à faire concerne la corrélation entre les gaps optiques E_g^{opt} et les gaps électroniques E_g^{elect} . Les valeurs sont incohérentes. Les valeurs des E_g^{opt} diminuent avec l'augmentation de la délocalisation alors que les E_g^{elect} augmentent. Ces données peuvent provenir des processus de formation du radical cation. Notons tout de même que les bandes interdites ont été déterminées en solution alors qu'il aurait été préférable de les réaliser en phase solide. Ce qui pourrait expliquer cette incohérence entre les résultats. Dans la partie introduction, il a été noté qu'un matériau possédant une oxydation réversible est important afin d'être utilisé dans un dispositif électronique. Contre toute attente, ces matériaux ne possèdent pas cette caractéristique. Un essai d'application sur un dispositif électrochrome a été réalisé pour chacun des composés. Les résultats montrent que ces produits se dégradent ou se décomposent après le premier cycle d'oxydation. Cette conclusion est justifiée par le fait que l'allure des diagrammes change et les potentiels d'oxydations disparaissent et que de nombreux nouveaux potentiels apparaissent.

Notons enfin que des composés « similaires » ont été synthétisés par Liou et coll. Néanmoins la stratégie est différente. Le schéma de leurs molécules **12**, **13**, **14**, **15** et **16** est présenté ci-après, Figure 51.⁵⁶

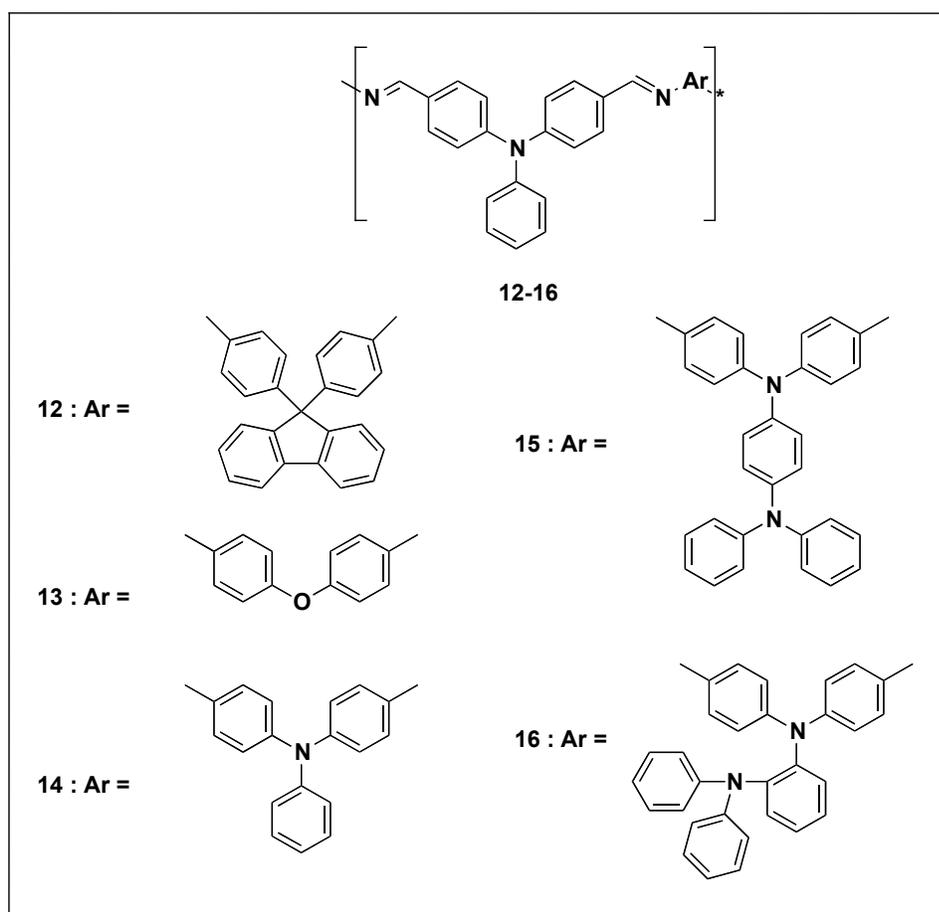


Figure 51 : Molécules développées par Liou et coll.⁵⁶

Les composés sont issus du couplage entre la TPA diformylée **4** et des dérivés aminés de type fluorènes **12**, éther de benzyle **13** et des dérivés TPAs. Les résultats des études spectroscopiques sont présentés dans le Tableau 4.

Du point de vue de l'absorptivité des produits, il est à noter que les composés synthétisés, au cours de l'étude de Liou, absorbent dans une gamme de longueurs d'onde différentes que les composés **6**, **7**, **9** et **10**. Cependant, les composés de type étoile ou tétramère **8** et **11** coïncident avec cette gamme de longueurs d'onde, respectivement entre 462 et 466 nm.

Les rendements quantiques n'ont pas été calculés au cours de cette étude, car l'intensité de l'émission a été jugée trop faible, cette conclusion est justifiée par les faibles valeurs des rendements quantiques mesurés dans ce groupe de recherche : soit des rendements quantiques ne dépassant pas les 1 %.

En ce qui concerne les potentiels d'oxydoréductions, les composés synthétisés par Liou et coll. possèdent des oxydations réversibles à l'état solide et en solution qui sont à des potentiels plus élevés, dans la plupart des cas supérieurs à 1,0 V.

Tableau 4 : Données spectroscopiques des composés développées par Liou et coll. réalisées dans le toluène avec comme référence le 9,10-diphénylantracène.⁵⁶

polymères	λ_{em} (nm)	Φ_{fl} (%)
12	462	0.99
13	463	0.10
14	465	0.57
15	465	0.87
16	466	0.49

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction obtenus par Liou, se rapprochent de ceux de la seconde famille synthétisée, respectivement les composés **9**, **10** et **11**. Les composés **15** et **16** possèdent quant à eux trois potentiels d'oxydations dont les deux premiers sont réversibles.

Tableau 5 : Compilation des résultats de l'étude électrochimique des composés de Liou et coll. Les mesures ont été réalisées dans une solution électrolytique de TBAP de concentration 0,1 M en utilisant comme référence Ag/Ag⁺.⁵⁶

Polymères	E _{pa1} (V)	E _{pa2} (V)	E _{pa3} (V)	E _{pc1} (V)	E _{HOMO} (v)	E _{LUMO} (V)	E _g ^{elect} (Ev)
12	1.24			-1.00	5.43	3.34	2.09
13	1.24			-1.00	5.43	3.34	2.09
14	1.11	1.29		-1.03	5.34	3.31	2.03
15	0.69	1.00	1.35	-1.03	4.86	3.31	1.55
16	0.87	1.03	1.29	-1.03	5.10	3.31	1.79

L'équipe de recherche rapporte la dimérisation du composé **14** justifiée par l'absence de groupement protecteur en position *para*. De plus le composé **16** qui possède plusieurs atomes d'hydrogène en position *para* ne possède qu'une seule oxydation réversible. Mais de nombreux épaulements justifient l'existence de mécanismes de dimérisation radicalaire.

Une troublante conclusion apparaît néanmoins, avec les produits synthétisés dans ce mémoire, la bande interdite mesurée par l'étude électrochimique tend à s'incrémenter avec le degré de fonctionnalisation, tandis que dans le travail de Liou, pour les produits **11** à **16**, avec l'augmentation de la conjugaison cette même bande tend à diminuer. La différence entre ces résultats peut provenir de la différence entre les substituant présent sur la TPA entre ces deux études. Dans ce manuscrit, les substituant sont des thiophènes avec des groupements donneur et attracteur, tandis que pour les composés de l'étude de Liou et coll., les substituant sont composés de phényles liés entre eux par des hétéroatomes : azote et oxygène.

Conclusion

Deux nouveaux types de produits possédant comme cœur une triphénylamine ont été synthétisés afin de réaliser cette étude.

Une première série de composés a été synthétisée avec différents degrés de fonctionnalisation par le 2,5-diaminothiophène, ainsi qu'une seconde série par le 2-amino-3-carbonitril-4,5-[b]-cyclohexylthiophène. Ces produits ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques et électrochimiques.

Les synthèses des réactifs ont été réalisées avec des rendements supérieurs ou égaux à ceux rapportés dans la littérature.^{38,123} Les produits finaux ont quant à eux été obtenus après optimisation des réactions de couplage dans l'éthanol et l'isopropanol. Aucune purification nécessitant l'emploi de colonnes chromatographiques n'a été nécessaire dans la réalisation des produits finaux (**6** à **11**), mais par simple lavage à froid du filtrat par le solvant de synthèse et par l'hexane. Notons enfin que les produits **9**, **10** et **11** ont été purifiés par précipitation dans l'eau basique et que l'hydrolyse n'a pas été observée.

Les composés ont été étudiés par spectroscopie d'absorbance et d'émission. Chaque type de produit possède les mêmes propriétés. La présence d'un à deux thiophènes sur la triphénylamine permet l'accroissement de l'aromaticité, justifié par un décalage des bandes d'absorbance vers les plus hautes longueurs d'onde. En revanche, un troisième hétérocycle n'a que peu d'influence sur l'augmentation de la conjugaison. La liaison imine étant connue pour désactiver la fluorescence, les composés en solution ne révèlent aucune activité de fluorescence ce qui justifie le choix que les rendements quantiques n'ont pas été déterminés. En revanche, lors du dopage il a été découvert que l'ajout de fer (III) permettait d'épanouir la fluorescence des composés **6**, **7** et **8**, ce qui semblerait être dû à la formation d'un complexe organométallique. Ces produits pourraient être utilisés comme indicateurs de la présence d'ion fer (III). Afin de

pouvoir affirmer l'existence d'un complexe, une étude avec d'autres métaux sera à réaliser. Les bandes interdites ont été calculées grâce aux études de fluorescence. L'étude de l'émission des composés à différentes longueurs d'onde révéla que les produits possèdent tous un mécanisme d'excitation qui est le même que celui du retour à l'état fondamental. Cette caractéristique a été déterminée par l'étude de fluorescence par l'obtention de l'effet miroir entre les spectres d'absorbance et les spectres d'émission : l'effet de Stokes.

L'étude du dopage montra que les composés sont stables et réversibles à l'oxydation chimique par dopage acide et organométallique. La liaison imine étant connue pour s'hydrolyser en présence d'acide : les produits sont pourtant bel et bien stables et réversibles au dopage à l'acide trifluoroacétique. Ces matériaux, possédant une ou des fonctions azométhines, sont plus robustes que le veut la théorie. Cette stabilité est due à la conjugaison des électrons au sein de la molécule.

Du point de vue de l'électrochimie, les composés ont tous été étudiés et caractérisés. Tous les produits possèdent une oxydation quasi réversible dont le potentiel varie en fonction du nombre de thiophènes présent sur la triphénylamine. La présence de groupements donneurs et accepteurs sur les thiophènes périphériques influence énormément la valeur énergétique de la bande interdite des molécules. Lorsque les produits sont majoritairement composés de groupements attracteurs (composé **6**, **7** et **8**) la valeur de la bande interdite augmente et lorsque la majorité des groupes sont donneurs, cette valeur diminue (composé **9**, **10** et **11**).

Malgré le fait que la seconde famille de composés ne soit pas fluorescente lors du dopage au chlorure ferrique, il n'en reste pas moins que les mêmes espèces sont formées avec le fer (III) et avec l'acide trifluoroacétique. Les propriétés de fluorescence sont encore à étudier et certains composés comme le **6** et le **7** pourraient être utilisés comme éventuels détecteurs de métaux si ces produits voient leurs émissions s'épanouir en présence d'autres métaux comme le zinc et le plomb. Une

étude d'électrochimie en phase solide est en cours afin de vérifier si ces produits ont un comportement différent en phase liquide et en phase solide. Afin de compléter cette étude, différentes analyses restent à faire. Une étude de DSC permettra de justifier le fait que le matériau est amorphe à l'état solide. Il sera aussi possible de connaître les propriétés thermiques avec une analyse de TGA qui pourrait montrer la stabilité thermique des produits. La mesure des spectres d'absorbance des composés en phase solide permettra d'obtenir de manière plus rigoureuse les valeurs des bandes interdites. Une étude de l'éventuelle chélation de différents métaux avec les composés **6**, **7** et **8** sera à réaliser afin de justifier ou non la formation de complexes organométalliques. Enfin, il a été publié récemment que les liaisons de type urées et peptidiques ont de bonnes propriétés électrochimiques et spectroscopiques dans les matériaux conjugués. Les dernières avancées sur les modifications des molécules **6**, **7** et **8** permettent de penser que les propriétés électrochimiques et photophysiques de ces nouveaux substrats sont différentes de celles énumérées dans ce mémoire. De plus, des travaux réalisés en phase solide ont récemment montré que le composé **1** en présence des différents aldéhydes **3**, **4** et **5** pouvait être polymérisé en présence de vapeur de TFA en chauffant légèrement. Ces produits possèdent un potentiel d'oxydation réversible et changent de couleur suivant le potentiel qui est appliqué. Ces matériaux sont donc de bons candidats pour une utilisation dans des dispositifs électrochromes.

Bibliographie

- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- (2) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. *Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 5098.
- (3) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2009**, *21*, 1323.
- (4) Brabec, C.; Pavel, S.; Konarka Technologies, Inc., USA . 2005, p 9 pp.
- (5) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nature materials* **2007**, *6*, 497.
- (6) Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Polymer Reviews (Philadelphia, PA, United States)* **2008**, *48*, 531.
- (7) Schweizer, P.; Krebs, F.; (Polytype Converting S.A., Switz.).
Application: WO
WO, 2008.
- (8) Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- (9) Bauman, D.; Bruzdinski, J.; Hertmanowski, R.; Buczek, A. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, *73A*, 668.
- (10) Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986**, *48*, 183.
- (11) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 3693.
- (12) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2007**, *107*, 1233.
- (13) Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.

- (14) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *Journal of Applied Physics* **1989**, *65*, 3610.
- (15) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature (London, United Kingdom)* **1990**, *347*, 539.
- (16) Sun, Y.-M.; Lu, X.-F.; Lin, S.-W.; Kettle, J.; Yeates, S. G.; Song, A.-M. *Organic Electronics* **2010**, *11*, 351.
- (17) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical reviews* **2007**, *107*, 953.
- (18) Yang, Y.; Ouyang, J.; Ma, L.; Tseng, R. J.-H.; Chu, C.-W. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1001.
- (19) Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Teo, E. Y.-H.; Zhu, C.; Chan, D. S.-H.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G. *Polymer* **2007**, *48*, 5182.
- (20) Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Zhu, C.; Chan, D. S.-H.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 917.
- (21) Sawa, A. *Materials Today (Oxford, United Kingdom)* **2008**, *11*, 28.
- (22) Yen, H.-J.; Guo, S.-M.; Liou, G.-S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5271.
- (23) Kuorosawa, T.; Chueh, C.-C.; Liu, C.-L.; Higashihara, T.; Ueda, M.; Chen, W.-C. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2010**, *43*, 1236.
- (24) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 374.
- (25) Roncali, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1761.
- (26) Roncali, J. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1719.
- (27) Yu, N.; Zhu, R.; Peng, B.; Huang, W.; Wei, W. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 2438.
- (28) Morin, J.-F.; Drolet, N.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4619.
- (29) Siegel, A. C.; Phillips, S. T.; Dickey, M. D.; Lu, N.; Suo, Z.; Whitesides, G. M. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 28.

- (30) Dyer, A. L.; Thompson, E. J.; Reynolds, J. R. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1787.
- (31) Beaujuge Pierre, M.; Amb Chad, M.; Reynolds John, R. *Acc Chem Res* **2010**, *43*, 1396.
- (32) Hirata, S.; Tsuji, T.; Kato, Y.; Adachi, C. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 4195.
- (33) Bredas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2004**, *104*, 4971.
- (34) Ripaud, E.; Mallet, C.; Allain, M.; Leriche, P.; Frere, P.; Roncali, J. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 6573.
- (35) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2007**, *107*, 953.
- (36) Tang, W.-h.; Hai, J.-F.; Dai, Y.; Huang, Z.-J.; Lu, B.-Q.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F.-J. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010**, *94*, 1963.
- (37) Thelakkat, M. *Macromolecular Materials and Engineering* **2002**, *287*, 442.
- (38) Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Domanski, M.; Karon, K.; Lapkowski, M. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2008**, *41*, 6653.
- (39) Meeker, D. L.; Mudigonda, D. S. K.; Osborn, J. M.; Loveday, D. C.; Ferraris, J. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2943.
- (40) Mudigonda, D. S. K.; Meeker, D. L.; Loveday, D. C.; Osborn, J. M.; Ferraris, J. P. *Polymer* **1999**, *40*, 3407.
- (41) Brotherston, I. D.; Mudigonda, D. S. K.; Osborn, J. M.; Belk, J.; Chen, J.; Loveday, D. C.; Boehme, J. L.; Ferraris, J. P.; Meeker, D. L. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 2993.
- (42) Beaupre, S.; Dumas, J.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4011.
- (43) Chen, W.-H.; Wang, K.-L.; Liaw, D.-J.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2010**, *43*, 2236.
- (44) Wang, H.-M.; Hsiao, S.-H. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1013.

- (45) Marken, F.; Hayman, C. M.; Bulman, P. P. C. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 462.
- (46) Monk, P. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 10678.
- (47) Green, M. A.; Wenham, S. R.; Shi, Z.; (Pacific Solar Pty. Limited, Australia). Application: WO
WO, 1996, p 23 pp.
- (48) Green, M. A. *Progress in Photovoltaics* **1996**, *4*, 375.
- (49) Bach, U.; Corr, D.; Lupo, D.; Pichot, F.; Ryan, M. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2002**, *14*, 845.
- (50) Li, R.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Acc Chem Res* **2010**, *43*, 529.
- (51) Sonmez, G.; Meng, H.; Wudl, F. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 574.
- (52) Schab-Balcerzak, E.; Grucela-Zajac, M.; Krompiec, M.; Janeczek, H.; Siwy, M.; Sek, D. *Synthetic Metals* **2011**, *161*, 2268.
- (53) Louie, J.; Hartwig, J. F.; Fry, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11695.
- (54) Hsiao, S.-H.; Liou, G.-S.; Wang, H.-M. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 2330.
- (55) Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 75.
- (56) Liou, G.-S.; Chang, C.-W. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2008**, *41*, 1667.
- (57) Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2090.
- (58) Goodson, F. E.; Hauck, S. I.; Hartwig, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 7527.
- (59) Harris, M. C.; Buchwald, S. L. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 5327.
- (60) Wheeler, E. L.; Malz, R. E., Jr.; Simon, M. W.; (Uniroyal Chemical Company, Inc., USA). Application: WO
WO, 1997, p 26 pp.
- (61) Schab-Balcerzak, E.; Iwan, A.; Krompiec, M.; Siwy, M.; Tapa, D.; Sikora, A.; Palewicz, M. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 2208.

- (62) Wu, G.; Zhao, G.; He, C.; Zhang, J.; He, Q.; Chen, X.; Li, Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2009**, *93*, 108.
- (63) Zhang, Q.; Ning, Z.; Tian, H. *Dyes and Pigments* **2009**, *81*, 80.
- (64) Thelakkat, M.; Hagen, J.; Haarer, D.; Schmidt, H. W. *Synthetic Metals* **1999**, *102*, 1125.
- (65) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Applied Physics Letters* **1989**, *55*, 1489.
- (66) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913.
- (67) Nomura, M.; Shibasaki, Y.; Ueda, M.; Tugita, K.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1204.
- (68) Nomura, M.; Shibasaki, Y.; Ueda, M.; Tugita, K.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Synthetic Metals* **2005**, *151*, 261.
- (69) Yu, W.-L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Chemical Communications (Cambridge)* **2000**, 681.
- (70) Jung, B.-J.; Lee, J.-I.; Chu, H. Y.; Do, L.-M.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2282.
- (71) Shi, W.; Fan, S.; Huang, F.; Yang, W.; Liu, R.; Cao, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2387.
- (72) Xiao, H.; Leng, B.; Tian, H. *Polymer* **2005**, *46*, 5707.
- (73) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 2042.
- (74) Gao, J.; You, H.; Fang, J.; Ma, D.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Synthetic Metals* **2005**, *155*, 168.
- (75) Ding, J.; Gao, J.; Fu, Q.; Cheng, Y.; Ma, D.; Wang, L. *Synthetic Metals* **2005**, *155*, 539.
- (76) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2093.
- (77) Chaskar, A.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2011**, *23*, 3876.
- (78) Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Jabbour, G. E. *MRS Bulletin* **2005**, *30*, 10.
- (79) Liu, C.-L.; Chen, W.-C. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2169.

- (80) Brabec, C. J.; Durrant, J. R. *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 670.
- (81) Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1.
- (82) Robin, M. B.; Day, P. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1967**, *10*, 247.
- (83) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- (84) Lu, K.; Liu, Y. *Current Organic Chemistry* **2010**, *14*, 2017.
- (85) Gigli, G.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Cacialli, F.; Cingolani, R. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 439.
- (86) Amb, C. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 397.
- (87) Schluter, A. D. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 1533.
- (88) Chemli, M.; Haj Said, A.; Fave, J.-L.; Barthou, C.; Majdoub, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 3913.
- (89) Tam Teck, L.; Tan Hong Hup, R.; Ye, W.; Mhaisalkar Subodh, G.; Grimsdale Andrew, C. *Organic letters* **2012**, *14*, 532.
- (90) Pei, J.; Wen, S.; Zhou, Y.; Dong, Q.; Liu, Z.; Zhang, J.; Tian, W. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 385.
- (91) Van den Bergh, K.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 328.
- (92) Berrouard, P.; Najari, A.; Pron, A.; Gendron, D.; Morin, P.-O.; Pouliot, J.-R.; Veilleux, J.; Leclerc, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- (93) Guarin, S. A. P.; Bourgeaux, M.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 2631.
- (94) Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 3859.
- (95) Bourque, A. N.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19677.
- (96) Guarin, S. A. P.; Dufresne, S.; Tsang, D.; Sylla, A.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 2801.

- (97) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 8882.
- (98) Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012**, *25*, 211.
- (99) Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, *40*, 1792.
- (100) Jursic, B. S. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1998**, *454*, 105.
- (101) Dong, Y.; Bolduc, A.; McGregor, N.; Skene, W. G. *Organic Letters* **2011**, *13*, 1844.
- (102) Dufresne, S.; Perez Guarin, S. A.; Bolduc, A.; Bourque, A. N.; Skene, W. G. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, *8*, 796.
- (103) Knipping, E.; Roche, I. U.; Dufresne, S.; McGregor, N.; Skene, W. G. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 4385.
- (104) Mielke, J.; Leyssner, F.; Koch, M.; Meyer, S.; Luo, Y.; Selvanathan, S.; Haag, R.; Tegeder, P.; Grill, L. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2090.
- (105) Selli, E. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **1996**, *101*, 185.
- (106) Russegger, P. *Chemical Physics* **1978**, *34*, 329.
- (107) Bolduc, A.; Mallet, C.; Skene, W. G. *Science China: Chemistry* **2013**, *56*, 3.
- (108) Dufresne, S.; Bolduc, A.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4861.
- (109) Lee, C. K.; Yu, J. S.; Lee, H.-J. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2002**, *39*, 1207.
- (110) Cook, M. J.; Katritzky, A. R.; Linda, P. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1974**, *17*, 255.
- (111) Simkin, B. Y.; Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N. *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1993**, *56*, 303.
- (112) Patel, R. N.; Singh, A.; Shukla, K. K.; Sondhiya, V. P.; Patel, D. K.; Singh, Y.; Pandey, R. *Journal of Coordination Chemistry* **2012**, *65*, 1381.

- (113) Bourgeaux, M.; Vomscheid, S.; Skene, W. G. *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 3551.
- (114) Mekheimer, R. A.; Ameen, M. A.; Sadek, K. U. *Chinese Chemical Letters* **2008**, *19*, 788.
- (115) Seck, P.; Thomae, D.; Kirsch, G. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2008**, *45*, 853.
- (116) Majumdar, K. C.; Chattopadhyay, B.; Shyam, P. K.; Pal, N. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 6901.
- (117) Li, B.; Li, Q.; Liu, B.; Yue, Y.; Yu, M. *Dyes and Pigments* **2010**, *88*, 301.
- (118) Shi, W.; Wang, L.; Zhen, H.; Zhu, D.; Awut, T.; Mi, H.; Nurulla, I. *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 102.
- (119) Cremer, J.; Baeuerle, P. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 874.
- (120) Vilsmeier, A.; Haack, A. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [Abteilung] B: Abhandlungen* **1927**, *60B*, 119.
- (121) Reddy, M. P.; Rao, G. S. K. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999)* **1981**, 2662.
- (122) Erickson, S. D.; Gillespie, P.; Guertin, K. R.; (F. Hoffmann-La Roche AG, Switz.; Hoffmann-La Roche Inc.). Application: US US, 2004, p 14 pp.
- (123) Rajagopal, R.; Jyothi, T. M.; Daniel, T.; Srinivasan, K. V.; Rao, B. S. *Synthetic Communications* **2001**, *31*, 3113.
- (124) Zhou, H.; Wang, J. Y.; Chen, X.; O'Young, C.-L.; Suib, S. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21*, 315.
- (125) Sithambaram, S.; Ding, Y.; Li, W.; Shen, X.; Gaenzler, F.; Suib, S. L. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 1029.
- (126) Bolduc, A.; Dufresne, S.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4820.
- (127) Dufresne, S.; Skene, W. G. *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73*, 3859.

- (128) Bourgeaux, M.; Guarin, S. A. P.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 972.
- (129) Dufresne, S.; Bourgeaux, M.; Skene, W. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1166.
- (130) Wang, H.-Y.; Chen, G.; Xu, X.-P.; Ji, S.-J. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1065.
- (131) Desiraju Gautam, R. *Acc Chem Res* **2002**, *35*, 565.
- (132) Desiraju, G. R. *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 441.
- (133) Kovacs, A.; Szabo, A.; Hargittai, I. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 887.
- (134) Song, Y.; Di, C. a.; Yang, X.; Li, S.; Xu, W.; Liu, Y.; Yang, L.; Shuai, Z.; Zhang, D.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15940.
- (135) Dufresne, S.; Callaghan, L.; Skene, W. G. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 15541.
- (136) Leriche, P.; Turbiez, M.; Monroche, V.; Frere, P.; Blanchard, P.; Skabara, P. J.; Roncali, J. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 649.
- (137) Shellaiah, M.; Rajan, Y. C.; Lin, H.-C. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 8976.
- (138) Goze, C.; Kozlov, D. V.; Castellano, F. N.; Suffert, J.; Ziessel, R. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 8713.
- (139) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescent Spectroscopy*, 1986.
- (140) Monflier, E.; Bricout, H.; Hapiot, F.; Tilloy, S.; Aghmiz, A.; Masdeu-Bulto, A. M. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, *346*, 425.
- (141) Kirschner, D.; Green, T.; Hapiot, F.; Tilloy, S.; Leclercq, L.; Bricout, H.; Monflier, E. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 379.
- (142) Ferreira, M.; Bricout, H.; Sayede, A.; Ponchel, A.; Fourmentin, S.; Tilloy, S.; Monflier, E. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, *350*, 609.
- (143) Compton, R. G.; Banks, C. E.; Editors *Understanding Voltammetry*, 2007.
- (144) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 1982.

Annexes

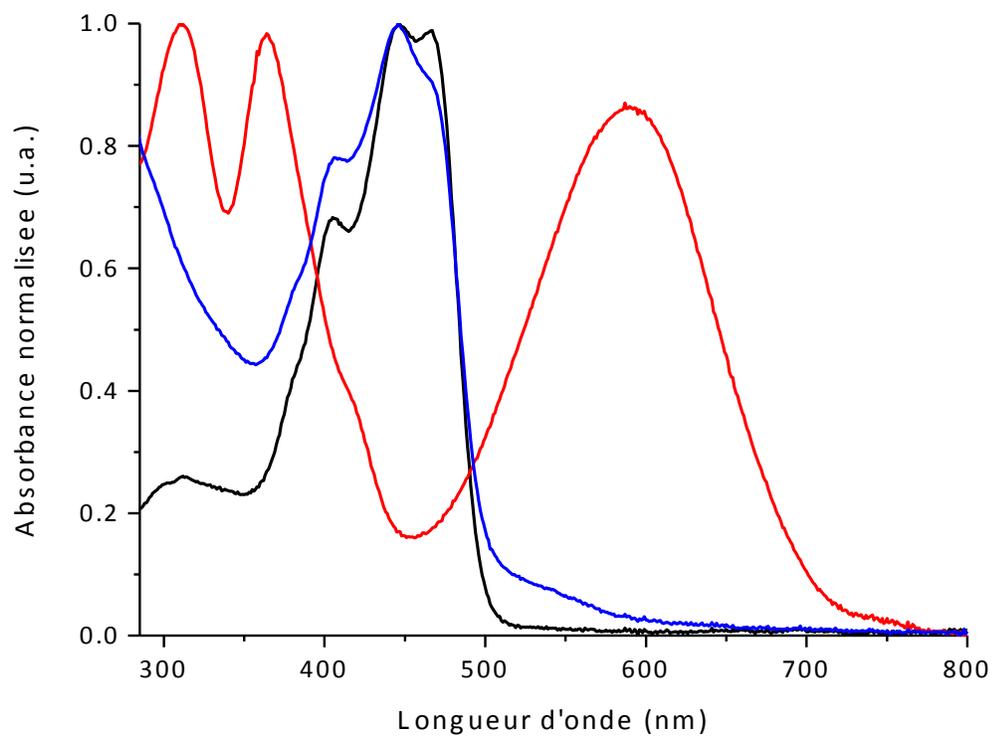


Figure 52 : Courbes d'absorbances du composé 7, (-) à l'état neutre, (-) dopé au chlorure ferrique (III) et (-) réduit par l'hydrazine.

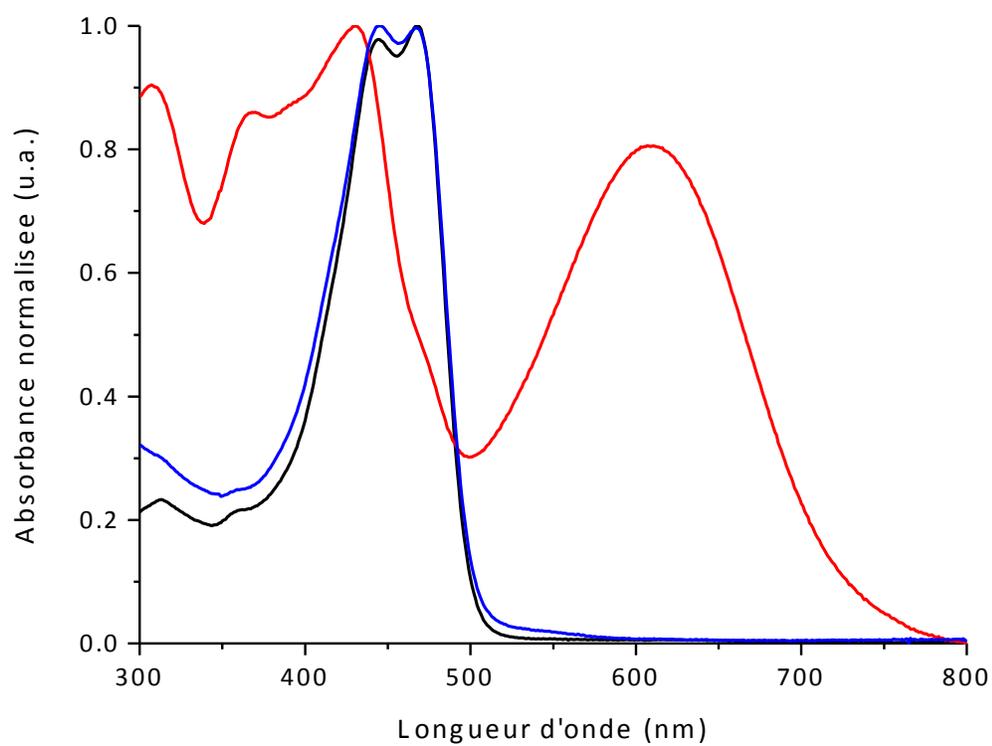


Figure 53 : Courbes d'absorbances du composé **8**, (-) à l'état neutre, (-) dopé au chlorure ferrique (III) et (-) réduit par l'hydrazine.

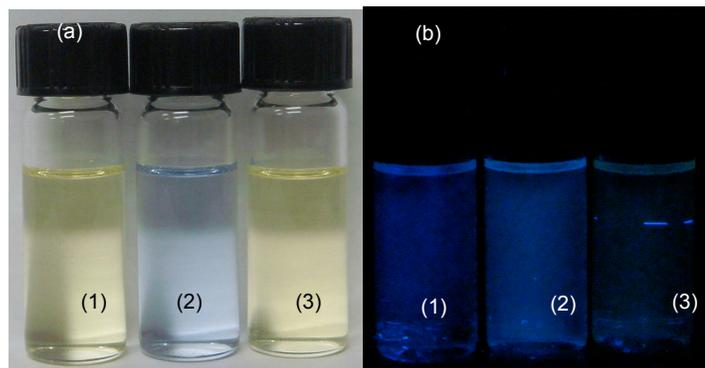


Figure 54 : Composé **7** sous illumination ambiante et sous lumière UV : $\lambda = 236$ nm.

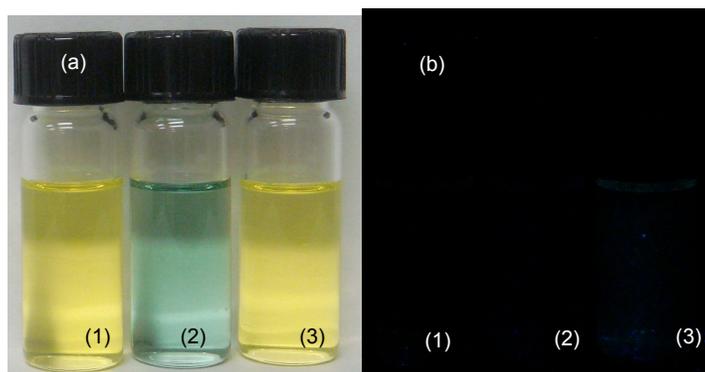


Figure 55 : Composé **8** sous illumination ambiante et sous lumière UV : $\lambda = 236$ nm.

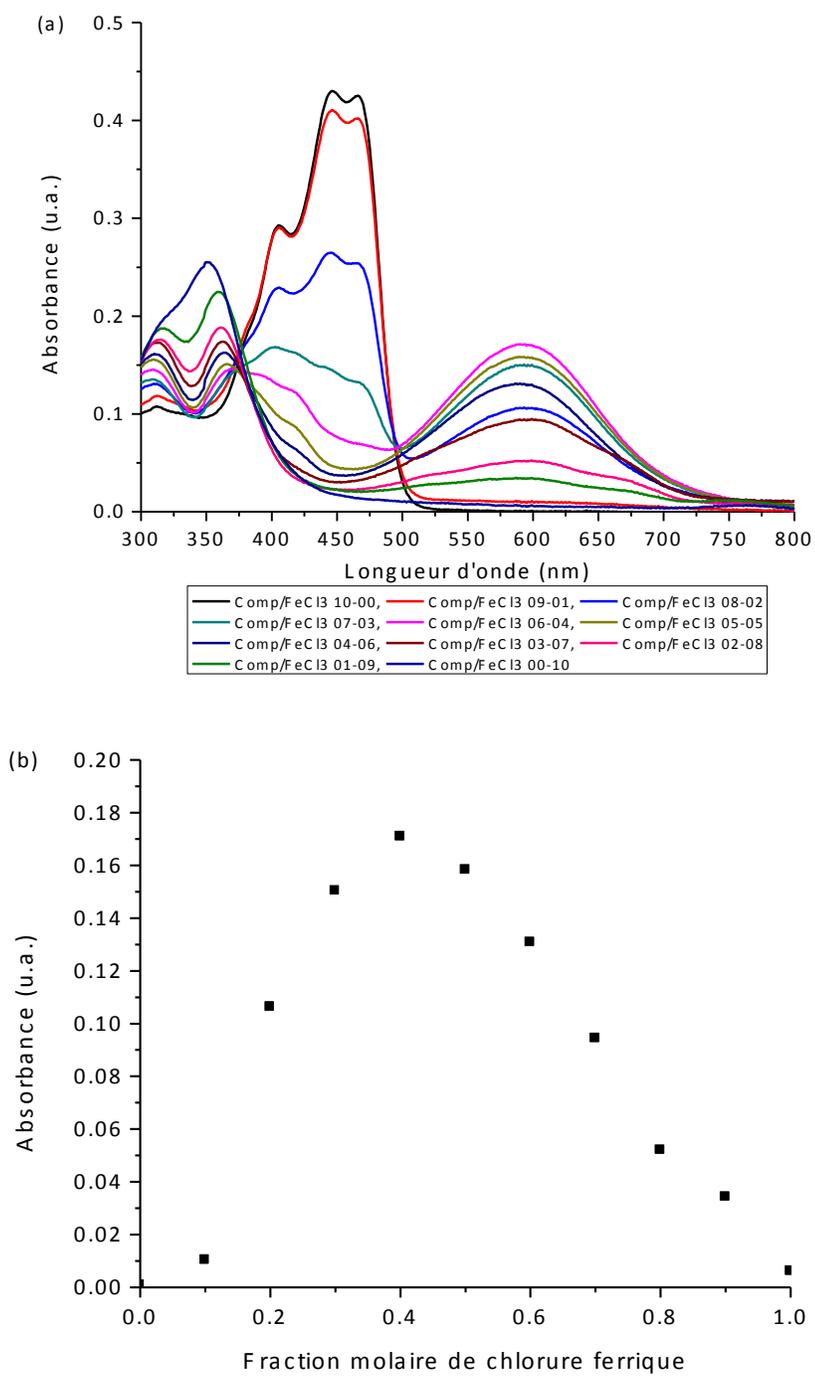


Figure 56 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé 7 en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé 7 à une longueur d'onde d'absorbance de 593 nm.

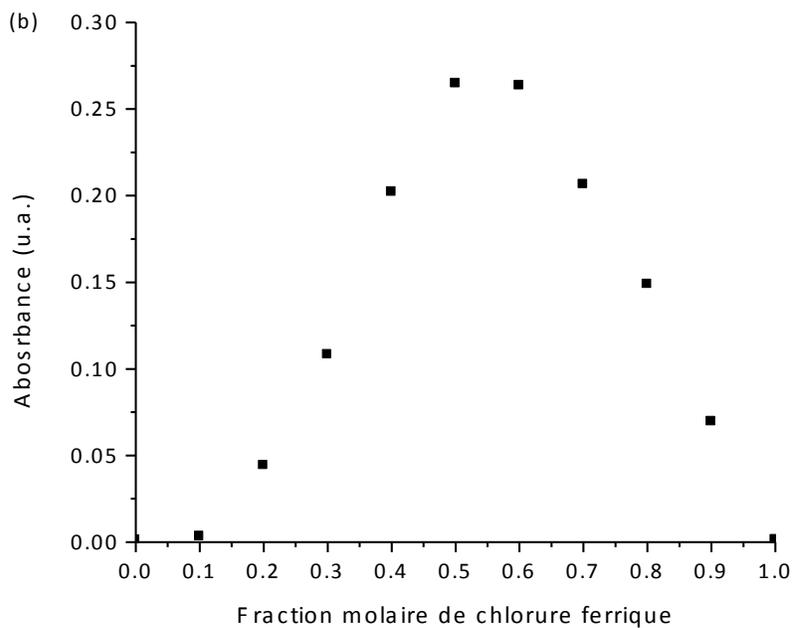
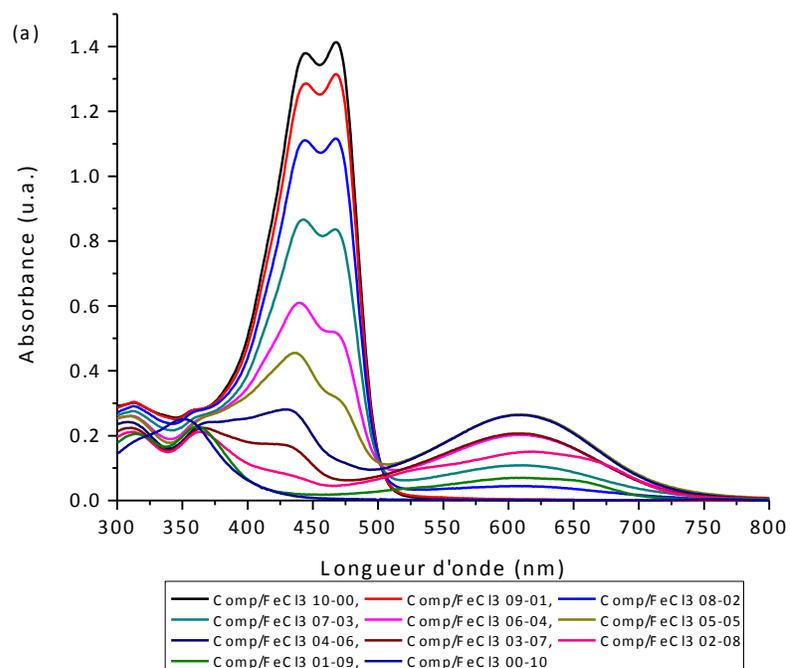


Figure 57 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé **8** en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé **8** à une longueur d'onde d'absorbance de 610 nm.

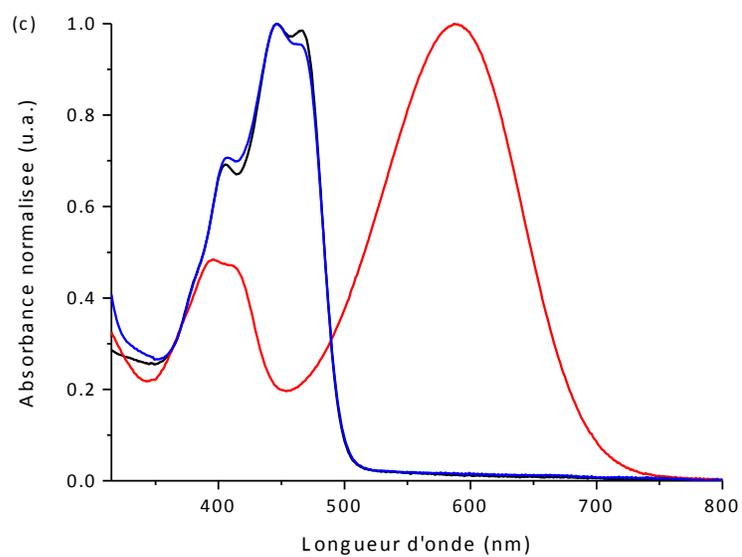
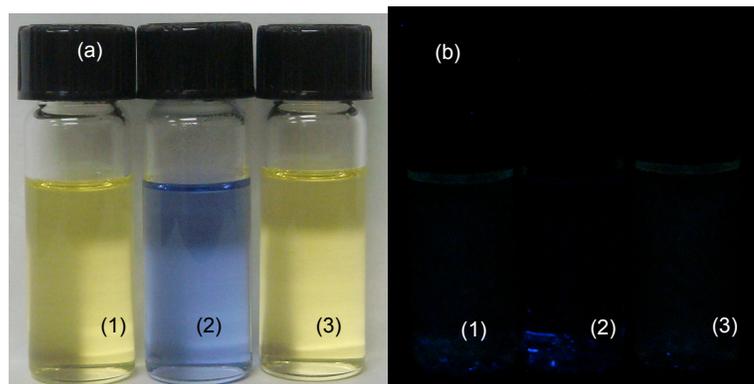


Figure 58 : (a) Composé 7 : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine. (b) courbe d'absorbance des échantillons 1 : (-), 2 : (-), 3 : (-). (c) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV $\lambda = 234$ nm.

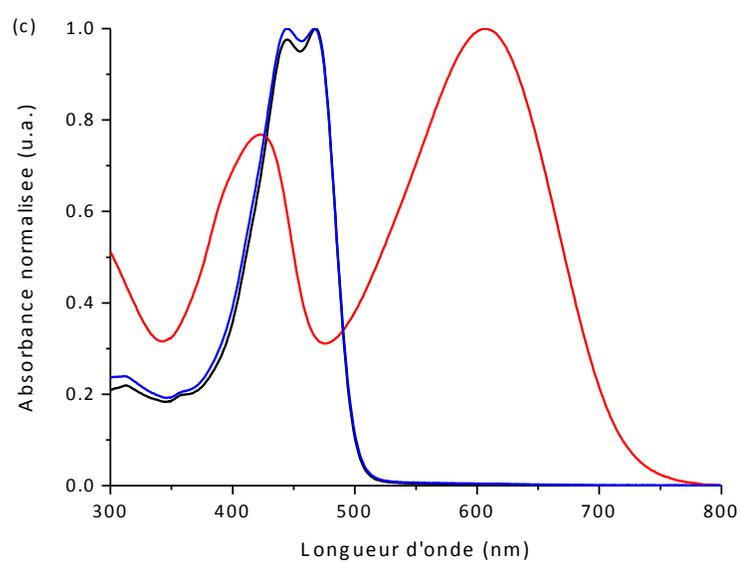
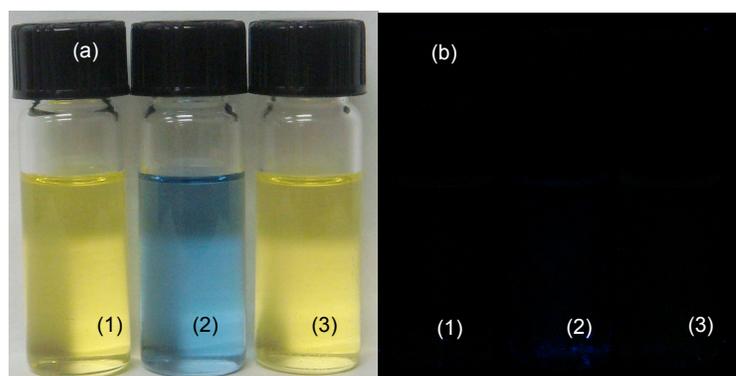


Figure 59 : (a) Composé **8** : (1) en solution, (2) dopé au TFA, (3) réduit par la triéthylamine. (b) courbe d'absorbance des échantillons 1 : (-), 2 : (-), 3 : (-). (c) activité des flacons 1, 2 et 3 sous irradiation UV $\lambda = 234$ nm.

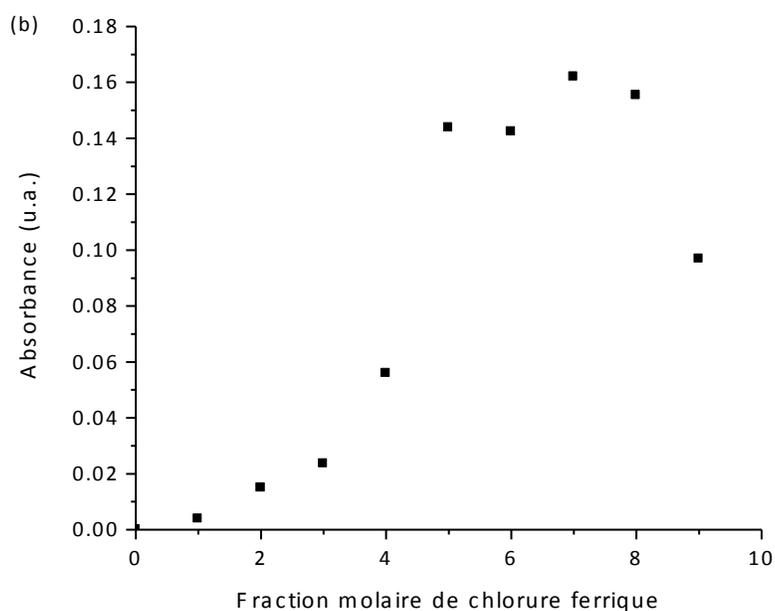
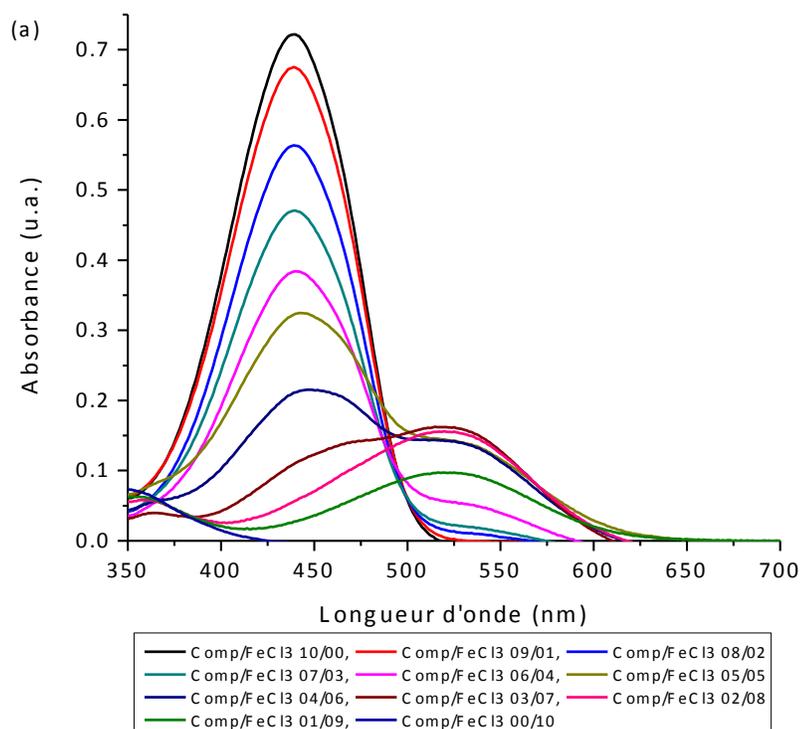


Figure 60 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé **9** en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé **9** à une longueur d'onde d'absorbance de 521 nm.

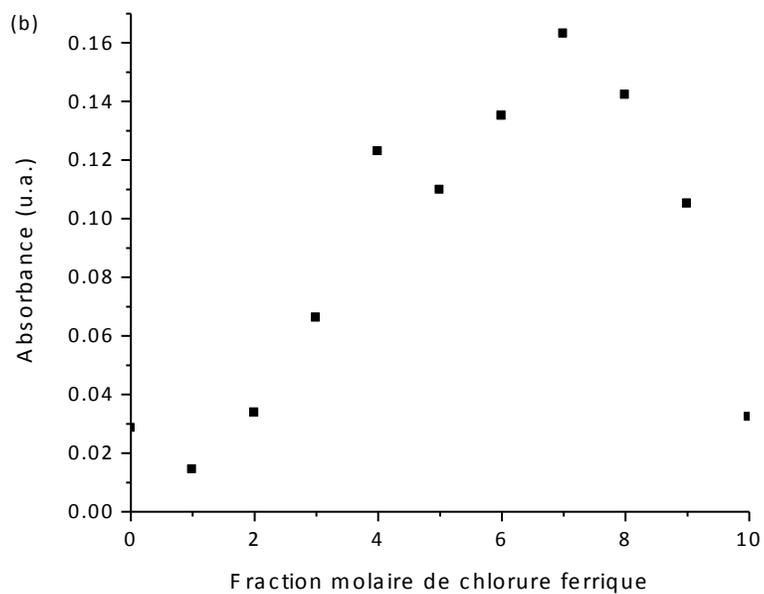
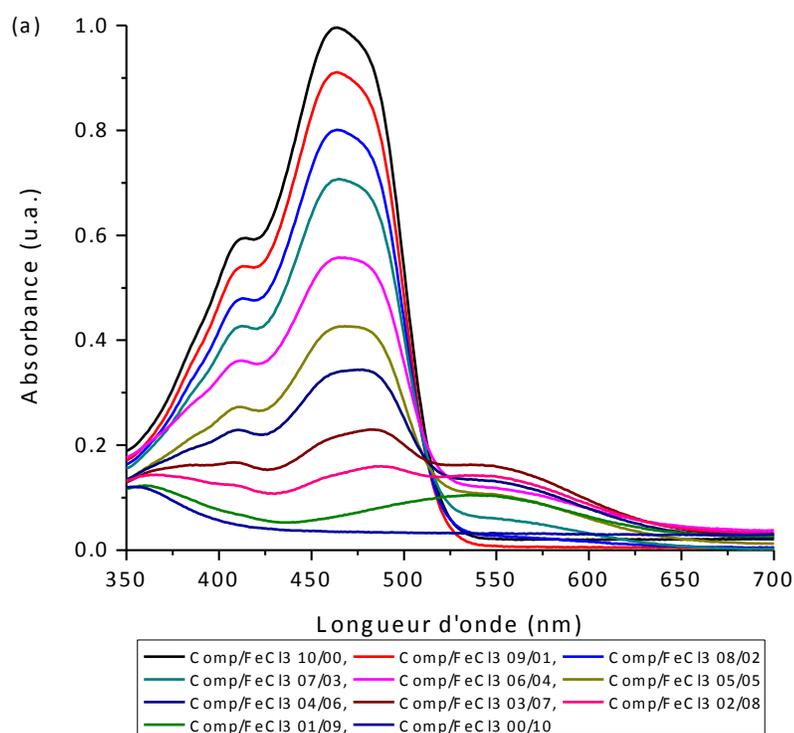


Figure 61 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé **10** en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé **10** à une longueur d'onde d'absorbance de 536 nm.

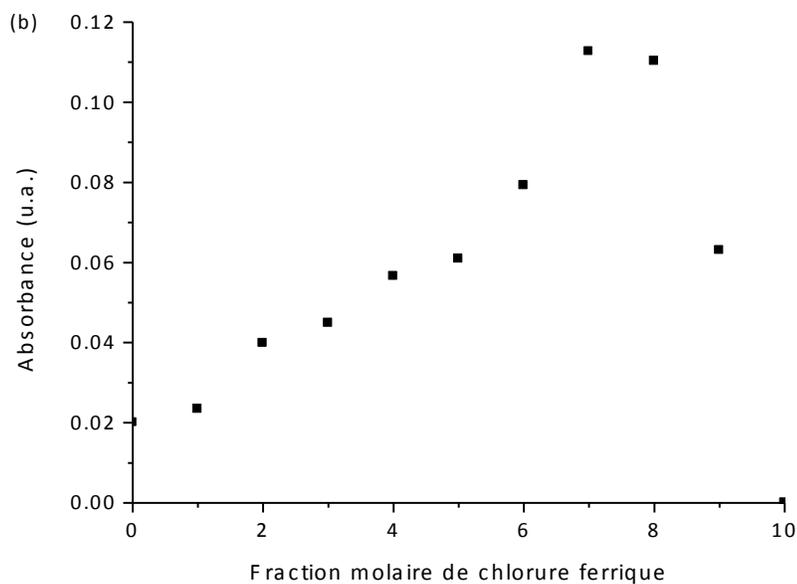
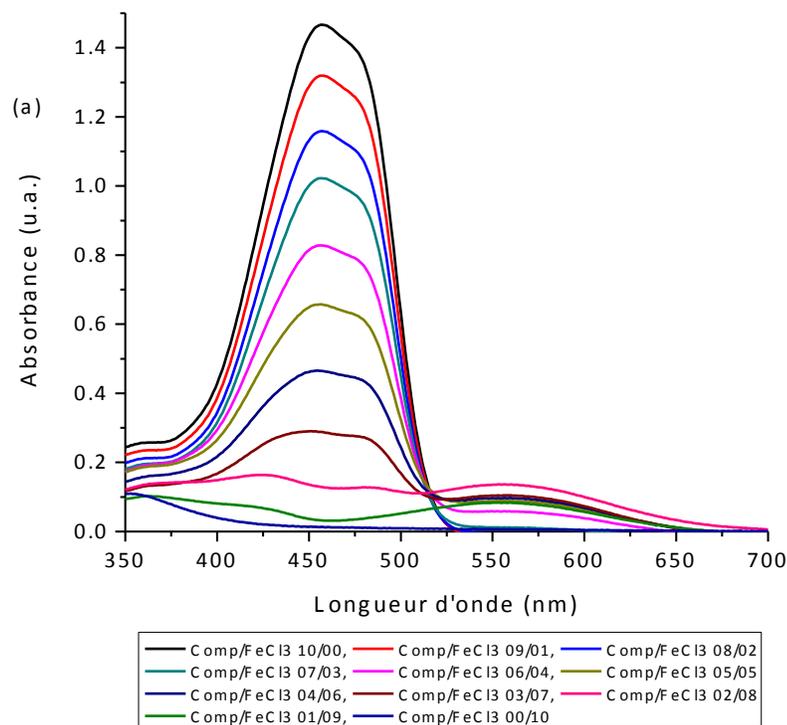
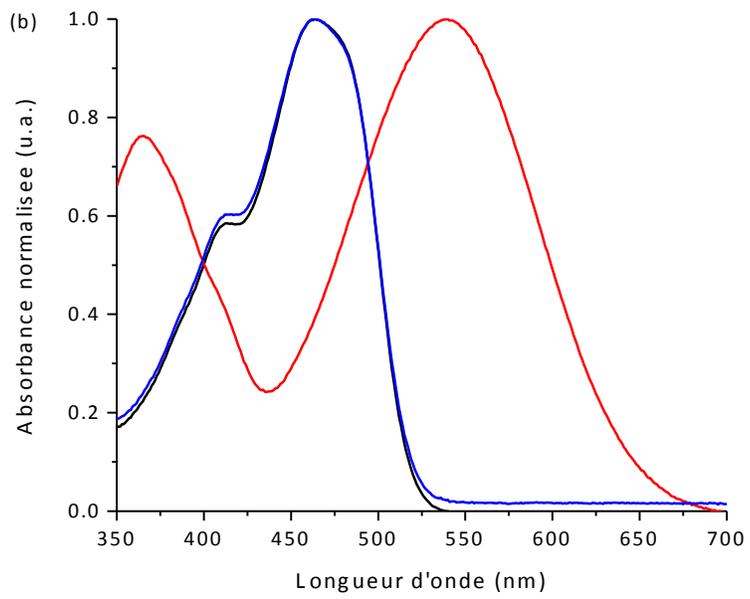
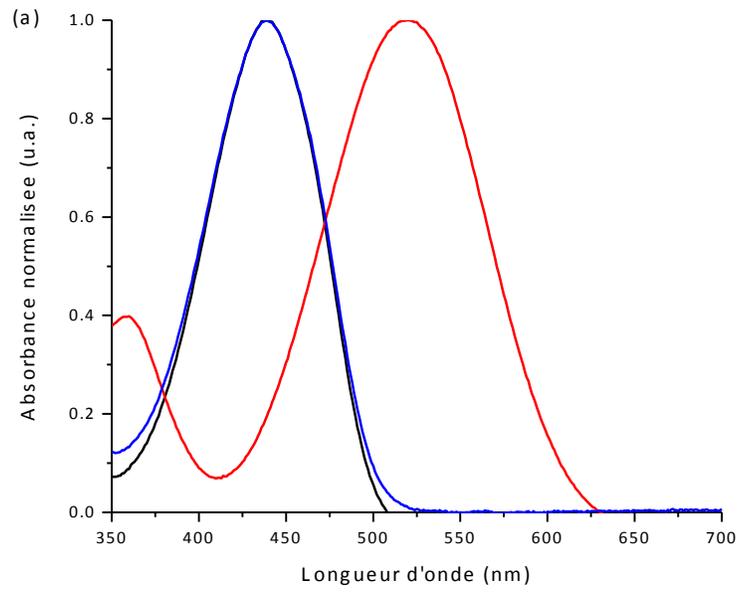


Figure 62 : (a) Spectres d'absorbance au cours de la méthode de job pour le composé **11** en présence de chlorure de fer (III), (b) courbe de job pour le composé **11** à une longueur d'onde d'absorbance de 556 nm.



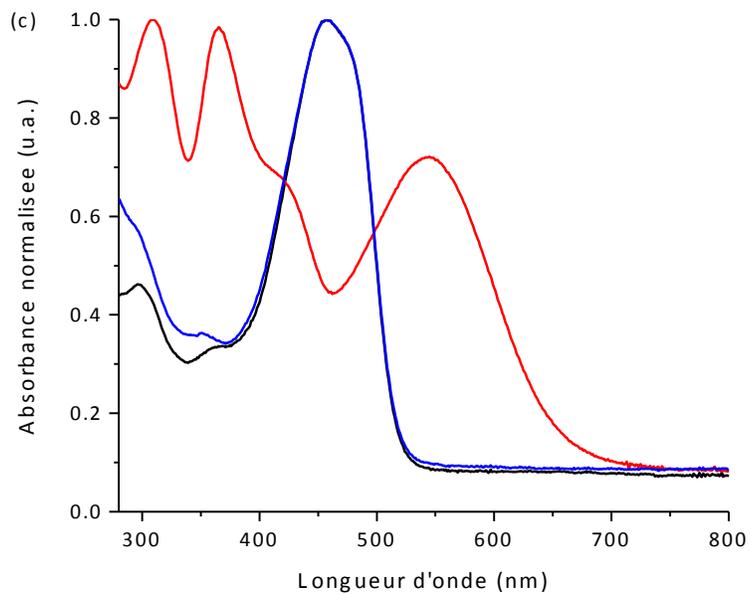
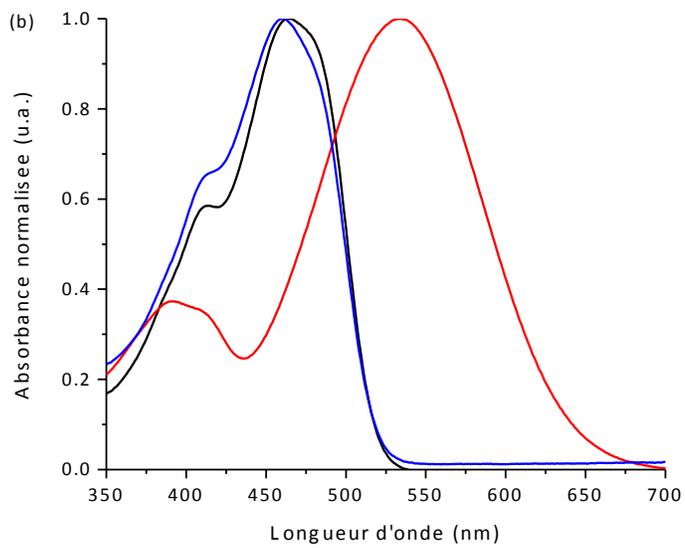
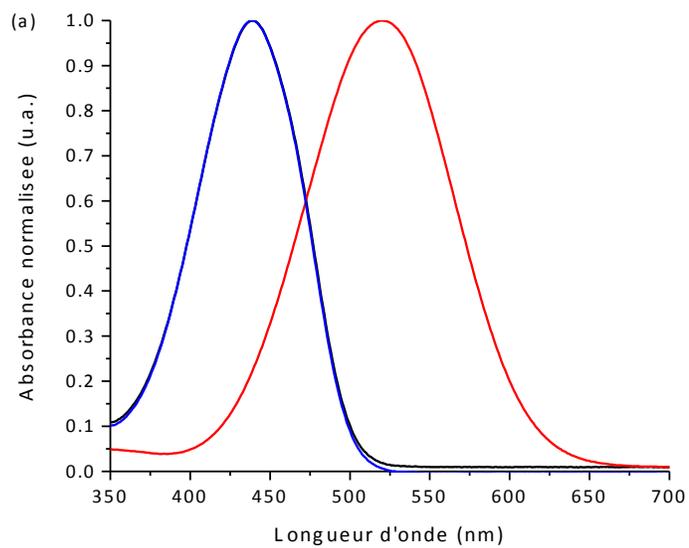


Figure 63 : (a) Composé **9**, (b) composé **10**, (c) composé **11**. Courbes d'absorbance : seuls en solution : (-), dopé avec le chlorure ferrique (-), réduit à l'hydrazine (-).



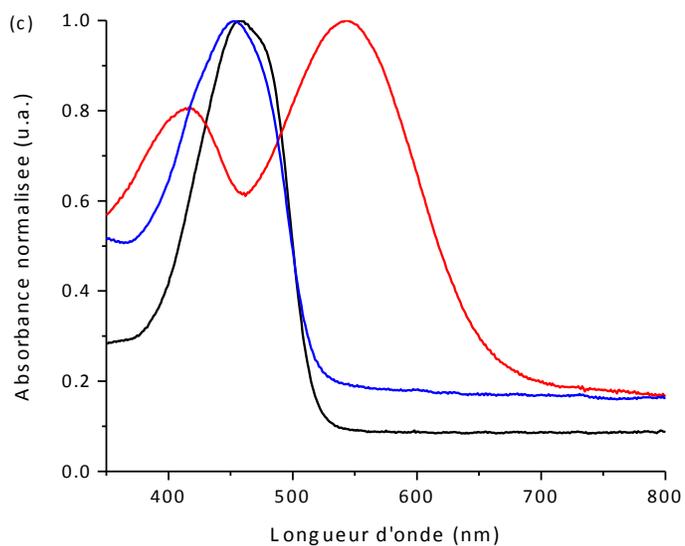
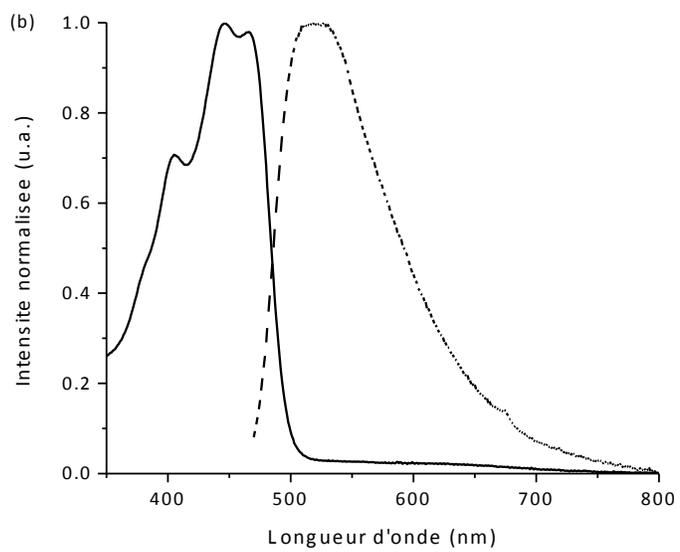
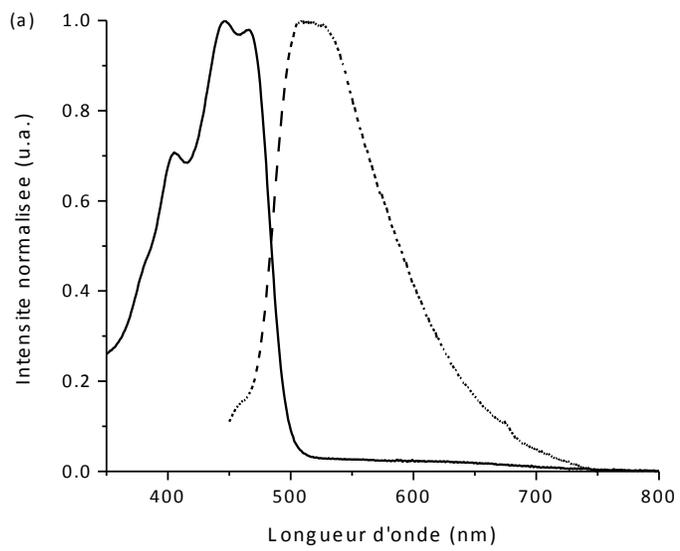


Figure 64 : (a) Composé **9**, (b) composé **10**, (c) composé **11**. Courbes d'absorbance : seuls en solution : (-), dopé avec l'acide trifluoroacétique (-), réduit à la triéthylamine (-).



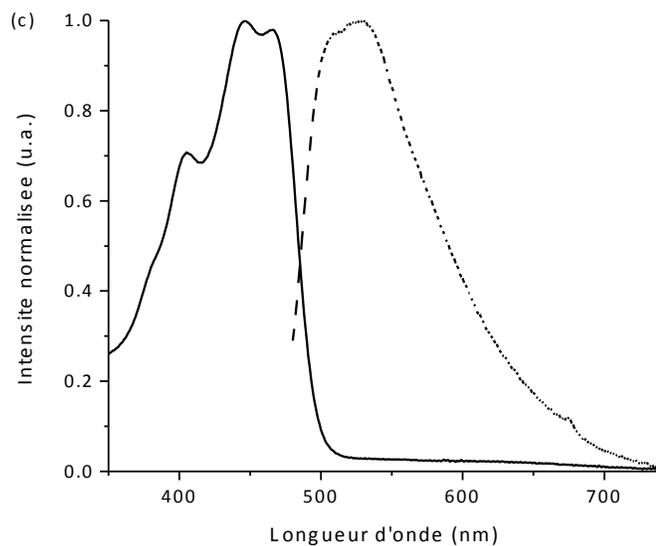


Figure 65 : (-) Spectre d'absorbance du composé **7**, pics d'intensités maximales à $\lambda = 405$ nm, $\lambda = 445$ nm et à $\lambda = 465$ nm, (...) spectre d'émission. (a) excitation à $\lambda = 405$ nm : intersection à $\lambda = 483$ nm, maximum d'émission à 511 nm. (b) excitation à $\lambda = 445$ nm : intersection à $\lambda = 485$ nm, maximum d'émission à 521 nm. (c) excitation à $\lambda = 465$ nm : intersection à $\lambda = 485$ nm, maximum d'émission a 527 nm.

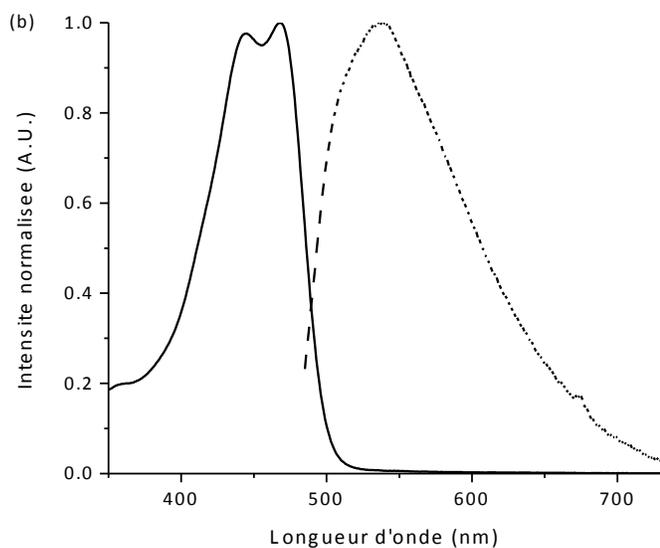
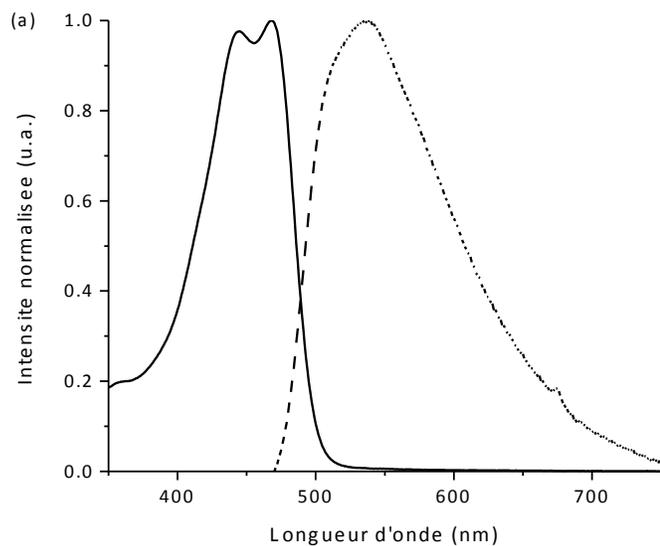


Figure 66 : (-) Spectre d'absorbance du composé **8**, pics d'intensités maximales à $\lambda = 444$ nm, et à $\lambda = 468$ nm. (...) spectres d'émission. (a) excitation à $\lambda = 444$ nm : intersection à $\lambda = 489$ nm, maximum d'émission à 535 nm. (b) excitation à $\lambda = 468$ nm : intersection à $\lambda = 489$ nm, maximum d'émission à 537 nm.

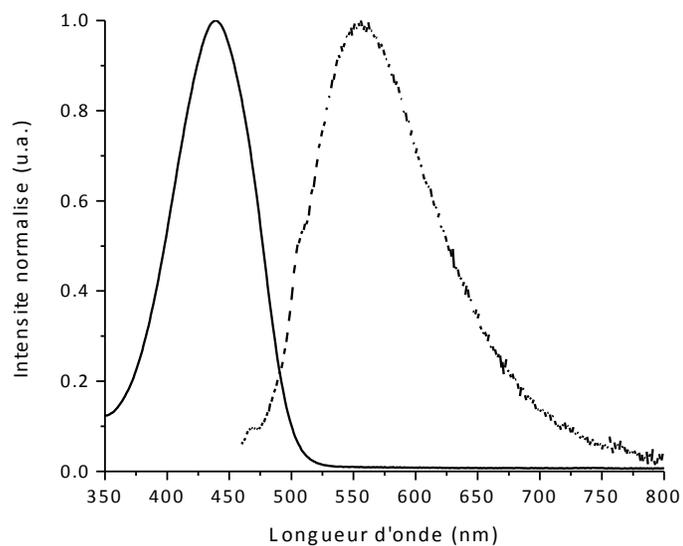


Figure 67 : (-) Spectre d'absorbance du composé **9**, maximum d'intensité à $\lambda = 438$ nm (...) spectre d'émission. Excitation à $\lambda = 438$ nm : intersection à $\lambda = 490$ nm, maximum d'émission à 520 nm.

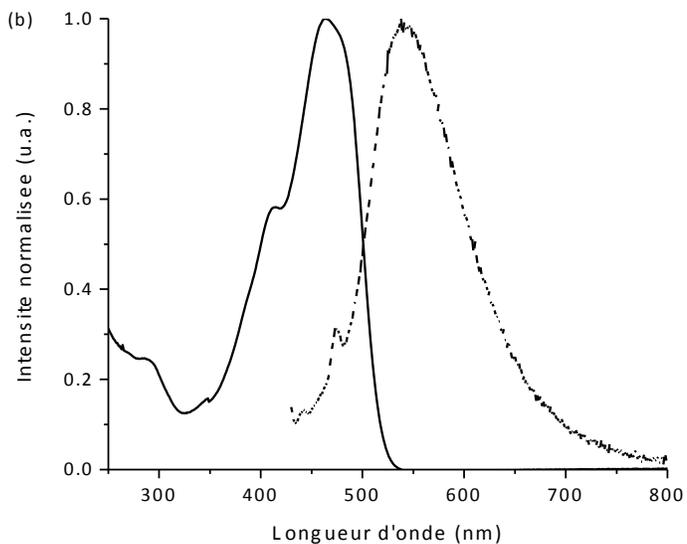
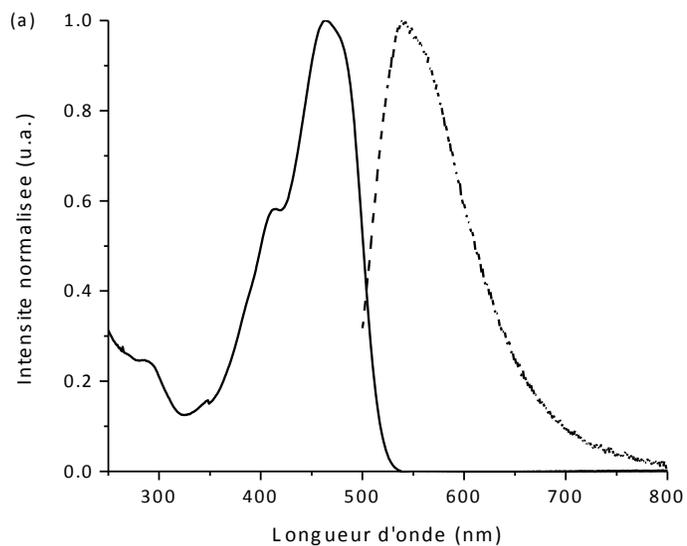


Figure 68 : (-) Spectre d'absorbance du composé **10**, maximum d'intensité à $\lambda = 415$ nm et à $\lambda = 462$ nm (...) spectre d'émission. (a) Excitation à $\lambda = 415$ nm : intersection à $\lambda = 500$ nm, maximum d'émission à 539 nm, (b) excitation à $\lambda = 462$ nm : intersection à $\lambda = 504$ nm, maximum d'émission à 540 nm.

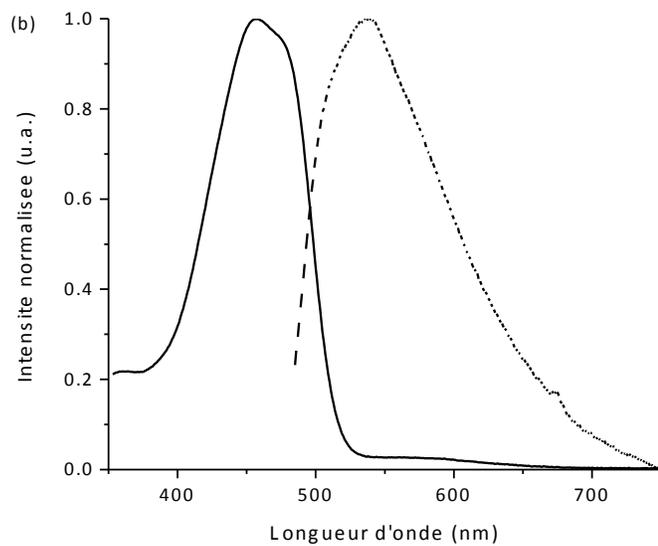
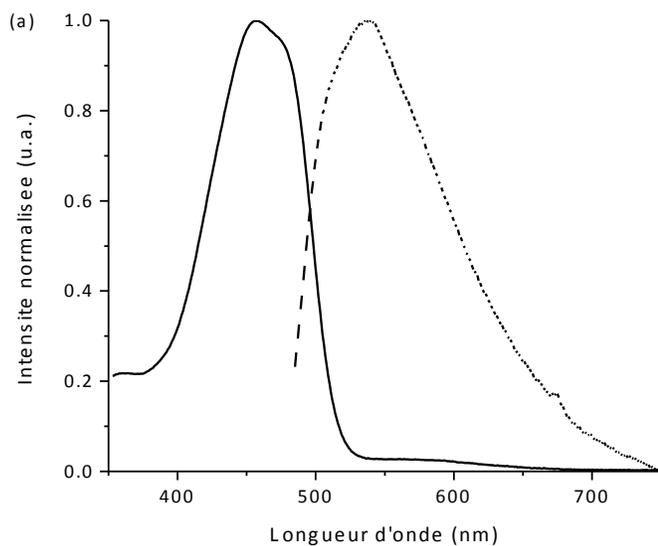


Figure 69 : (-) Spectre d'absorbance du composé **11**, maximum d'intensité à $\lambda = 456$ nm et à $\lambda = 474$ nm (-) spectre d'émission. (a) Excitation à $\lambda = 456$ nm : intersection à $\lambda = 517$ nm, maximum d'émission à 538 nm, (b) excitation à $\lambda = 474$ nm : intersection à $\lambda = 517$ nm, maximum d'émission à 556 nm.

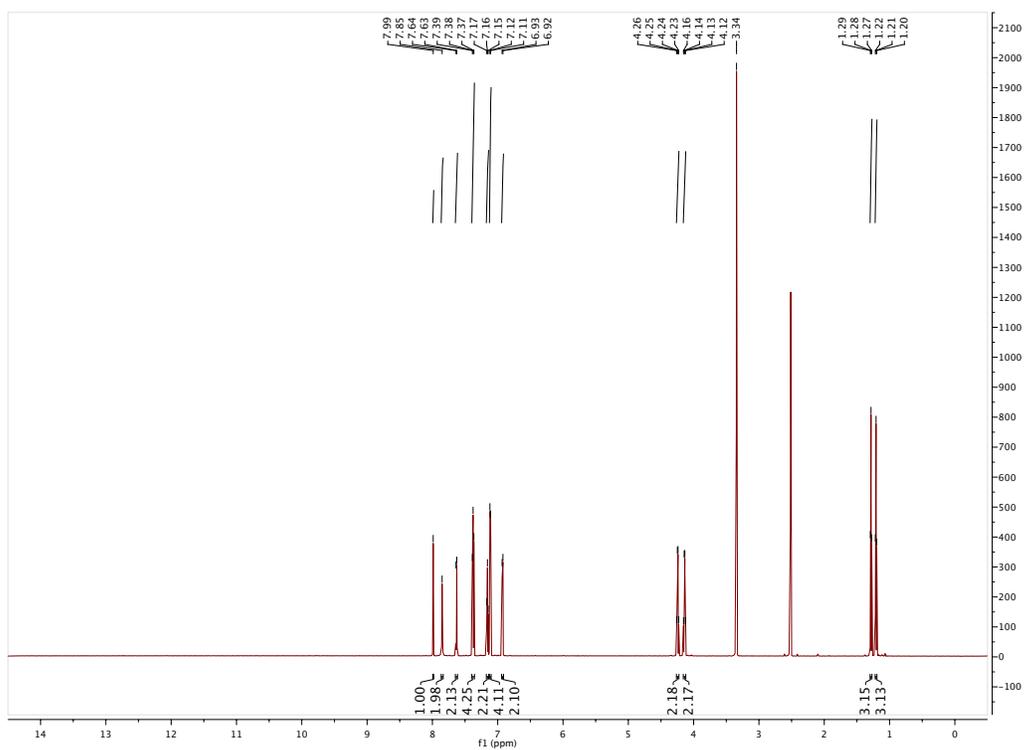


Figure 70 : Spectre RMN ^1H du composé **6** dans le DMSO deutéré.

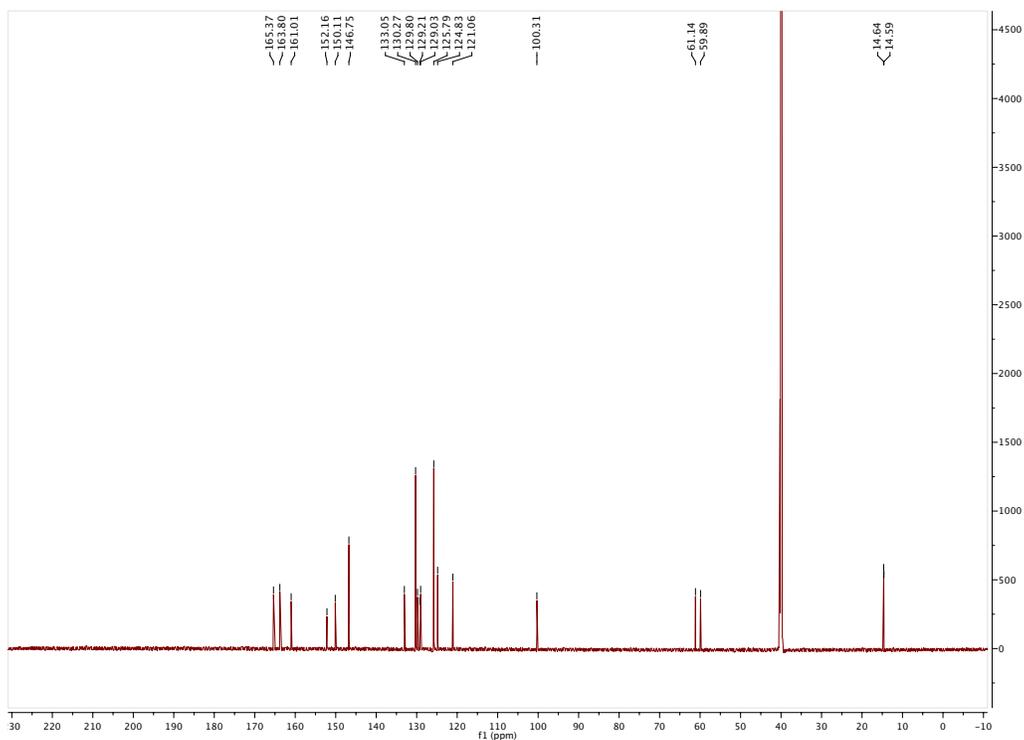


Figure 71 : Spectre RMN ^{13}C du composé **6** dans le DMSO deutéré.

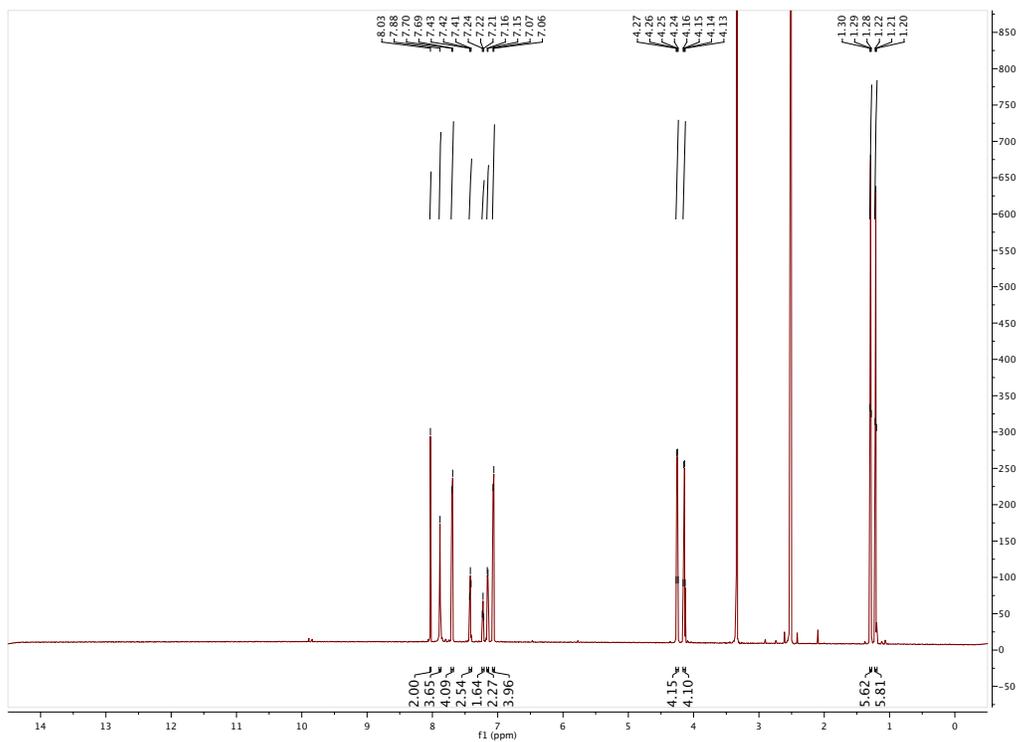


Figure 72 : Spectre RMN ^1H du composé **7** dans le DMSO deutéré.

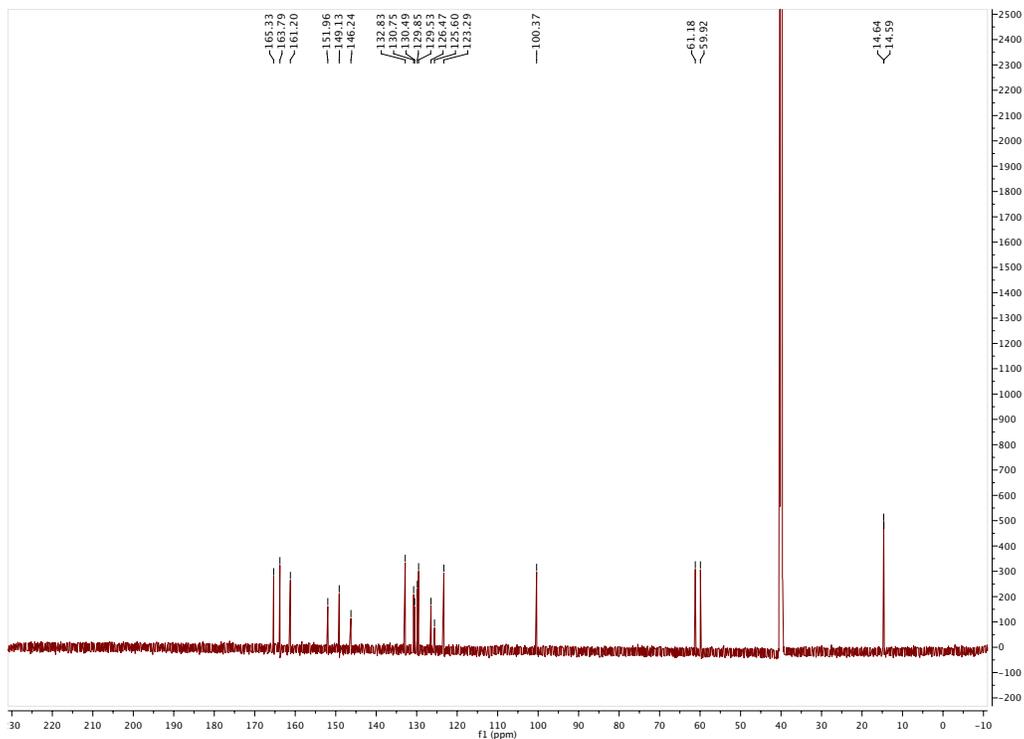


Figure 73 : Spectre RMN ^{13}C du composé **7** dans le DMSO deutéré.

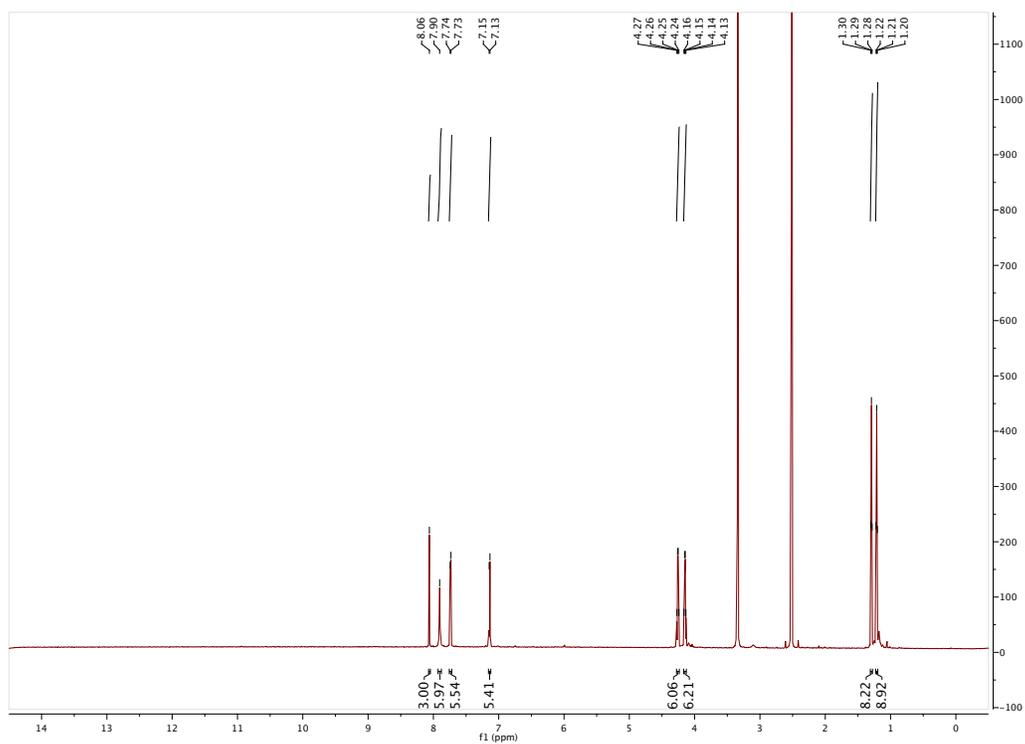


Figure 74 : Spectre RMN ^1H du composé **8** dans le DMSO deutéré.

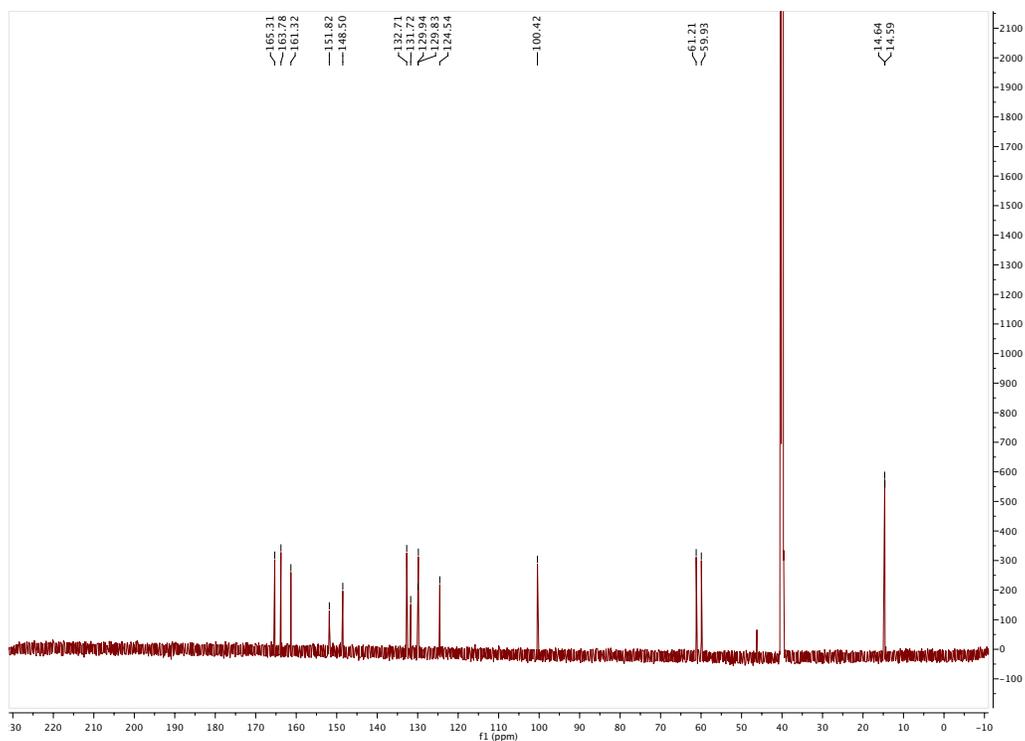


Figure 75 : Spectre RMN ^{13}C du composé **8** dans le DMSO deutéré.

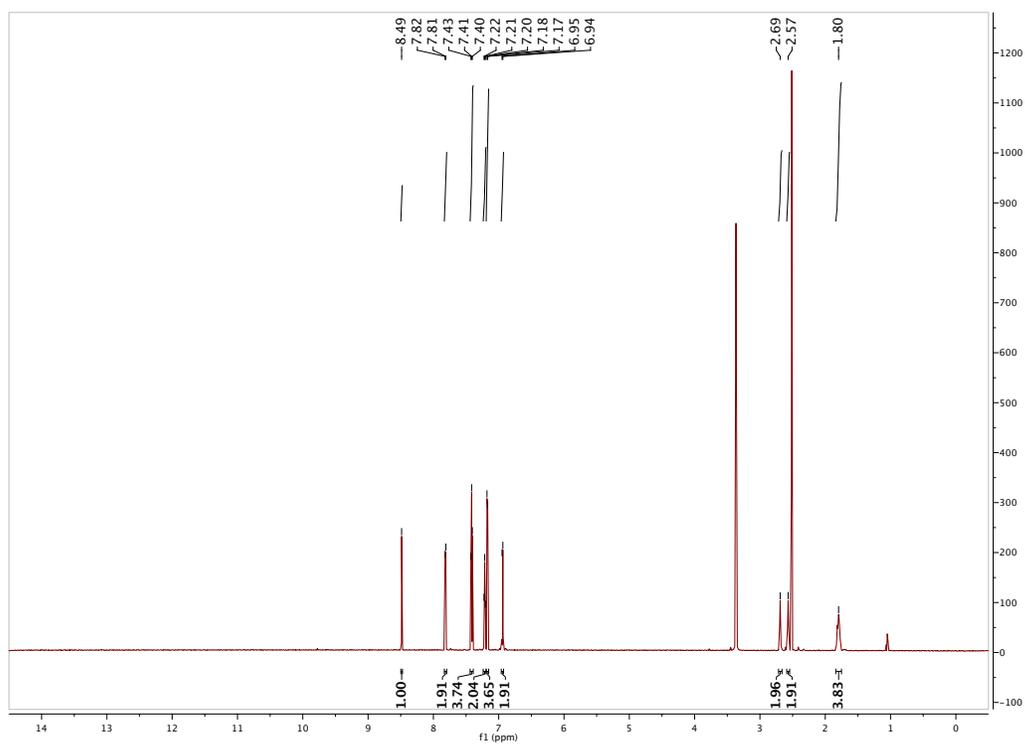


Figure 76 : Spectre RMN ^1H du composé **9** dans le DMSO deutéré.

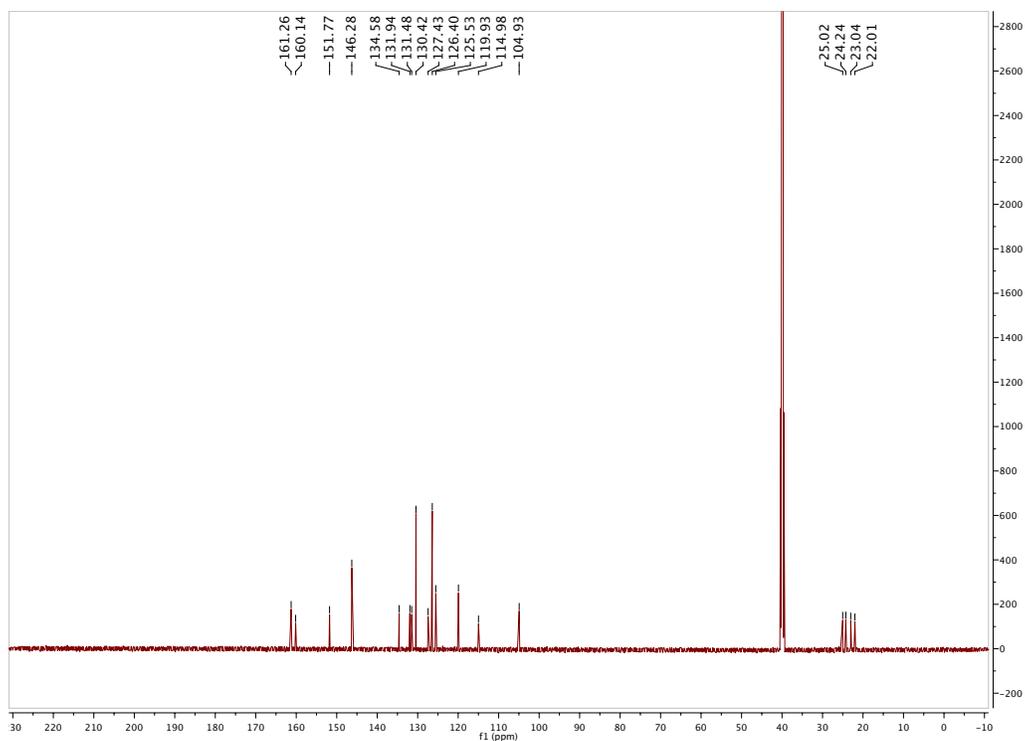


Figure 77 : Spectre RMN ^{13}C du composé **9** dans le DMSO deutéré.

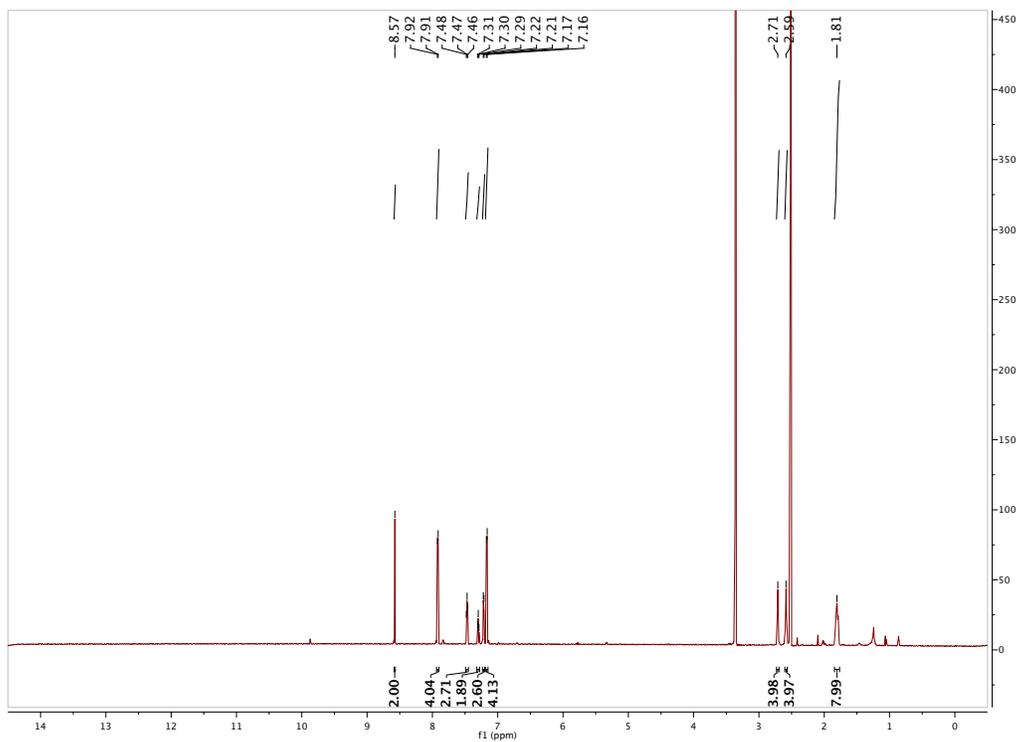


Figure 78 : Spectre RMN ^1H du composé **10** dans le DMSO deutéré.

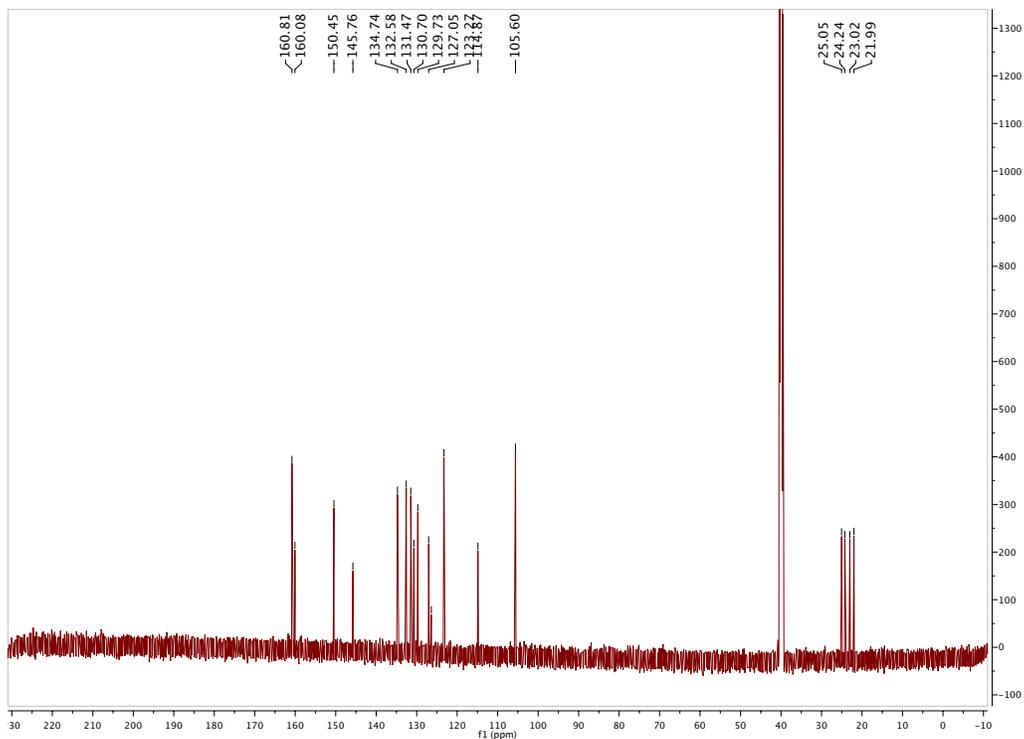


Figure 79 : Spectre RMN ^{13}C du composé **10** dans le DMSO deutéré.

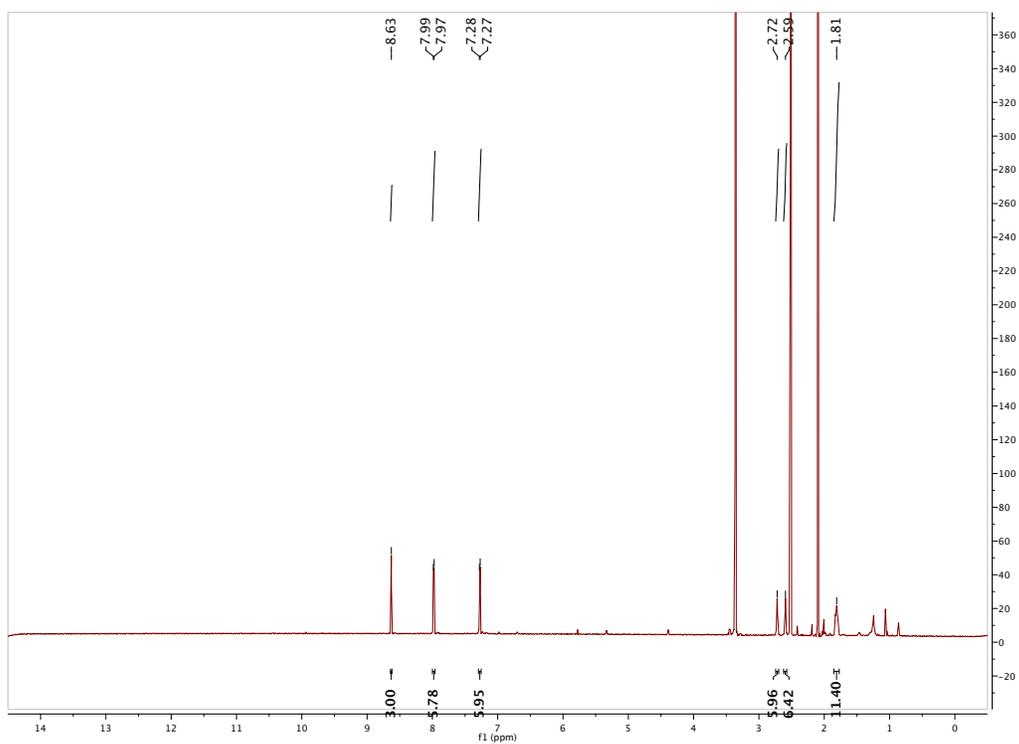


Figure 80 : Spectre RMN ^1H du composé **11** dans le DMSO deutéré.

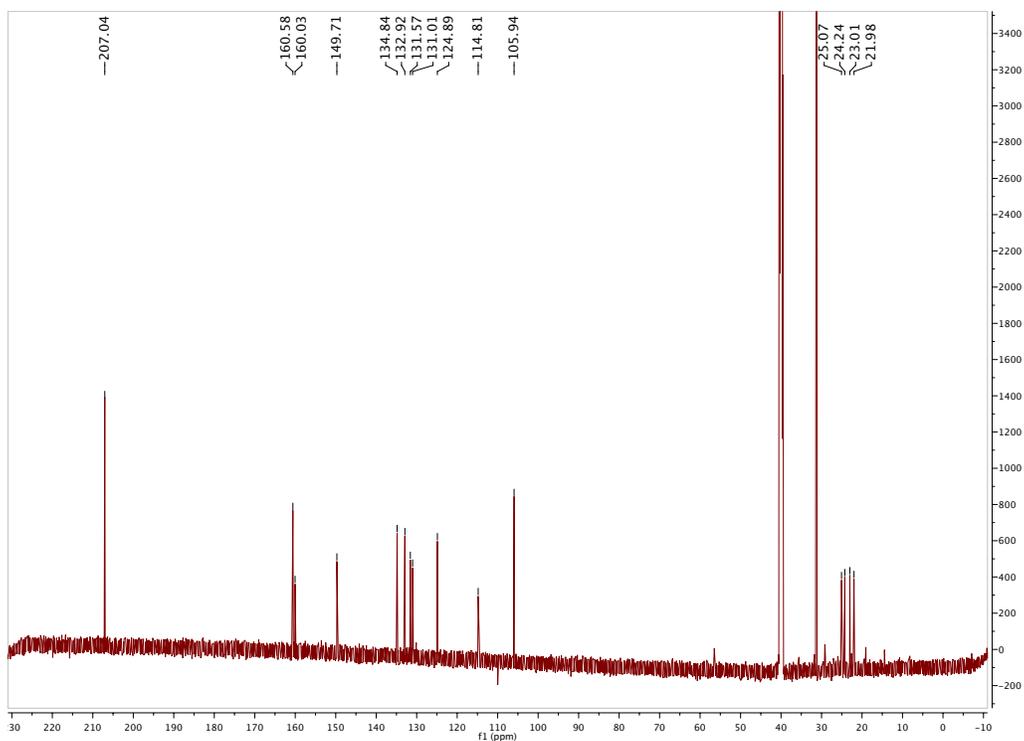


Figure 81 : Spectre RMN ^{13}C du composé **11** dans le DMSO deutéré.