Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt

Spécialité : Chimie Organique

Présentée par **François Calard**

Ingénierie moléculaire d'enchaînements π-conjugués unidimensionnels pour l'électronique moléculaire

Soutenue le **8 décembre 2014** devant le jury composé de

Mme Marie-Hélène DELVILLE	Directrice de Recherche, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Jean-Luc FILLAUT	Directeur de Recherche, Université de Rennes	Rapporteur
M. Jean-Marc CAMPAGNE	Professeur, ENSCM	Examinateur
M. Jean-Marc SOTIROPOULOS	Directeur de Recherche, Université de Pau	Examinateur
M. Thomas HEISER	Professeur, Université de Strasbourg	Examinateur
M. Thibaut JARROSSON	Maître de Conférences, ENSCM	Examinateur
Mme Françoise SEREIN-SPIRAU	Professeur, ENSCM	Directrice de Thèse

ENSCM CHIMIE Montpellier

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Architectures Moléculaires et des Matériaux Nanostructurés (AM2N) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Je remercie Monsieur Joël Moreau ainsi que Monsieur Jean-Marc Campagne, son successeur à la direction du laboratoire AM2N et Président du Jury, pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche.

Mes sincères remerciements à :

- Madame Françoise Serein-Spirau, Directrice de thèse, pour avoir encadré mes travaux et m'avoir témoigné sa confiance pendant ces trois années. « Merci pour votre soutien et vos conseils en me faisant partager votre passion pour la chimie.»

- Thibaut Jarrosson qui a co-dirigé cette thèse. « Merci pour ta grande disponibilité, tes encouragements et tes conseils avisés ; surtout à la paillasse ! Ce fut un réel plaisir de travailler à tes côtés pendant ces trois années. »

- Jean-Pierre Lère-Porte. « Un grand Merci pour ta bonne humeur, ton implication dans cette thèse et ton soutien sans faille au moment de la rédaction. »

- Marie-Agnès Lacour et Claude Niebel, les deux post-docs qui m'ont accompagné durant ces trois années. « Merci à tous les deux pour vos conseils, encouragements et vos réponses à toutes mes questions. Particulièrement Marie-Agnès, pour m'avoir lancé dans cette thèse en me montrant les secrets de fabrication du TBT, et toi Claude, pour m'avoir accompagné et aidé dans certaines des synthèses. »

Je remercie également :

- Madame Marie-Hélène Delville, directrice de recherche à l'université de Bordeaux, et Monsieur Jean-Luc Fillaut, directeur de recherche à l'Université Rennes pour avoir accepter de juger ce travail et d'être rapporteurs de cette thèse.

- Jean-Marc Sotiropoulos, directeur de de recherche à l'université de Pau, et le Professeur Thomas Heiser, de l'Université de Strasbourg, pour leur implication et contribution dans ce projet et avoir accepté de faire partie de ce jury.

- tous les partenaires qui ont contribué à cette thèse : Laurent Simon, Jean-Pierre Malval et Marion Craney de l'institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse ; Klaus Leifer et Andreas Orthaber de l'université d'Uppsala.

Et enfin

« Merci à tous les membres du laboratoire pour votre bonne humeur et votre sympathie : Camille, Alexandra, Christophe, Simon, Achraf, Pascale, Lionel, Yvette, Doria, Gilles, Thomas, Camille, Mélanie, Jean-Simon, Sami, Pierre, Olivier, Carole, Cathy, Michel. »

« Merci Pierre et Alexandre d'être venus de loin pour assister à ma soutenance. »

« Un grand merci à vous : mes parents, ma sœur Hélène, Antoine, mes deux magnifiques neveux Simon et Eliott, et toute ma famille pour votre présence et votre soutien de chaque instant tout au long de mes études. »

« Enfin merci à toi, Charlotte, pour tes encouragements et pour ton soutien sans faille. »

SOMMAIRE

Liste des abréviations et des réactifs usuels iii

Introduction générale 1

Chapitre 1 : L'électronique moléculaire : ses fondements et ses outils 7

A. Au delà de l'électronique moléculaire : les jonctions moléculaires. Une plateforme d'étude de propriétés physiques à l'échelle nanométrique. 9

B. L'électronique moléculaire 16

C. Les molécules π-conjuguées utilisées en électronique moléculaires 29

D. Les fils moléculaires de type nTBT synthétisés au laboratoire. Intérêt du motif TBT 33

E. Outils de synthèse : couplage organométallique 35

Chapitre 2 : Elaboration contrôlée d'une famille de fils moléculaires π-conjugués : synthèse et propriétés. 43

A. Elaboration de la brique moléculaire TBT 49

B. Fonctionnalisation du motif TBT 52

C. Choix de la chaîne 56

D. Allongement des fils moléculaires 58

E. Caractérisations physico-chimiques 69

F. Conclusion 86

Chapitre 3 : Ancrage d'une famille de fils moléculaires π-conjugués sur des surfaces métalliques 89

A. Problématique de l'ancrage sur des électrodes métalliques 95

B. Fonctionnalisation des fils moléculaires nTBT 101

C. Caractérisations physico-chimiques 111

D. Déprotection des motifs d'ancrage 120

E. Conclusion 125

Chapitre 4 : Mise au point d'outils moléculaires pour déterminer les propriétés de transport électronique au sein de fils organiques π-conjugués 129

A. Elaboration d'un photocommutateur organique insérable au sein d'un fil moléculaire π-conjugué nTBT 135

B. Elaboration de nanoparticules d'or (NPAus) comme outil d'évaluation des propriétés de transport électronique au sein de segments π-conjugués 163

C. Conclusion 175

Chapitre 5 : Optimisation des propriétés de transport : construction d'enchaînements moléculaires à faible écart HOMO-LUMO..... 177

A. Intérêt des séquences conjugués π-conjugués à faible écart HOMO-LUMO. 181

B. Oligomères "low band gap" incorporant le motif thiéno[3,4-b]pyrazine. 185

C. Oligomères "low band gap" incorporant le motif benzothiadiazole 198

D. Conclusion 205

Conclusion générale..... 207

Partie expérimentale..... 213

AVANT-PROPOS 215

Chapitre 2 : Elaboration contrôlée d'une famille de fils moléculaires π-conjugués : synthèse et propriétes 218

Chapitre 3 : Ancrage d'une famille de fils moléculaires π-conjugués sur des surfaces métalliques 242

Chapitre 4 : Mise au point d'outils moléculaires pour déterminer les propriétés de transport électronique au sein de fils organiques π-conjugués..... 269

Chapitre 5 : Optimisation des propriétés de transport : construction d'enchaînements moléculaires à faible écart HOMO-LUMO 281

Références bibliographiques..... 293

Liste des abréviations et formules des réactifs usuels

AcOEt : Acétate d'éthyle

AcOH : Acide acétique

AFM : Microscopie à Force Atomique

Bu_3SnCl : Chlorure de tributylétain

C_6D_6 : Benzène deutéré d6

$CDCl_3$: Chloroforme deutéré

CH_2Cl_2 : Dichlorométhane

$CHCl_3$: Chloroforme

CsF : Fluorure de césium

CuI : Iodure de cuivre

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DIAD : Diisopropyl azodicarboxylate

DLS : Dynamic Light Scattering

DMAP : 4-Diméthylaminopyridine

ECS : Electrode au Calomel Saturé

Et_3N : Triéthylamine

EtOH : Ethanol

Gap : Ecart HOMO-LUMO

GM : Goeppert-Mayer

HCl : Acide chlorhydrique

HOPG : High Ordered Pyrolitic Graphite

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

IR : Infrarouge

KIO_3 : Iodate de potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

$MgSO_4$ Sulfate de magnésium

Na_2CO_3 : Carbonate de sodium

$Na_2S_2O_3$: Thiosulfate de sodium

Na_2SO_4 : Sulfate de sodium

$NaHCO_3$: hydrogénocarbonate de sodium

NBS : N-bromosuccinimide

NH_4Cl Chlorure d'ammonium

NIS : N-iodosuccinimide

NPAu : Nanoparticules d'or

OM : Orbitales Moléculaires

$Pd^{II}Cl_2(PPh_3)_2$: Bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride

$Pd^{II}(PPh_3)_4$: Palladium tétrakis

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEM : Scanning Electron Microscopy

STM : Scanning Tunneling Microscopy

TBT: bisthiénylène1,4-dialcoxyphénylène

TBAF : Fluorure de tétrabutyl ammonium

TDDFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

TEM : Transmission Electron Microscopy

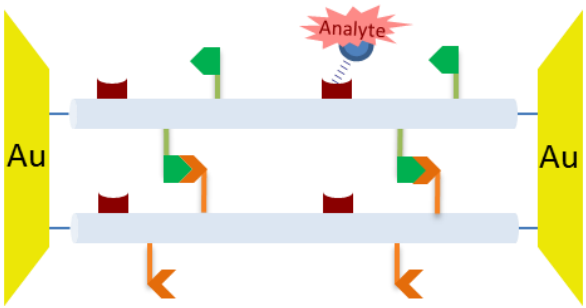
THF : Tétrahydrofurane

TMS : tétraméthylsilane

UV : Ultraviolet

Introduction générale

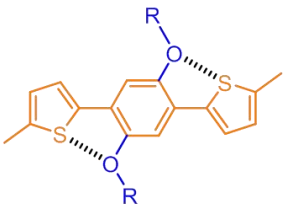
Ce travail s'inscrit dans un projet pluridisciplinaire d'électronique « mono-moléculaire » dont l'objectif était de réaliser des transistors moléculaires mettant en œuvre des fils moléculaires isolés pouvant être utilisés pour la détection d'analytes. Un schéma idéalisé de ce type de dispositif est représenté ci-dessous. Un réseau de fils moléculaires associés par liaison hydrogène est inséré dans le canal d'un transistor dont la réponse peut permettre la détection d'analytes avec une sensibilité extrême.

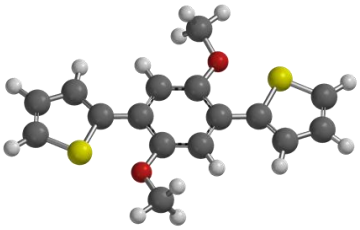


Comme nous le verrons dans le chapitre 1, l'électronique moléculaire est un domaine de recherche nouveau, encore « en enfance », qui connaît actuellement un fort développement tant sur le plan des objets moléculaires que sur celui des outils d'étude et des dispositifs. On peut en attendre des retombées intéressantes pour la connaissance de systèmes quantiques ou la mise au point de nouveaux dispositifs.

Ce domaine est marqué par de nombreux défis technologiques et des interrogations fondamentales : comment fabriquer une jonction de taille moléculaire ? comment la connecter au monde macroscopique ? comment y insérer une molécule ? comment « programmer » cette molécule ? quels sont les modes de conduction ? de quoi dépend la conduction moléculaire ? quels sont les effets quantiques ? peut-on développer une nouvelle électronique en rupture avec l'électronique du Silicium ? Ces défis scientifiques et technologiques nécessitent la collaboration de technologues, de physiciens et de chimistes de toutes spécialités.

Le travail que nous présentons ici est celui de chimistes organiciens. Au laboratoire, ce travail est le premier qui soit consacré au développement d'objets et d'outils pour l'électronique « mono-moléculaire ». Il a pour but de développer les outils de base pour réaliser les premières étapes d'élaboration du transistor moléculaire évoqué plus haut.

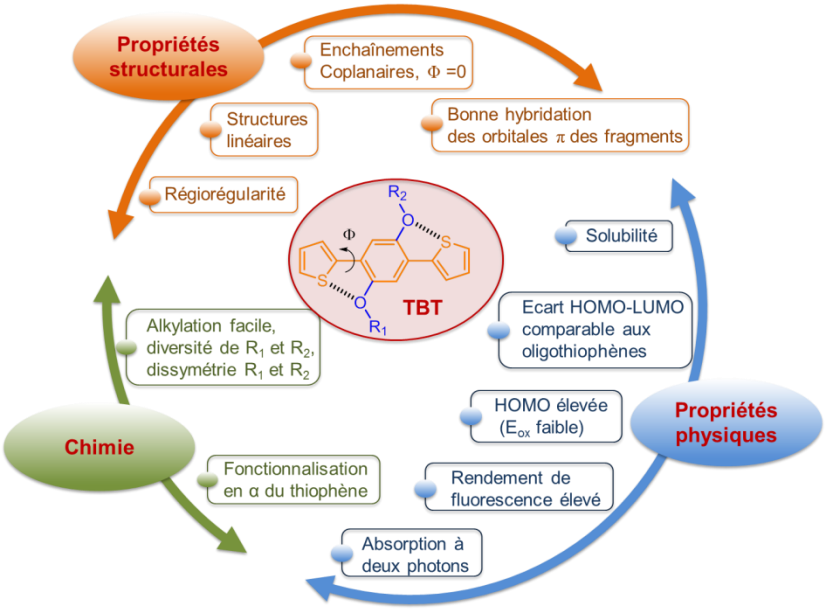




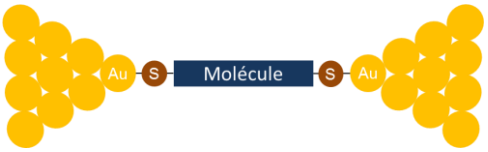
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de fils moléculaires de taille comprise entre 1,2 et 11,6 nm afin de déceler le passage d'un mécanisme de transport par effet tunnel à un mécanisme par saut (hopping). Ces fils sont élaborés à partir d'un motif représenté ci-dessus.

Ce motif **TBT**, enchaînant des motifs thienylène (T) et dialcoxyphénylène (B), est fortement conjugué et possède un certain nombre d'avantages, présentés ci-dessous, que nous détaillerons plus loin.

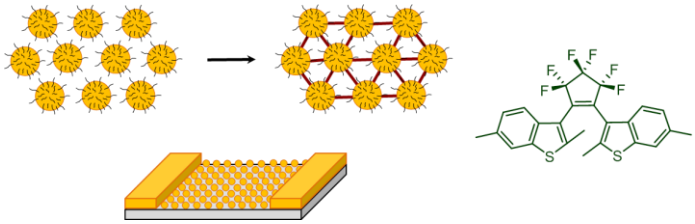
Nous décrirons au chapitre 2 la synthèse de ces molécules unidimensionnelles et nous nous intéresserons également à leurs propriétés photophysiques afin de déterminer leur longueur effective de conjugaison.



Pour pouvoir être utilisés, ces oligomères doivent comporter des fonctions d'ancrage permettant leur insertion dans des jonctions. Nous proposerons au chapitre 3 un nouveau motif d'ancrage permettant le greffage de ces séquences 1D sur de l'or.



Comme nous le montrerons au chapitre 1, l'utilisation de nanoparticules et de nanobâtonnets d'or fait actuellement l'objet de nombreuses études en électronique monomoléculaire. En effet, des réseaux de nanoparticules interconnectées par des molécules π-conjuguées peuvent être insérés dans des jonctions de grande taille (100 nm) plus facilement réalisables par les techniques de lithographie usuelles.



Nous présenterons une nouvelle méthode d'obtention de nanoparticules d'or. D'autre part, ce type de dispositif revêt un intérêt particulier lorsque la molécule π-conjuguée peut être adressée par la lumière. Nous rapporterons la synthèse d'une molécule photocommutable pouvant être insérée entre deux nanoparticules. Elle comporte le motif diaryléthène indiqué ci-dessus. L'ensemble de ces résultats sera exposé au chapitre 4.

On sait que la conductivité moléculaire dépend de l'écart énergétique des orbitales LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée) et HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée). Le dernier chapitre de cette thèse (Chapitre 5) sera consacré à la synthèse de ces oligomères incorporant les motifs accepteurs d'électrons thiéno[3,4-b]pyrazines et benzothiadiazole. Leur association avec des motifs donneurs TBT est susceptible de donner des molécules dont l'écart HOMO et LUMO est plus faible que ceux des fils moléculaires abordés au chapitre 2.

Chapitre 1 :
L’électronique moléculaire : ses fondements et ses outils

A. Au delà de l'électronique moléculaire : les jonctions moléculaires. Une plateforme d'étude de propriétés physiques à l'échelle nanométrique. 9

1. La thermoélectricité 9

2. Les propriétés optoélectroniques et la spectroscopie. 10

3. La spintronique moléculaire..... 14

4. La nanomécanique 15

B. L'électronique moléculaire 16

1. Définition 16

2. Un peu d'histoire. La proposition d'Aviram et Ratner 17

3. Le développement de l'électronique moléculaire 19

4. Les raisons d'un succès. Les motivations des scientifiques et technologues..... 19

5. Les domaines d'études 24

6. La boîte à outils du physicien pour l'étude expérimentale des propriétés de transport. 24

a. Les électrodes métalliques 25

b. Les électrodes de carbone 28

C. Les molécules π-conjuguées utilisées en électronique moléculaire..... 29

D. Les fils moléculaires de type nTBT synthétisés au laboratoire. Intérêt du motif TBT. 33

E. Outils de synthèse : couplage organométallique..... 35

1. Couplage oxydant 35

2. Couplage de Stille 36

a. Présentation..... 36

b. Mécanisme 37

c. Aspects pratiques et évolution. 40

3. Couplage de Yamamoto..... 41

4. Purification..... 42

A. Au delà de l'électronique moléculaire : les jonctions moléculaires. Une plateforme d'étude de propriétés physiques à l'échelle nanométrique.

Des travaux d'A. Aviram et de M. Ratner publiés en 1974[1] dans lesquels ces auteurs proposaient de réaliser une diode en utilisant une molécule connectée entre deux électrodes a donné naissance, comme nous le verrons plus loin, à un nouveau champ disciplinaire : l'électronique moléculaire. Toutefois comme l'ont indiqué très récemment S. Aradhya et L. Vekataramn,[2] l'intérêt d'une jonction moléculaire c'est à dire d'une molécule insérée dans un contact métallique ne se limite pas aux propriétés de transport électronique. Les jonctions moléculaires, à l'échelle nanométrique, constituent pour le physicien, un champ d'investigation très riche de propriétés très diverses telles que des propriétés thermoélectriques, mécaniques, magnétiques, optiques et optoélectroniques. Ces différentes propriétés sont représentées dans la figure suivante (Figure 1).

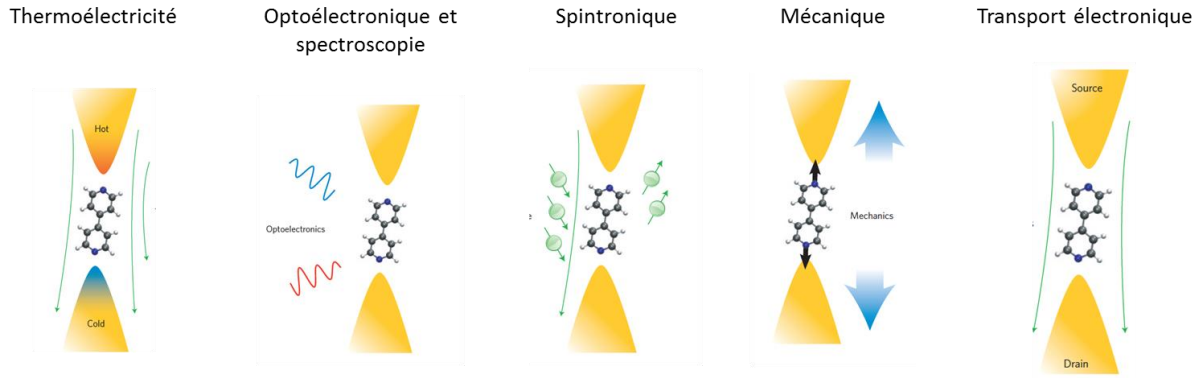


Figure 1 : Propriétés physiques de jonctions moléculaires[2]

1. La thermoélectricité

A l'échelle macroscopique, le caractère thermoélectrique d'un matériau est sa capacité à transformer un gradient de température (flux thermique) en courant électrique (flux électrique) et réciproquement. Il est à la base d'applications telles que la thermométrie, la réfrigération (module Peltier) ou la production d'électricité (thermopiles).

Les jonctions moléculaires peuvent avoir un caractère thermoélectrique qui est caractérisé par le coefficient Seebeck S. Si l'on soumet deux contacts métalliques à une différence de température ΔT, on peut alors mesurer aux bornes de la jonction une différence de potentiel ΔV plus ou moins importante. L'effet thermoélectrique est caractérisé par le coefficient Seebeck S défini par $S = -(\Delta V/\Delta T)_{T=0}$. Le signe de S renseigne sur la nature des porteurs de charge dans la jonction :

des valeurs positives sont attribuées à des transports de trous faisant intervenir les orbitales moléculaires HOMO, des valeurs négatives indiquent une conduction d'électrons par les orbitales moléculaires LUMO.

C'est en 1999 qu'ont été rapportées les premières mesures sur des jonctions nanométriques constituées d'atomes d'or.[3] Il a fallu attendre 2007 pour que soit proposé un dispositif expérimental de détermination du coefficient Seebeck pour des jonctions moléculaires.[4] Depuis, une variété de jonctions moléculaires a été étudiée et a montrée des valeurs de S révélant des conductions par trous ou électrons. Par exemple les coefficients Seebeck d'oligophénylènes ont été déterminés (Figure 2A). On peut voir que le coefficient Seebeck augmente avec la taille de l'oligomère. Par ailleurs, le signe du coefficient Seebeck mesuré par une variété de molécules (Figure 2B) portant des groupes d'ancrage différents révèle une conduction par l'orbitale HOMO (par trous) pour les groupes d'ancrage thiols et amines et par l'orbitale LUMO (électrons) lorsque des pyridines sont utilisées comme groupe d'accroche.[4]

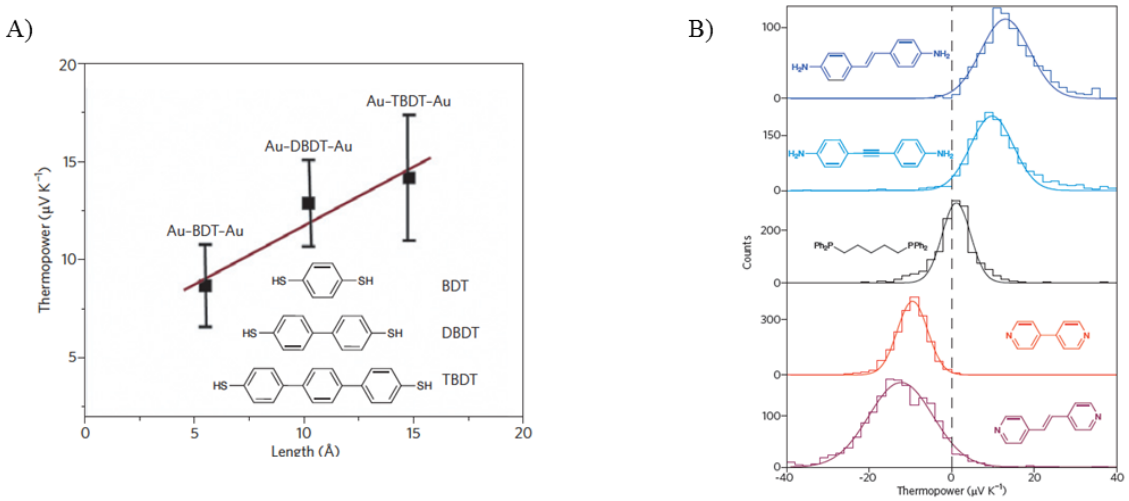


Figure 2 : A) Coefficient Seebeck (μV.K^{-1}) de jonctions moléculaires réalisées à l'aide d'oligophénylènes.[4] B) Valeurs statistiques de coefficients Seebeck de diverses molécules.[5]

2. Les propriétés optoélectroniques et la spectroscopie.

On s'intéresse en optoélectronique à l'interaction de la lumière avec les propriétés électroniques de la jonction. Le pouvoir de résolution optique de la lumière qui est de quelques microns constitue une difficulté pour l'étude de l'interaction de la lumière avec des objets nanométriques. Parmi les différentes études que l'on peut réaliser, on s'intéressera tout particulièrement à la spectrométrie Raman qui est une des rares méthodes permettant de vérifier la présence d'une molécule dans la jonction.

La spectrométrie Raman permet de mesurer les fréquences de vibration d'une molécule. Elle est complémentaire de la spectrométrie d'absorption IR couramment utilisée dans un laboratoire de synthèse organique. Contrairement à cette dernière spectroscopie qui utilise une radiation du domaine IR, on utilise ici une radiation monochromatique (fréquence ν_0) du domaine du visible émise par un laser. Pour une molécule possédant un mode de vibration de fréquence ν_1, l'analyse du faisceau diffusé par la molécule fait apparaître des radiations de fréquences ν_0 (effet Rayleigh), $\nu_0+\nu_1$ et $\nu_0-\nu_1$ (effet Raman). Ces raies de diffusion appelées Stokes ($\nu_0-\nu_1$) et anti-Stokes ($\nu_0+\nu_1$) sont de très faibles intensités et nécessitent, pour être enregistrées, l'utilisation de la radiation monochromatique de forte puissance émise par un laser. L'effet Raman peut être exalté lorsque la molécule est en interaction avec des nanoparticules métalliques (technique appelée Raman SERS, acronyme de « Surface Exalted Raman Spectroscopy »). Les plasmons de surface, qui sont des oscillations collectives des électrons métalliques couplées au champ électrique incident, créent une exaltation du champ électrique et une augmentation des raies Raman. Il est alors possible d'enregistrer le spectre Raman de quelques molécules déposées sur un réseau de nanoparticules métalliques. Ce phénomène se produit également pour la jonction moléculaire grâce aux électrons des électrodes métalliques. A titre d'exemple, a été reproduit sur la figure 3 le spectre Raman d'une molécule de bipyridine pour différentes valeurs de la différence de potentiel appliquée aux électrodes.[6] Il est à noter qu'en spectrométrie Raman, le rapport des intensités des raies Stockes et anti-Stockes permet de déterminer la température de la molécule. Les valeurs obtenues (quelques 100 K) sont à l'heure actuelle débattues. Outre la caractérisation de molécules dans la jonction, on peut espérer avoir des renseignements sur les effets des vibrations moléculaires et sur le transport électronique.[7]

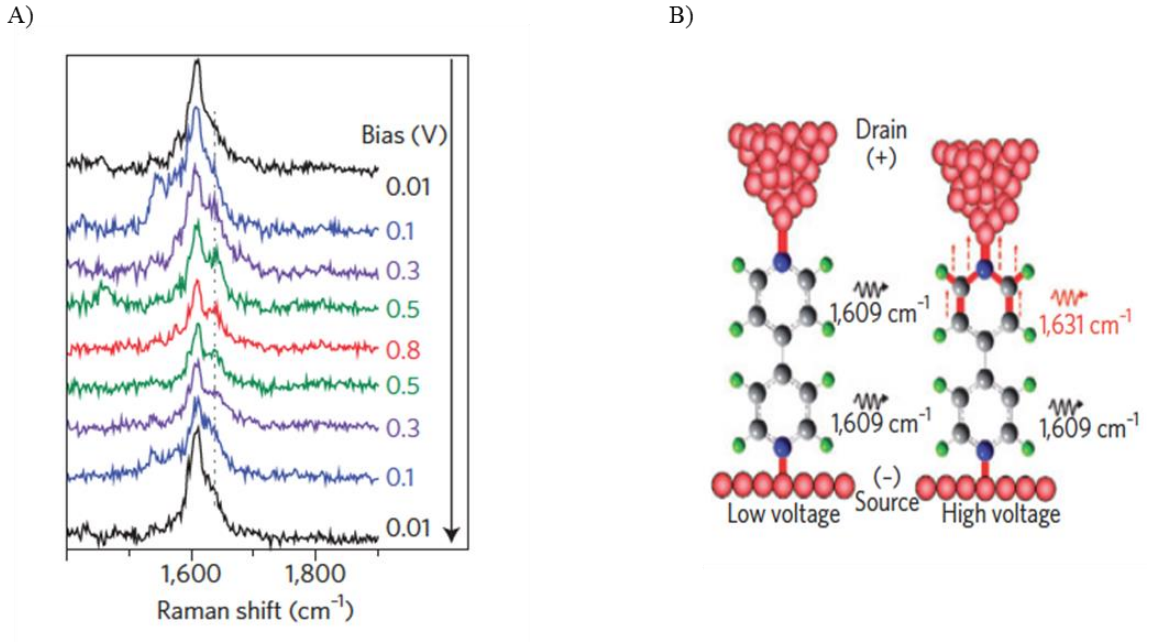


Figure 3 : A) Spectre Raman d'une molécule de bipyridine insérée dans un jonction soumise à une différence de potentiel variant de 0 V à 0.8 V. B) Exaltation du mode de vibration 1631 cm^{-1}.[6]

Une autre utilisation des plasmons de surface a été proposée par Banerjee *et al.*[8] Il montre que la conductivité d'un réseau de nanoparticules d'or, déposées sur une surface isolante et interconnectées par une molécule conjuguée, peut être exaltée par la lumière. Il attribue ce phénomène de photoconductivité à l'interaction des plasmons de surface du réseau de nanoparticules avec les molécules conjuguées.

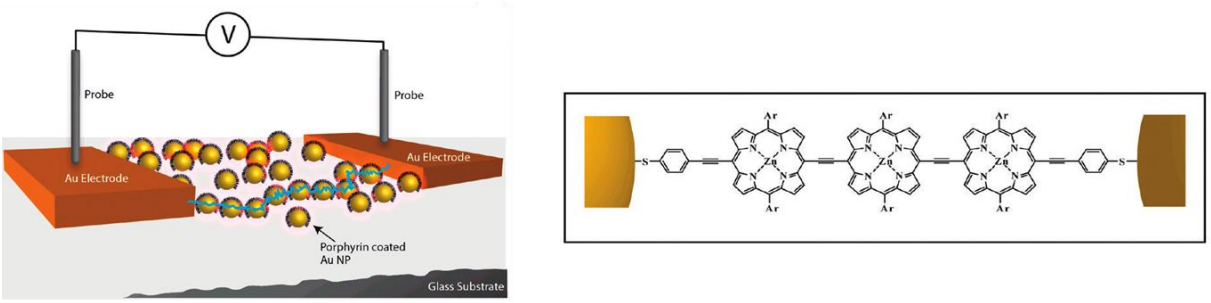


Figure 4 : Dispositif photoconducteur constitué d'un réseau de nanoparticules interconnectées par une molécule conjuguée.[8]

Les jonctions moléculaires peuvent présenter également des propriétés d'électroluminescence : elles émettent de la lumière lorsqu'elles sont traversées par un courant électrique. Compte tenu des difficultés techniques, la mise en évidence de ces phénomènes d'électroluminescence moléculaire reste à l'heure confidentielle. Il est en effet nécessaire de travailler sous ultra-vide en microscopie par effet tunnel (STM), à basse température, en utilisant une couche isolante qu'il convient d'optimiser pour éviter le « quenching » de la luminescence par le métal. On a reproduit sur la figure 5, à titre d'exemple, le montage expérimental ainsi que le spectre d'électroluminescence d'une molécule de porphyrine de magnésium dans une jonction moléculaire.[9]

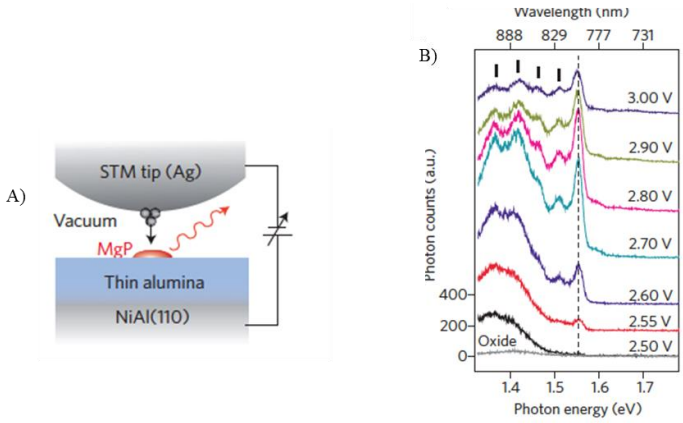


Figure 5 : Electroluminescence d'une molécule de porphyrine de magnésium dans une jonction moléculaire A) Montage expérimental, B) Spectres enregistrés à différentes tensions.[9]

Lorsque la molécule insérée dans la jonction est photochrome, on peut espérer moduler la conduction électronique dans la jonction par un faisceau lumineux. On connaît des molécules photochromes pouvant basculer entre deux formes lorsqu'elles absorbent un rayonnement UV-Visible. C'est le cas de l'azobenzène qui peut basculer d'une configuration E à une configuration Z. Les dérivés du diaryléthène peuvent basculer d'une forme non conductrice à une forme conductrice.[10] Toutefois il n'existe que peu de molécules pouvant basculer d'un état conducteur à un état non conducteur lorsqu'elles sont insérées dans une jonction métallique qui peut dégrader et inhiber la propriété de commutation.

Van der Molen a été l'un des premiers à utiliser un diaryléthène dans un réseau de nanoparticules.[11] Plus récemment, F. Meng[12] a inséré une molécule de ce type dans un nanogap. D'après des calculs théoriques, la présence d'atomes de ruthénium dans cette molécule organométallique permet le couplage de cette molécule avec les électrodes métalliques. Lara-Avila a reporté l'utilisation de la molécule de dihydroazulène (DHA) qui peut basculer vers la structure du vinylheptafulvene (VHF).[13]

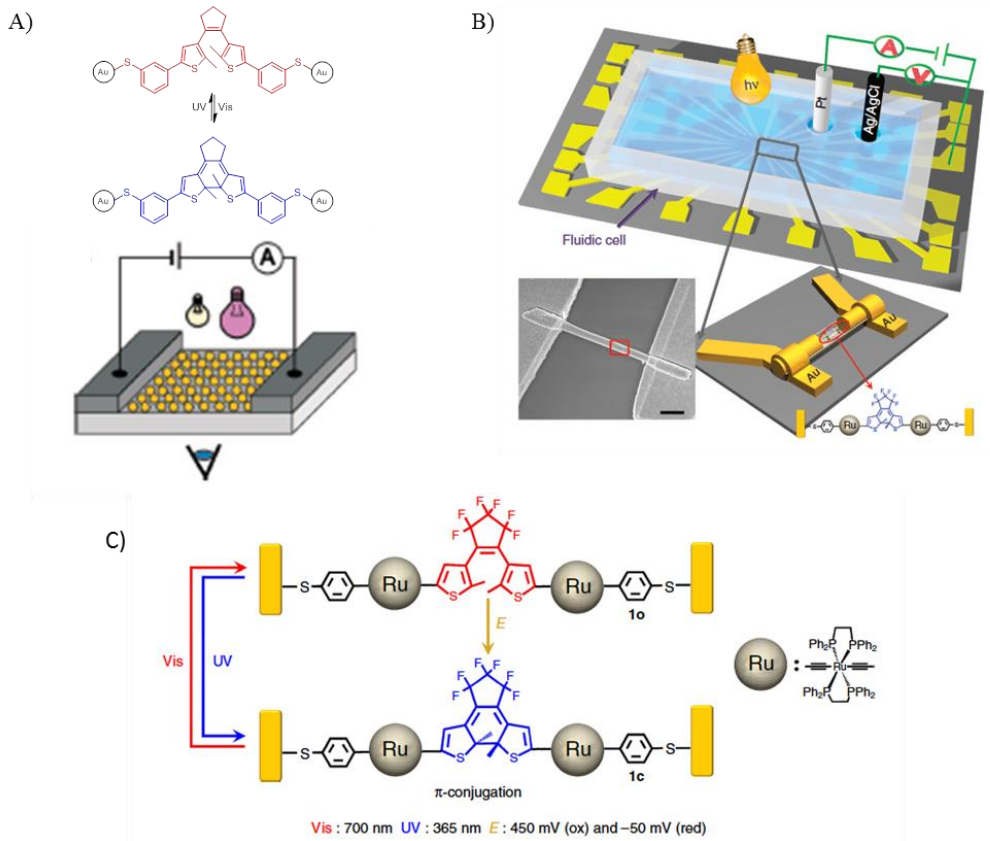


Figure 6 : Insertion de molécules photochromes de type diaryéthène dans une jonction. A) utilisation d'un réseau de nanoparticules d'or[11] B) Insertion d'un molécule organométallique diaryléthène dans une jonction C) Conversion photochimique de la molécule organométallique de type aryléthène entre une forme ouverte (non conductrice) (haut) et une forme fermée conductrice (bas).[12]

3. La spintronique moléculaire

Par opposition à l'électronique moléculaire qui s'intéresse à la charge de l'électron et à son déplacement, la spintronique, contraction de spin et d'électronique, exploite son spin. Les magnétorésistances géantes proposées par le Prix Nobel Albert FERT sont des dispositifs macroscopiques où le passage d'électrons à travers un matériau non magnétique inorganique dépend de son spin. La résistance d'un matériau peut passer sous l'effet d'un champ magnétique d'une valeur très faible à une valeur très élevée (d'où le nom de magnétorésistance géante). Ces dispositifs ont assuré le succès de la spintronique en raison de leurs utilisations dans les têtes de lecture de disques durs.

Par rapport aux matériaux inorganiques largement utilisés en spintronique, les matériaux organiques présentent l'avantage de posséder des longueurs de cohérence du spin de l'électron plus élevées en raison des faibles couplages spin-orbites. La longueur de cohérence du spin de l'électron est la longueur pendant laquelle le spin conserve sa polarisation. Par rapport à l'électronique moléculaire, la spintronique moléculaire où la molécule est insérée dans une jonction, peut être considérée « en enfance » et les résultats obtenus seraient, d'après S. Sanvito, peu reproductibles.[14] De nombreuses études théoriques ont été consacrées aux transports d'électrons polarisés en spin, dans des molécules isolées.[15] Certaines de ces études ont prédit des magnétorésistances dans des molécules insérées dans une jonction de deux matériaux ferromagnétiques. Des études expérimentales ont confirmé l'existence de magnétorésistance dans ce type de jonction par exemple lorsque une molécule de C_{60} est insérée dans une jonction de nickel. D'autres études ont démontré que l'on pouvait injecter un électron avec conservation de son spin dans des couches autoassemblées. Plus récemment, T. Sugawara *et al.*[16] ont synthétisé la molécule π-conjuguée porteur d'un électron célibataire (molécule B, Figure 7) et son analogue ne comportant pas de radical nitronyl nitroxyde (molécule A, Figure 7). Ils ont ensuite inséré chacune de ces molécules dans un réseau de nanoparticules d'or. L'étude de la résistance de ce dispositif met en évidence une magnétorésistance pour le dispositif élaboré avec la molécule B (Figure 7). Ces résultats montrent que le passage d'un électron à travers une jonction moléculaire peut être contrôlé par un spin localisé sur la molécule.

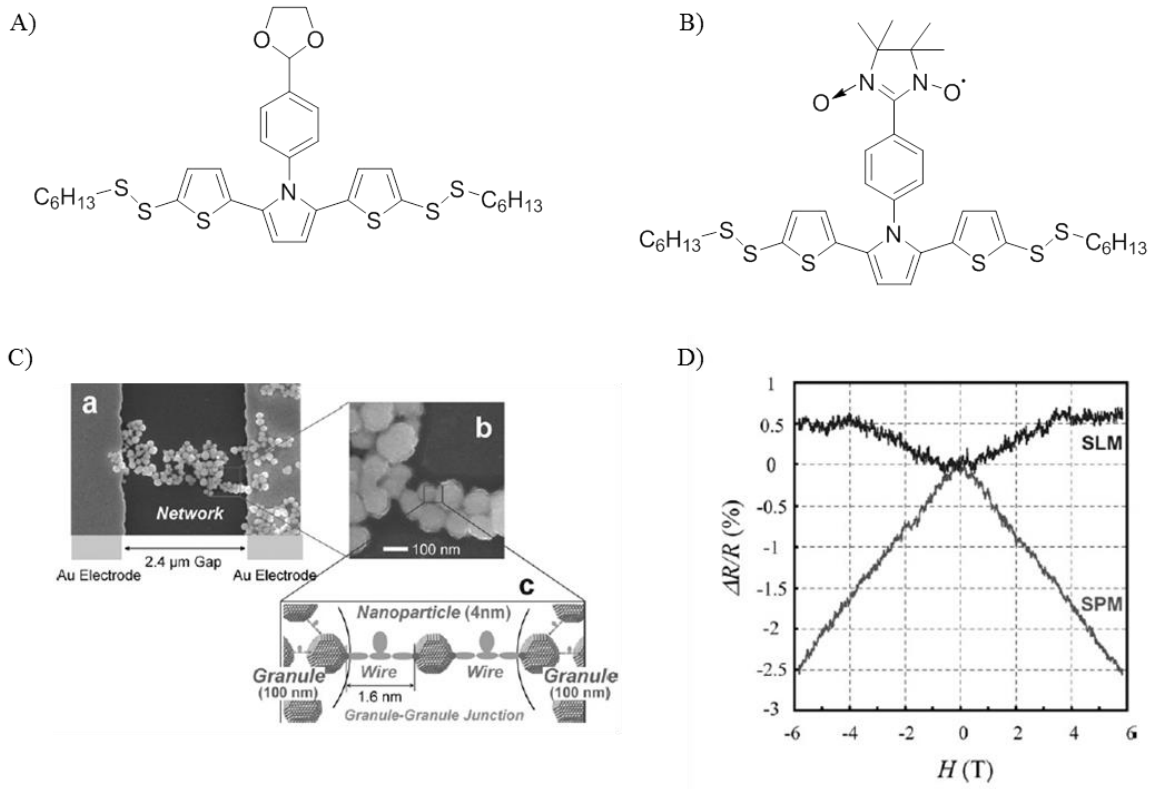


Figure 7 : Molécules A (figure A) et B (figure B) insérées dans un réseau de nanoparticules d'or C. D) Mesure à 4,2K de la résistance du réseau de molécules A (noté SLM) et du réseau de molécules B (SPM) en fonction du champ magnétique appliqué[16]

4. La nanomécanique

Grâce aux techniques de microscopie à champ proche, on dispose de techniques permettant de mesurer la force aux extrémités de la jonction. On utilise pour cela un C-AFM (Conductive Atomic Force Microscopy) avec une pointe d'or (Figure 8A). Une solution de molécules comportant deux groupes permettant l'accroche sur l'or est déposée à température ambiante sur un substrat d'or. On met en contact la pointe avec le substrat puis on l'éloigne progressivement. Il est alors possible de connaître la force s'exerçant sur la pointe AFM en mesurant sa déviation. Elle est obtenue en multipliant la déviation de la pointe par la constante de raideur du levier. Lorsque les expériences sont réalisées sous ultra-vide, il est possible d'enregistrer la conductance de molécules comme cela se fait dans les dispositifs de jonctions brisées (STM-BJ) qui seront présentés plus loin. On a reproduit sur la figure 8, la variation de la conductance et de la force lorsque la pointe est retirée du substrat. La variation de la conductance présente des paliers associés à des décrochages de molécules. Une marche correspond en principe à la conductance d'une molécule. La variation de la force appliquée à la pointe présente des fluctuations. Dans la pratique, on réalise des milliers d'expériences dont on fait la moyenne. La figure 8 représente un histogramme à deux dimensions de l'évolution de la force en fonction du déplacement de la

pointe. La couleur bleue correspond aux valeurs que l'on trouve avec une forte occurrence, les valeurs rouges celles que l'on rencontre peu souvent. L'évolution de la force avec le déplacement fait apparaître une cassure notée par une double flèche.[2]

Pour le chimiste, il est ainsi possible de comparer la force d'ancrage de différents groupes. Ainsi dans le cas de groupes azotés, il a été montré que la force d'accrochage des molécules augmentait quand on passait de l'amine aromatique, à l'amine aliphatique et au motif pyridine (Figure 8D).[2] Il est également possible d'induire des changements conformationnels en allongeant la molécule qui peuvent se traduire par des variations de conductance.[17] Cette technique apparue dans les années 2010 est en cours de développement afin d'améliorer la précision de la mesure de la force.[18-20]

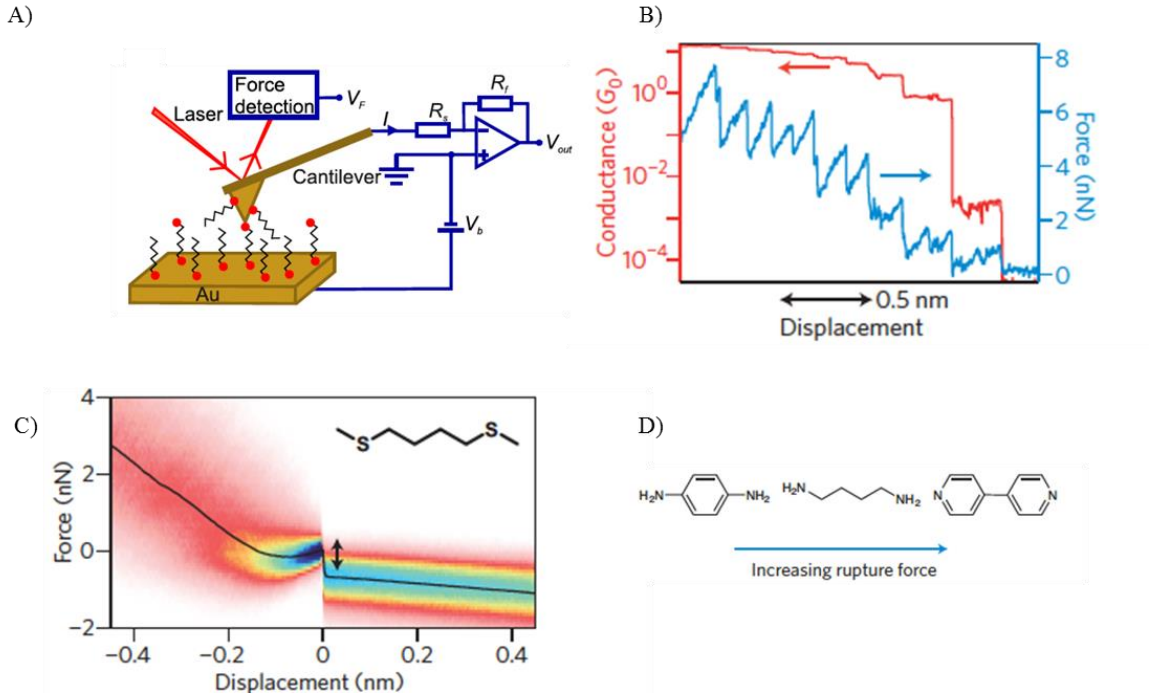


Figure 8 : Mesure de la force mécanique appliquée à une jonction moléculaire.
A) Dispositif expérimental[18] B) évolution de la force de la conductance de la jonction lorsque la pointe est relevée. C) Traitement statistique d'un millier de mesures (le trait bleu correspond aux événements fortement reproductibles, la double flèche correspond au décrochage de l'alcane soufré indiqué. D) Classement des forces d'accrochage de quelques motifs azotés.[2]

B. L'électronique moléculaire

1. Définition

Le terme électronique moléculaire est ambigu car il s'applique à l'étude des propriétés de transport :

- d'assemblées moléculaires de dimensions nanométriques ou non. L'étude de transistors macroscopiques réalisés à partir de molécules en est un exemple.

- de nano-objets que le chimiste ne considère habituellement pas comme des molécules tels que les nanotubes de carbone, le graphène ou les nanoparticules métalliques ou semi-conductrices.
- d'une molécule ou d'un petit nombre de molécules.

L'interrogation des bases de données renvoie en effet à des articles s'intéressant à ces différents objets. Nous nous limiterons dans la suite de notre document à l'étude des propriétés de transport et des dispositifs de molécules isolées ou d'un faible nombre de molécules. Certains auteurs parlent d'électronique monomoléculaire.

2. Un peu d'histoire. La proposition d'Aviram et Ratner

Le premier dispositif d'électronique moléculaire a été proposé en 1974 par A. Aviram du laboratoire d'IBM aux USA et M. Ratner du département de chimie de l'Université de New York.[1] Ils proposent de construire une diode à l'aide de la molécule D-σ-A représentée sur la figure suivante (Figure 9). Cette molécule est constituée :

- d'un lien isolant central constitué de carbones sp^3 (σ)
- d'un motif tétrathiafluvalène TTF riche en électrons ayant une HOMO de haute énergie d'où un caractère de donneur électronique (D)
- d'un motif tétracyanoquinométhane TCNQ déficient en électron ayant une LUMO de faible énergie d'où un caractère accepteur électronique (A).

Ils prévoient théoriquement un comportement de diode, ou redresseur de courant, lorsque la molécule est insérée entre deux électrodes métalliques. Comme on peut le voir sur la figure 9, le passage d'un courant est possible à partir d'un certain seuil lorsque le potentiel de l'électrode 1 est supérieur à celui de l'électrode 2. A l'électrode 2, les électrons du métal sont en effet injectés dans la LUMO du motif TCNQ. Ils passent alors sur l'orbitale HOMO du motif TTF par effet tunnel. A l'électrode 1, les électrons de la HOMO passent sur l'électrode métallique. Lorsque la polarisation est inversée ($V_1>V_2$), on ne peut pas, avec des polarisations raisonnables, injecter des électrons dans la LUMO du TTF et les enlever de la HOMO du TCNQ, ce qui permettrait le passage d'un courant.

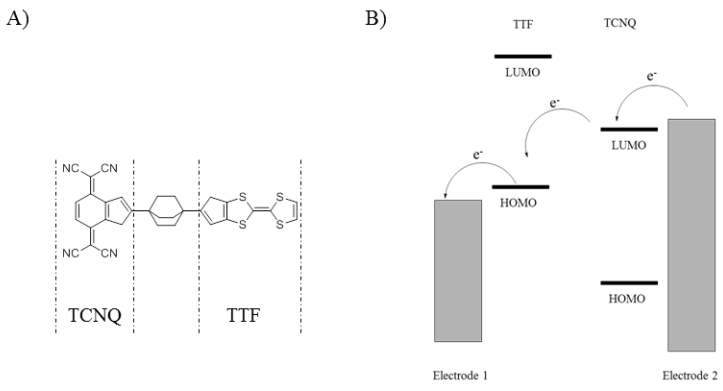


Figure 9 : Diode moléculaire proposée par Aviram et Ratner A) Formule développée de la molécule B) Passage du courant pour V1>V2

Il fallut attendre près de 20 années pour que soient publiés les premiers dispositifs s'inspirant de la proposition d'Aviram et Ratner. Il était en effet difficile de trouver des molécules dont les niveaux HOMO et LUMO étaient compatibles avec les énergies des électrons dans les électrodes métalliques. L'autoassemblage de molécules par les techniques de Langmuir Blodgett ou par formation d'une couche autoassemblée sur une surface (SAMs) étant difficile, des techniques de connexion de ces couches moléculaires avec des métaux devaient être mises au point. La molécule 1 (figure 10A) fut la première en 1990[21] pour laquelle un effet de rectification fut démontré expérimentalement. Le groupe de R. M. Metzger publia en 1997[22] un effet de rectification pour la molécule 2 (Figure 10B) et apporta une large contribution à l'étude de ce type de molécules.[23,24] Il faut noter que, contrairement à la proposition d'Aviram et Ratner, c'est un lien insaturé qui lie le groupement donneur et le groupement accepteur.

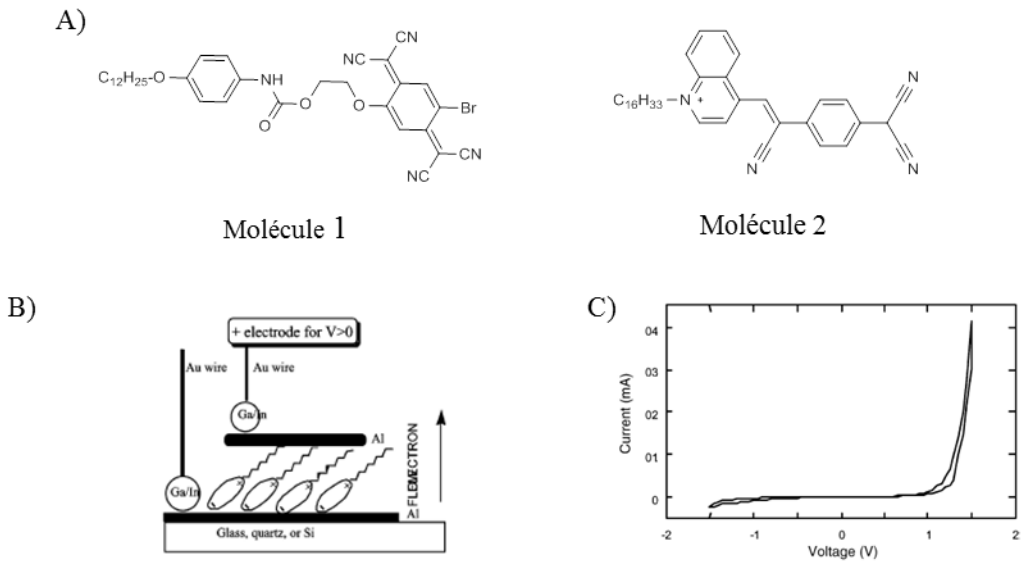


Figure 10 : A) Premières molécules pour lesquelles a été démontré un effet de rectification B) Dispositif expérimental élaboré avec la molécule 2 [22] C) Courbe I-V enregistré pour ce dispositif.

3. Le développement de l'électronique moléculaire

La réalisation de dispositifs électroniques moléculaires s'inspirant des propositions d'Aviram et Ratner a marqué la naissance d'un nouveau champ de recherche pluridisciplinaire marqué par un nombre croissant de publications (Figure 11) et de congrès internationaux spécifiques (Elec Mol, ECME, …).

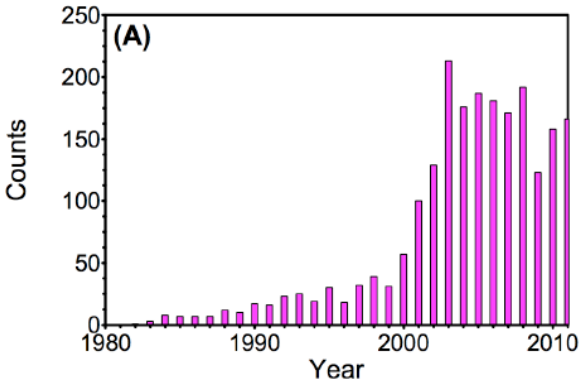


Figure 11 : Augmentation du nombre de publications contenant les mots « molecular electronics » (source SciFinder).

L'avènement, dans les années 1980, de la microscopie à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Miscroscopy) développée au laboratoire d'IBM de Zurich a permis de s'affranchir des difficultés liées à l'obtention de couches auto assemblées et a permis le développement de l'électronique moléculaire. Une molécule est déposée sur un substrat conducteur, une pointe conductrice de courbure nanométrique, placée au dessus, permet de visualiser la molécule et de tracer les caractéristiques I(V) ou I désigne le courant traversant la molécule et V le potentiel de la pointe.

Une collaboration très active entre les équipes du chimiste J. Tour et du physicien M. Red, qui a porté dans les années 1990-2000 sur la synthèse et l'étude de nombreuses molécules, essentiellement de type phénylène-éthynylène, a conforté l'électronique moléculaire en montrant qu'il était possible d'accéder à la conductivité de molécules.

4. Les raisons d'un succès. Les motivations des scientifiques et technologues

L'idée que l'électronique moléculaire pouvait pallier aux difficultés annoncées de l'électronique du silicium, et même la supplanter, a été largement répandue dans les médias et très certainement auprès des rouages de prises de décisions.[25] Les microprocesseurs qui équipent nos ordinateurs

font appel à l'électronique du silicium. Des processus de lithographie et de réactions chimiques permettent d'intégrer sur une «puce » un grand nombre de transistors. En 1965, Gordon Moore a énoncé une conjecture (appelée Loi de Moore) qui prédit que le nombre de transistors sur une « puce » double tous les deux ans. Cela a été effectivement observé de 1971 à 2011, le nombre de transistors a doublé toutes les 1,96 années. En 70 ans, on est passé du transistor unique construit en 1947 (Figure 12 A) à des millions de transistors sur une puce (Figure 12B). La conjoncture de Moore a été étendue aux autres paramètres du microprocesseur comme par exemple la fréquence d'horloge.

C'est l'évolution des techniques de photolithographie qui a permis d'augmenter les performances des microprocesseurs. Dans les années 80, la photolithographie faisait appel au rayonnement visible. La résolution était de l'ordre de 3 microns. L'utilisation d'un rayonnement UV a permis de diminuer la résolution à 100 nm, puis les rayons X d'aller au-delà. On sait qu'à l'horizon de 2020 les limites de résolution seront atteintes. D'autres facteurs peuvent également limiter l'augmentation de puissance et d'intégration des microprocesseurs : leur échauffement limite l'augmentation des fréquences de fonctionnement, l'inhomogénéité du dopage du silicium sur une échelle de quelques dizaines de nanomètres est également un obstacle.

Les molécules sont des objets de dimensions nanométriques que le chimiste sait fabriquer en grande quantité [1 gramme d'une molécule de taille moyenne (100 $g.mol^{-1}$ contient 10^{22} molécules]. Elles sont dotées de capacités d'autoassemblage et peuvent être « programmées » par le chimiste pour élaborer, par des processus « bottom-up », des objets nanométriques fonctionnels. Comme on le verra plus loin, de nouveaux dispositifs apparaissent en électronique moléculaire comme les transistors à un seul électron (SET) qui présenteraient l'avantage d'être moins consommateurs d'énergie. Sur le plan technologique, l'électronique moléculaire peut donc apparaître comme une solution aux limites de l'électronique du silicium. Toutefois, la connexion des molécules au monde macroscopique par des connecteurs planaires est difficile. A l'image de la figure 12A, l'électronique moléculaire est « en enfance ».

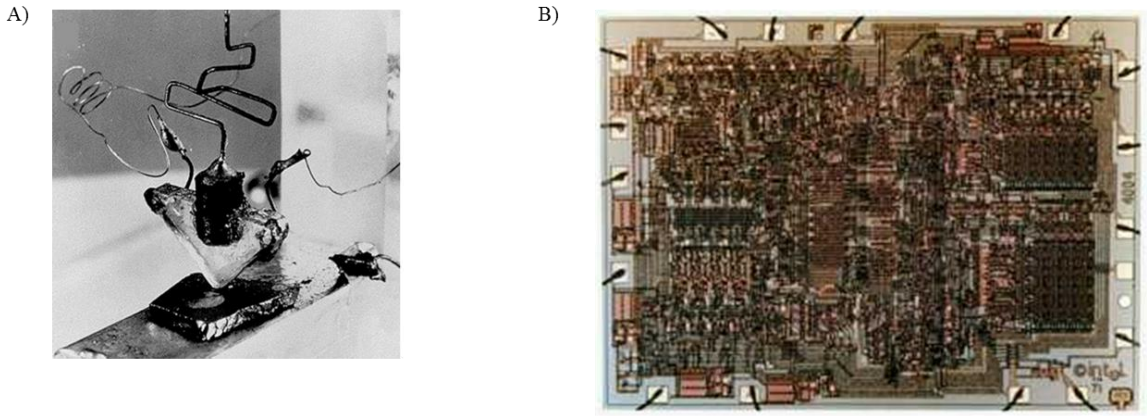


Figure 12 : Evolution de l'électronique.
A) le premier transistor (1947) B) un microprocesseur intégrant 2.000.000 de transitors

Sur le plan fondamental, l'électronique moléculaire offre aux scientifiques l'accès au monde quantique où se manifestent des phénomènes en rupture avec ceux du monde macroscopique. Nous en donnerons deux exemples : les interférences quantiques et les transistors à un électron (SET).

La dualité onde-corpuscule s'applique à l'électron. La longueur d'onde de l'onde qui lui est associée peut être calculée au moyen de la relation classique de De Broglie $\lambda = h/mv$. Comme dans le monde macroscopique, ces ondes peuvent donner des interférences lorsqu'elles suivent des chemins différents. Considérons les molécules a et b de la figure 13, il y existe deux chemins différenciés représentés en noir et en rouge. Dans ces deux molécules, les deux ondes sont en opposition de phase et une interférence destructive se traduit par une diminution du coefficient de transmission T(E) et donc de la conductivité pour E=0. Pour le benzène para disubstitué (molécule c), il n'y a ni différence de marche ni d'interférence. La courbe du coefficient de transmission ne présente pas de minimum pour E=0.

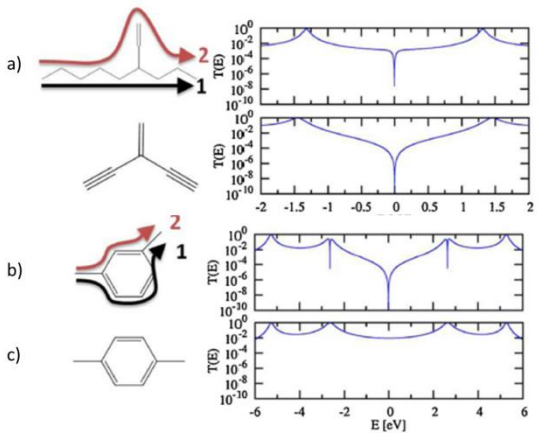


Figure 13 : Interférences quantiques : différence de chemin de l'onde associé à l'électron dans différents composés et variations du coefficient de transmission[26]

L'étude expérimentale et théorique des interférences quantiques dans les jonctions moléculaires fait l'objet d'un grand nombre de travaux.[26] Expérimentalement il est possible de mettre en évidence ces phénomènes par la technique de la jonction brisée (*vide infra*). Par exemple, les interférences quantiques ont été mises en évidence très récemment pour des dérivés de (phénylène-vinylène)s représentés sur la figure 14.[27] Les conductances mesurées pour la molécule para-OPV3 (1.1×10^{-4} G_o) sont dix fois supérieures aux valeurs mesurées pour la molécule meta-OPV3 dans laquelle se manifestent des interférences quantiques destructives.

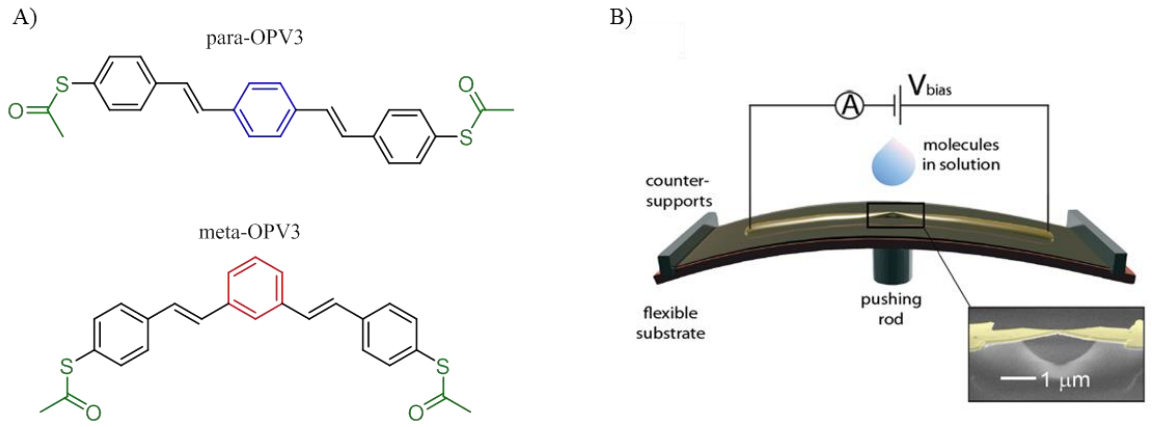


Figure 14 : Exemple de molécules pour lesquelles ont été mises en évidence des interférences quantiques (ref 9). A) Molécules de para-OPV3 et meta-OPV3 B) Montage expérimental utilisé.

C. Lambert a publié très récemment une présentation pédagogique des interférences quantiques.[28] Il en donne une classification et donne, pour le chimiste, un guide pour la construction de molécules. Pour cet auteur, ce phénomène peut donner accès à des capteurs ultra-sensibles d'analytes ou à des jonctions possédant des « pouvoirs thermoélectriques géants ».

Un autre phénomène que l'on ne retrouve pas dans les transistors macroscopiques et que l'on doit au caractère unidimensionnel des molécules dans les jonctions, est le blocage de Coulomb qui donne lieu à un type particulier de transistors, appelés transistors à un électron (SET : Single electron transistor).[29] Les électrons y circulent un par un ; ce type de dispositif serait intéressant car dégageant peu d'énergie. Comme on peut le voir sur la figure 15, la molécule est insérée entre deux électrodes : la source et le drain. Comme dans un transistor classique, une troisième électrode joue le rôle de grille (gate). Elle permet de créer un champ électrique susceptible de modifier les niveaux d'énergie de la molécule et de les rendre compatibles avec les électrodes, permettant ainsi le passage d'un courant. Le phénomène de transistors SET a été mis en évidence pour des molécules de C_{60} en 2000. Trois ans plus tard, Kubatkin[30] a réussi à l'observer expérimentalement pour une molécule organique de type phénylène-vinylène (Figures 15A et 16).

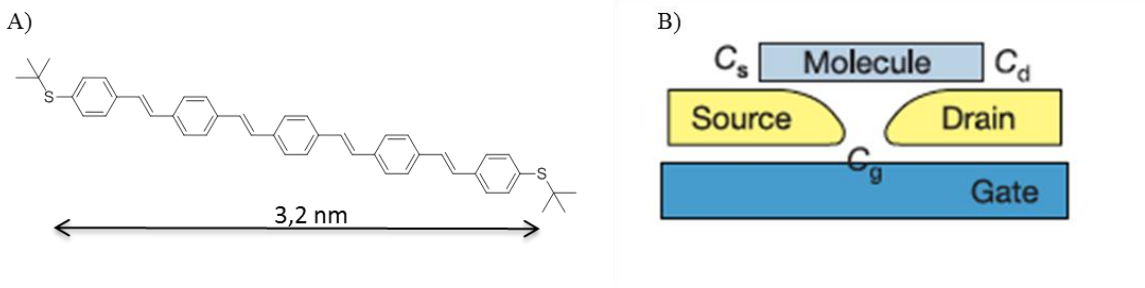


Figure 15 : A) Molécule utilisée par Kubatin[30] B) Transistor moléculaire constitué d'une molécule insérée entre deux électrodes (drain et source) et soumise au champ électrique d'une troisième électrode : le « gate »

On a reporté sur la figure 16A, les données expérimentales qui révèlent l'existence d'un blocage de Coulomb. On observe des pics de conductance (donc un passage de courant) enregistrés pour une valeur de V_S-V_D (notée V_{SD}) de 35 mV et pour des valeurs discrètes de la tension de grille. La figure 16B est une représentation en deux dimensions : l'ordonnée correspond à V_{SD}, l'abscisse à V_G, la valeur de la conductance est représentée selon un code de couleur : noir correspond à une valeur nulle, la valeur maximale correspond au jaune. Cette représentation comporte des figures géométriques caractéristiques (diamants) d'un blocage de Coulomb.

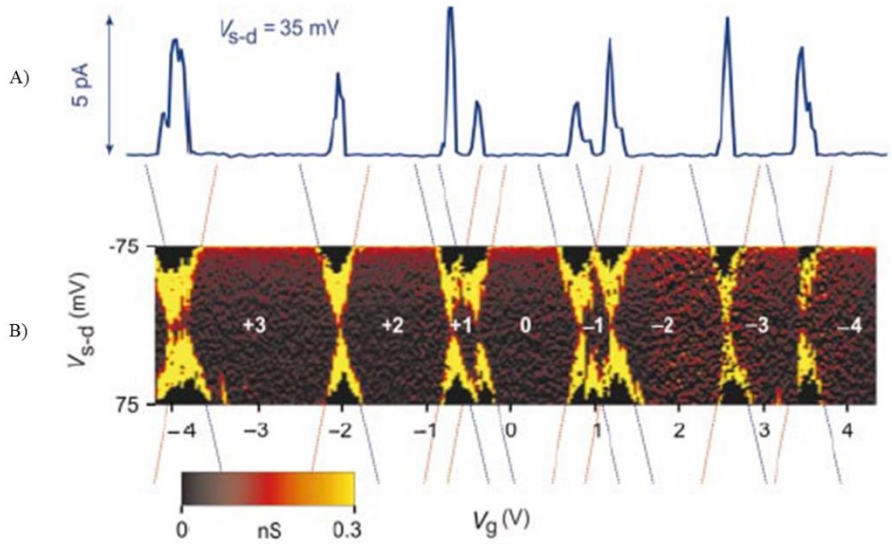


Figure 16 : Données expérimentales révélant un blocage de courant. A) Conductance enregistrée en fonction de V_G pour une valeur de V_{SD} fixe (35 mV). B) Représentation de la conductance pour différentes valeurs de V_{SD}.[30]

L'existence d'un blocage de Coulomb peut dépendre des groupes d'accroche de la molécule. Ainsi K. Moth-Poulsen[31] n'observe pas de blocage de Coulomb lorsque les molécules sont accrochées par un soufre (Figure 17B). Par contre, ils l'observent après insertion d'un méthylène entre le soufre et la molécule ce qui permettrait une conduction par effet tunnel (Figure 17A).

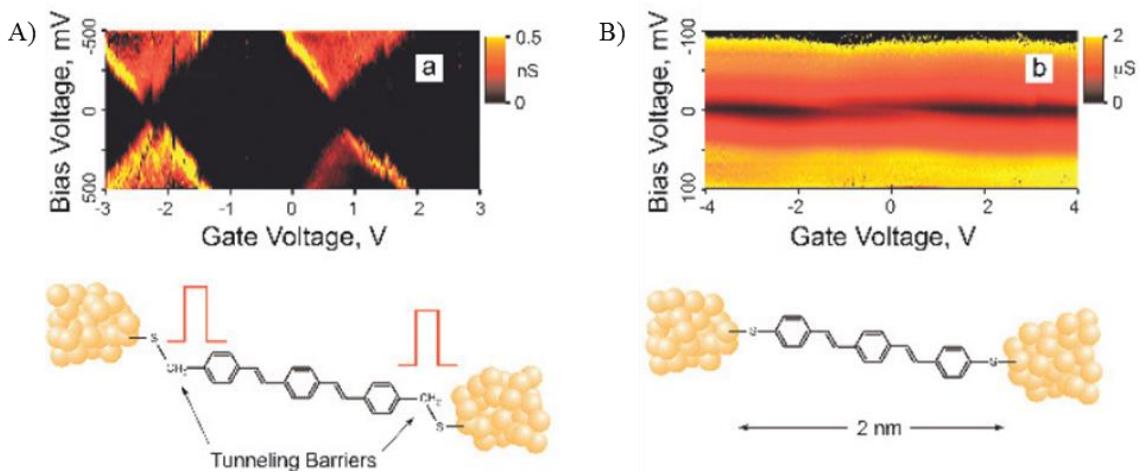


Figure 17 : A) Observation d'un blocage de Coulomb B) absence de blocage[31]

5. Les domaines d'études

L'électronique moléculaire est un domaine pluridisciplinaire impliquant des technologues (spécialistes de l'élaboration de dispositifs), des physiciens et des chimistes. Leurs efforts se développent autour de différents axes ;

- *la réalisation de dispositifs nanométriques et la mise au point de techniques expérimentales d'étude des propriétés de transport*. Si l'utilisation des microscopies à champ proche semble bien maîtrisée pour l'étude de la conductance moléculaire, en revanche, l'élaboration reproductible de dispositifs planaires nanométriques constitue toujours un enjeu. Le chimiste y contribue en mettant au point des groupes d'ancrages adaptés aux électrodes.

- *la mise au point de méthodes de caractérisation de molécules dans la jonction*. Il est difficile de confirmer le piégeage de molécules dans la jonction par microcopie électronique à transmission (TEM). Comme nous l'avons vu, la spectrométrie Raman permet de vérifier la présence de molécules greffées à des électrodes d'or. La spectroscopie d'effet tunnel inélastique des électrons (IETS) a été également utilisée car elle permet de mesurer les modes de vibration de l'espèce piégée dans la jonction.[29]

- *l'étude et la modélisation des propriétés de transport*. Le chimiste peut y contribuer en synthétisant des molécules modèles permettant d'identifier les différents paramètres structuraux influençant le transport.

6. La boîte à outils du physicien pour l'étude expérimentale des propriétés de transport.

Nous nous limiterons aux techniques utilisées dans les publications récentes. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux électrodes métalliques (source et drain) pour lesquelles nous

décrirons des dispositifs à deux électrodes pouvant permettre de mesurer et de tracer les caractéristiques I-V. Les systèmes à trois électrodes métalliques planaires (source et drain) peuvent être considérés, la troisième électrode, pouvant constituer le « gate » d'un transistor, peut être commandée électrochimiquement ou électriquement.[15] Dans un deuxième temps nous indiquerons l'utilisation d'électrodes carbonées (nanotubes de carbone, graphène).

a. Les électrodes métalliques

Les techniques de la jonction brisée contrôlée mécaniquement (Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)) et la microscopie STM à jonction brisée (Scanning Tuneling Microscope in Break Junction notée STM-BJ)[29] permettent l'insertion d'une molécule ou d'un petit ensemble de molécules entre deux électrodes d'or dans une jonction de quelques nanomètres. Un dispositif de MCBJ est représenté sur la figure 18. Une piste d'or est déposée sur un substrat souple fixé à ses extrémités. Une pression par une tête dont le déplacement perpendiculairement au substrat (noté x) peut être contrôlé nanométriquement, tord le substrat et coupe la piste d'or. Les molécules en solution dans une goutte de solvant, placées sur la piste d'or, s'insèrent dans la jonction. Ces molécules possèdent en effet des groupes d'ancrage terminaux ayant une bonne affinité pour l'or comme par exemple des thiols. On enregistre la conductance de la jonction G exprimée en quantum de conductance G_0 ($2 \cdot e^2/h$) pour des valeurs croissantes de x. Cette courbe présente des paliers dont on peut extraire la conductance d'une molécule ou d'un petit ensemble de molécules.

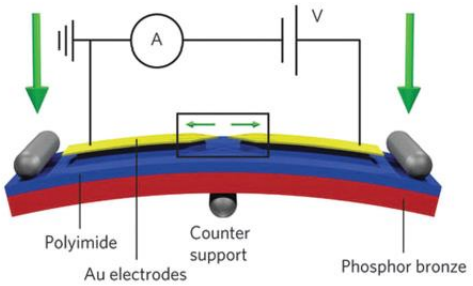


Figure 18 : Schéma de fonctionnement de la technique de MCBJ.[29]

La technique STM-BSJ, plus récente, s'en inspire. Sur un substrat d'or est déposé une goutte de solution. La pointe d'un microscope à effet tunnel STM est déplacée perpendiculairement à ce substrat (x est le déplacement de la pointe). Elle est mise en contact avec le substrat (x = 0) puis relevée. On mesure alors la conductance G de la jonction. Comme précédemment le tracé de G en fonction de x fait apparaître des paliers associés à la conductance d'une molécule ou d'un petit ensemble de molécules. Pour s'affranchir des fluctuations des jonctions, un très grand nombre de courbes sont enregistrées (quelques milliers). On trace alors un diagramme statistique donnant le

nombre d'évènements (coups) porté en ordonnée pour une conductance donnée, portée en abscisse. Ce diagramme présente des pics dont on peut tirer la conductance moléculaire. Une modification du microscope permet de mesurer la force s'exerçant sur le levier (cantilever) connaissant sa flexion. Nous avons déjà évoqué ce type de technique au paragraphe A 4.

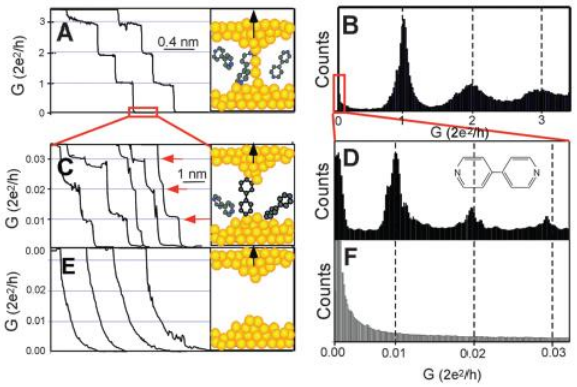


Figure 19 : Données obtenues par STM-BJ [29] : A), C), E) : évolution de la conductance G en fonction du déplacement de la pointe reporté en abscisse. B), D) F) : diagrammes statistiques correspondants.

On peut difficilement insérer dans ces deux dispositifs une troisième électrode en configuration transistor. Des essais ont été effectués pour la technique MCBJ mais l'effet de grille d'une troisième électrode semble peu efficace. En ce qui concerne la technique de STM-BJ, un dispositif électrochimique a été publié très récemment par l'équipe de L. Venkataraman.[32]

Les techniques de fabrication électrochimique proposées dès 2003[33,34] semblent connaître un regain d'intérêt notamment sous l'impulsion du groupe de C. Milkin.[35] Le principe est simple : on élabore par photolithographie une jonction planaire entre deux électrodes d'or. Le dispositif est placé dans une cellule électrochimique (Figure 20A). On dépose de l'or par réduction électrochimique d'un sel d'or. Des jonctions de quelques nanomètres peuvent être obtenues (Figure 20B).

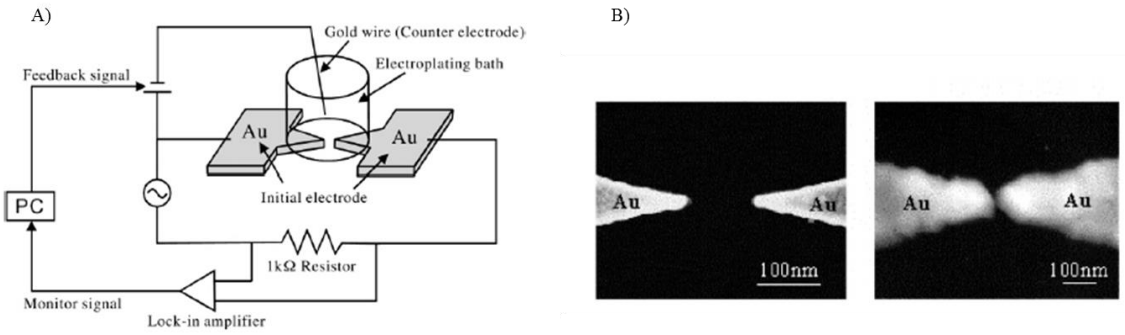


Figure 20 : Fabrication de jonctions planaires par électrochimie. A) dispositif expérimental B) images (TEM) des jonctions avant le procédé (gauche) et après le procédé (droite).

C. Mirkin a revisité la méthode. On utilise une membrane comportant des canaux. On y fait croître électrochimiquement, par réduction d'un sel métallique, des bâtonnets qui peuvent être constitués d'or, de nickel ou de platine. La dissolution de la membrane permet de déposer ces bâtonnets sur un substrat. L'oxydation de ces bâtonnets élimine la couche de nickel. On a donc obtenu des jonctions dont la taille dépend de la quantité d'électricité mise en jeu pour déposer le nickel. L'ensemble des ces opérations sont illustrées sur la figure 21A. En collaboration avec M. A. Ratner, C. Mirkin a mis notamment en évidence le comportement de diode (redresseur) lorsque des molécules conjuguées de type phénylène éthynylène sont insérées dans une jonction dissymétrique formée d'or et de platine (Figures 21B, 21C).

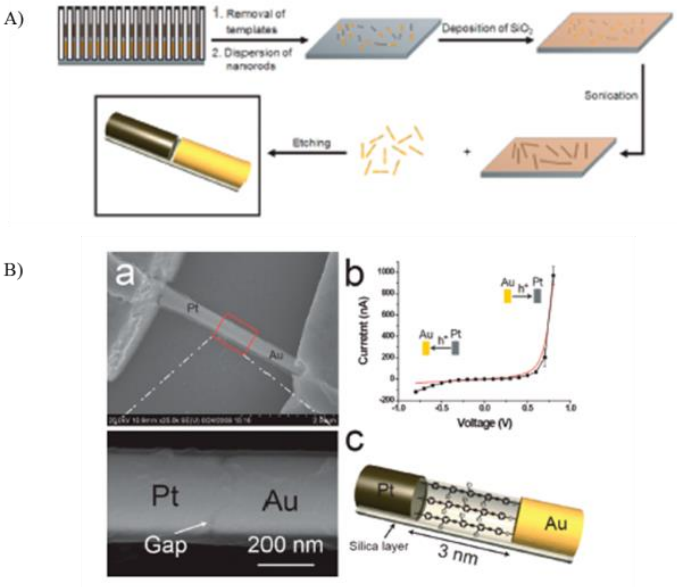


Figure 21 : A) Fabrication de gaps métalliques par électrochimie selon la méthode proposée par C. Mirkin[35] B) élaboration d'une jonction moléculaire ayant un comportement de diode.[35]

Compte tenu des difficultés d'élaboration de jonctions de dimensions nanométriques, les chercheurs se sont tournés vers des techniques d'auto-assemblage utilisant des nanoparticules d'or ou plus récemment des nanobâtonnets d'or qui peuvent être plus facilement manipulés. Les molécules conjuguées sont insérées au moyen de groupes d'accrochage entre deux particules ou deux bâtonnets d'or. Ces techniques sont détaillées dans les articles publiés très récemment.[29,36-38] L'accrochage de molécules sur des nanoparticules permet d'utiliser des jonctions dont les tailles sont plus facilement réalisables par lithographie (e>20 nm). En ce qui concerne les bâtonnets dont on trouvera le principe de fabrication sur la figure 22A, on dispose de techniques diverses pour les manipuler sur une surface par exemple par microfluidique. La figure 22B en donne un exemple.

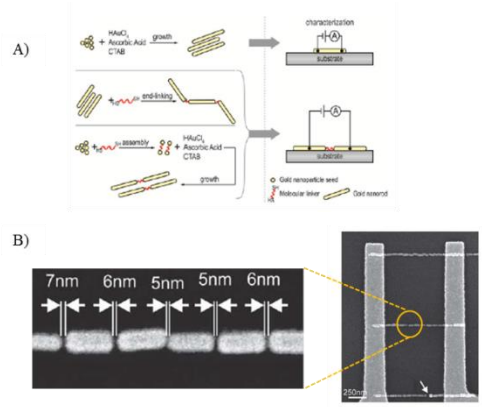


Figure 22 : A) Procédé d'élaboration d'un jonction formée de bâtonnets d'or [36] B) Un exemple de manipulation et d'orientation de bâtonnets disposés dans une jonction microscopique.[38]

b. Les électrodes de carbone

Des équipes ont souligné l'instabilité de jonctions d'or qui pourraient se modifier sous l'influence de champs électriques intenses dans les jonctions nanométriques. Elles ont proposé l'utilisation d'électrodes carbonées élaborées à partir de nanotubes[39] ou de graphène.[40,41] Les nanotubes sont déposés sur un substrat de silicium. Ils sont alors attaqués par un plasma d'oxygène à travers un masque élaboré par lithographie. Sous l'influence du plasma, les nanotubes se coupent. Les bords de la jonction comportent des fonctions acides carboxyliques (-COOH) qui sont utilisées pour insérer une molécule fonctionnalisée par des amines NH_2 grâce à la formation d'une liaison amide (Figure 23A). Des jonctions de 2 nm seraient obtenues par cette technique. Cette même technique a été utilisée pour ouvrir une jonction dans un ruban de graphène.[40] Là encore, la création d'une liaison chimique amide permet d'insérer une molécule. E. Lörtscher[41] a proposé plus récemment une technique plus douce d'insertion de molécules dans une jonction de graphène. Les extrémités des molécules sont fonctionnalisées par des motifs polyaromatiques pouvant s'empiler par π-stacking sur les bords de la jonction (Figure 23B). On disposerait de diverses techniques pour créer ces jonctions telles que la nanolithographie par AFM, la lithographie par faisceau d'électrons ou par faisceau d'atomes d'hélium.

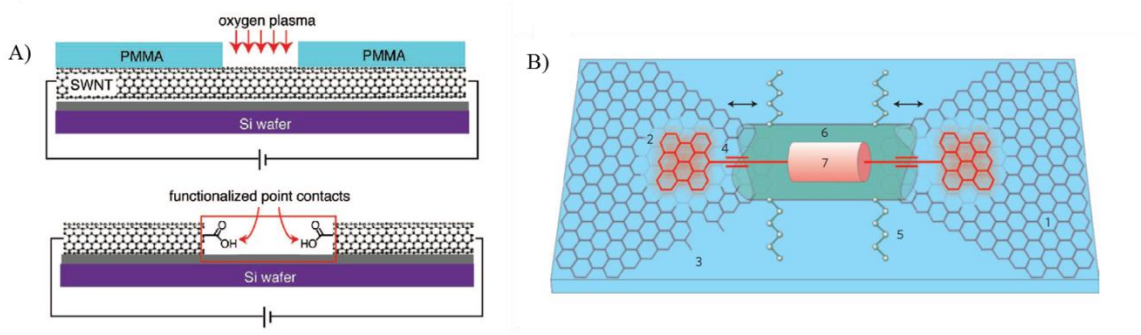


Figure 23 : Electrodes carbonées à base de nanotubes de carbones (A)[39] et de graphène (B)

C. Les molécules π-conjuguées utilisées en électronique moléculaire

Les molécules insérées dans le gap comprennent un cœur conjugué et des motifs permettant leur connexion à des électrodes. Les motifs d'ancrage seront discutés ultérieurement au chapitre 3.

Le transport de charges dans une jonction moléculaire peut se faire par effet tunnel ou par propagation d'une charge le long du fil (hopping). L'étude de l'évolution de la conductivité en fonction de la température permet de confirmer l'un de ces deux mécanismes :

- la conduction par effet tunnel est insensible à la température,
- le transport par saut ou « hopping » dépend de la température. La conductivité diminue lorsque la température augmente.

Pour des applications des jonctions moléculaires comme capteurs, ce qui constituait l'objectif de notre projet, un mécanisme par « hopping » est susceptible d'être plus sensible à la présence d'analytes que le mécanisme par effet tunnel pour lequel la conductivité dépend essentiellement de l'interface métal-molécule.

Il existe peu d'études consacrées à la détermination du seuil de passage d'un mécanisme par effet tunnel pour les petites molécules à une conduction par sauts dans des molécules plus longues.[29] Frisbie *et al*[42] ont étudié des oligoimines de 1 à 7 nm et montré que ce seuil se situait autour de 4 nm comme on peut le voir sur la figure 24A. Lorsque la conductivité se fait par effet tunnel, c'est à dire pour une longueur inférieure à 4 nm, la conductivité dépend fortement de la longueur des molécules (Figure 24B). Par contre, pour des longueurs supérieures à 4 nm, elle dépend peu de la longueur. Frisbie a montré également que l'insertion d'un motif non conjugué dans une molécule de taille supérieure à 4 nm se traduisait par une diminution drastique de la conductivité. Pour des molécules courtes, la conductivité est peu affectée. Ceci milite en faveur de molécules longues pour des applications dans des capteurs électroniques. Le même auteur a déterminé une transition « tunneling-hopping » vers 5 nm pour des oligomères phénylènes-vinylènes, obtenus par « click chemistry ».[43]

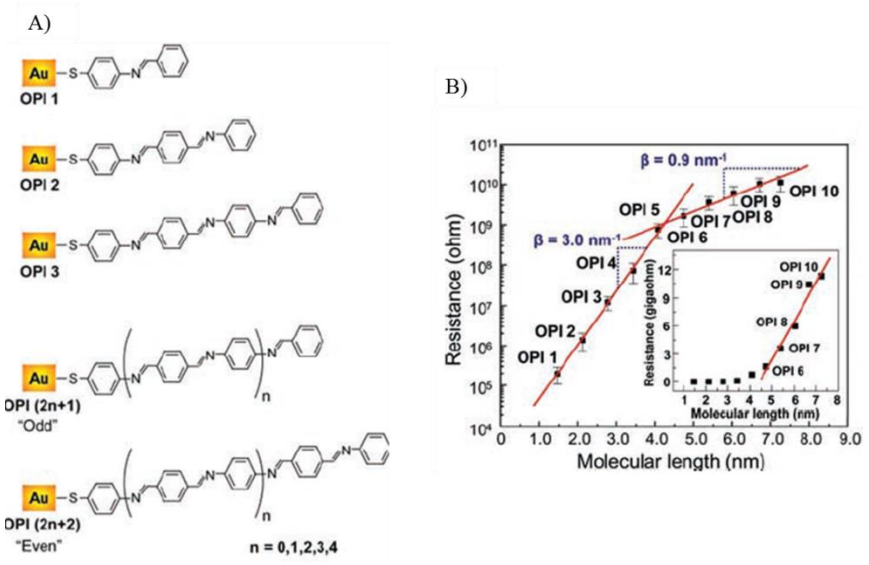


Figure 24 : A) Molécules d'oligoimines[42] B) Evolution de la résistance des molécules en fonction de n.[42]

Pour des modèles comportant des motifs phénylène-éthynylène, cette transition se situe vers 2,75 nm[44] comme on peut le voir sur la figure 25. La valeur voisine (3 nm) a été publiée récemment pour des phénylènes éthynylènes de structures comparables.[45]

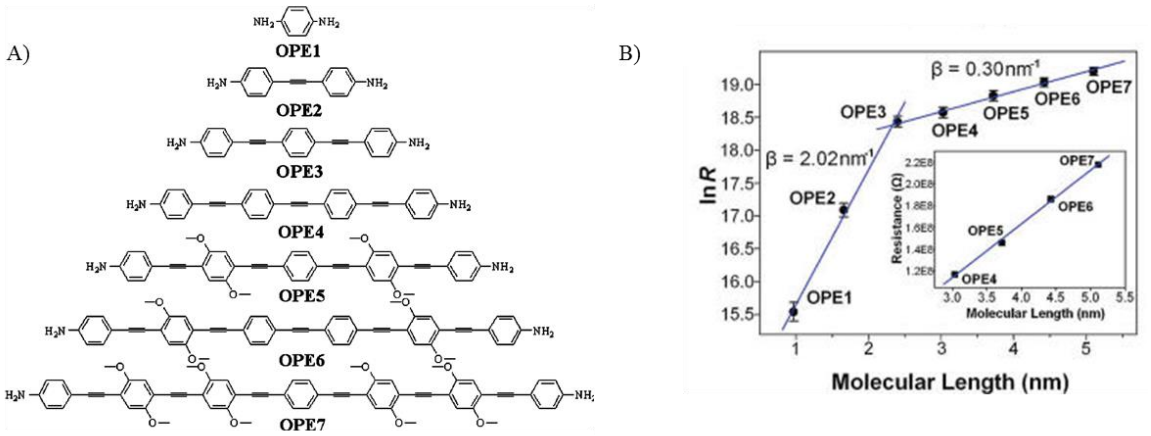


Figure 25 : A) Molécules d'oligophénylène-éthynylène[44] B) Evolution de la conductivité avec la taille.[44]

Des oligophorphyrines de tailles comprises entre 5 et 10 nm ont été également étudiées.[46] Leurs conductances dépendent fortement de la température mais varient très peu avec la taille qui peut être le signe d'un transport par hopping. Des évaluations théoriques seraient en revanche en faveur d'un mécanisme par effet tunnel.

La conformation des molécules a également une grande incidence sur la conductivité. Steigerwald *et al*[47] ont montré que l'augmentation de l'angle de torsion entre deux motifs conjugués se

traduisait par une diminution de la conductivité. Ainsi la molécule 2 représentée sur la figure 26 a une conductivité supérieure à celles des autres pour lesquelles l'angle de torsion est plus élevé.

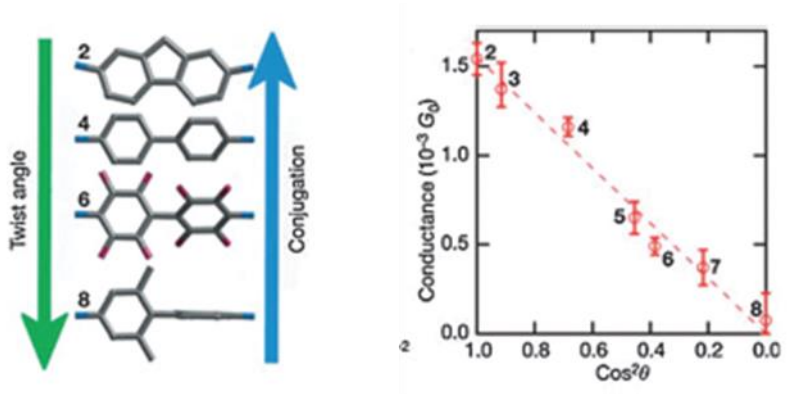


Figure 26 : Variation de la conductance moléculaire en fonction de l'angle de torsion des motifs conjugués.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les travaux de James Tour[48] consacrés à la synthèse de fils moléculaires ont marqué la naissance de l'électronique moléculaire. Il s'agit de molécules comportant des enchaînements de motifs conjugués tels que les motifs thiénylène ou phénylène associés à des triples liaisons. Ces fils moléculaires dont on trouvera deux exemples sur la figure 27A, peuvent atteindre des longueurs voisines de 17 nm. Ils sont obtenus par une synthèse élégante proposée par Tour qui est basée sur le concept de la synthèse itérative convergente divergente. L'outil de création des liaisons carbone-carbone est la réaction de couplage de Sonogashira, mise en œuvre sur des briques moléculaires porteuses d'halogène et des triples liaisons (Figure 26B). Ce type de réaction permet de doubler la taille de la molécule à chaque itération. Toutefois, les modèles élaborés souffrent d'une longueur de conjugaison peu élevée. Il a été montré en analysant l'évolution du λ_{max} d'absorption avec la taille de la molécule que la longueur effective de conjugaison était relativement faible.[49]

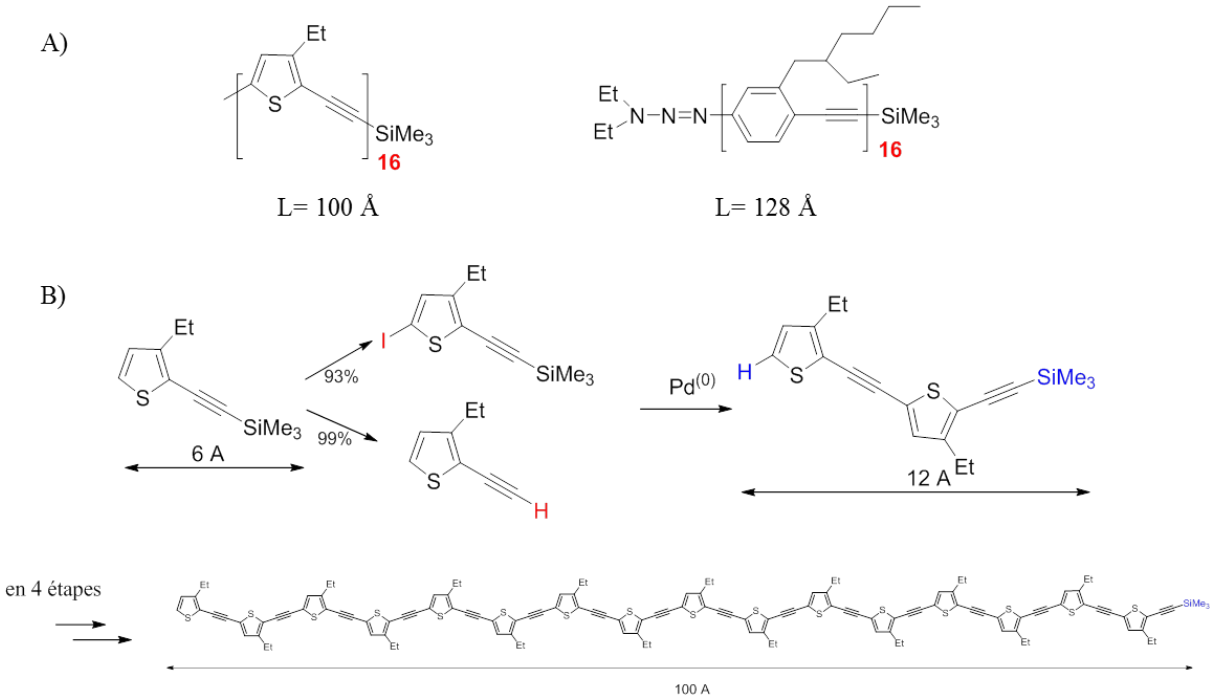


Figure 27 : A) Exemples de fils moléculaires synthétisés par J. Tour B) Principe de la synthèse.[48]

D'autres types de fils moléculaires ont été proposés. L'équipe de M. Takeuichi a proposé récemment une méthode de préparation de fils moléculaires de thiophène (Figure 28A) encapsulés dans un anneau isolant les segments conjugués entre eux.[49] F. Krebs a décrit la préparation d'un oligomère phénylène-vinylène dont la longueur serait voisine de 12 nm.[50] Ce type de composé souffre d'une mauvaise stabilité. D'autre part sa régiorégularité Z/E doit être maitrisée. Y. Aso a proposé la synthèse d'un oligomère du thiophène de 10 nm (Figure 28C).[51] Les rendements de cette synthèse sont faibles et les purifications difficiles.

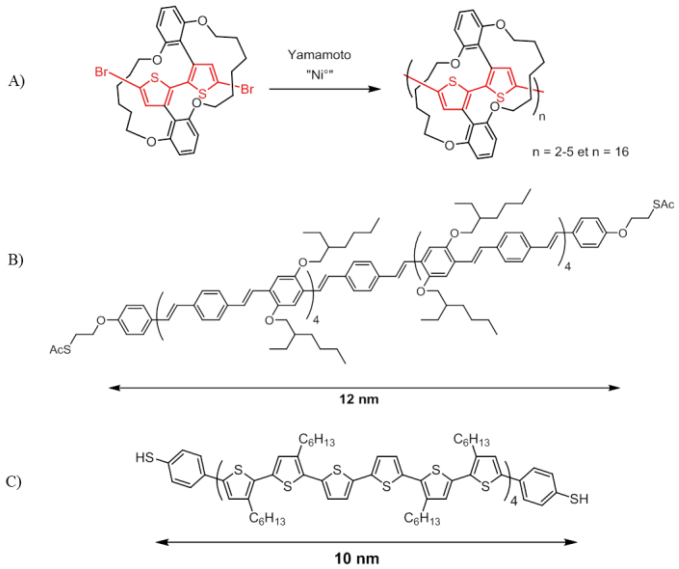
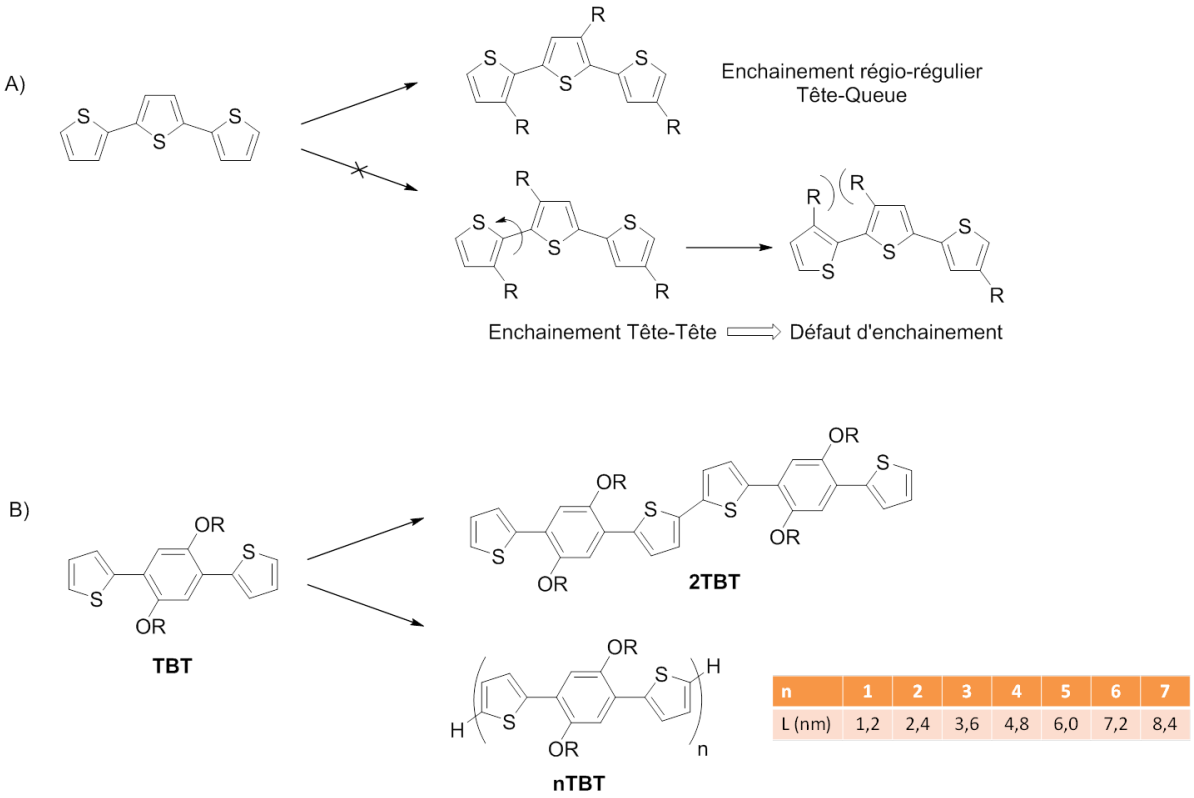


Figure 28 : Différents fils moléculaires proposés par Takeuchi (A),[49] Krebs (B),[50] Aso (C)[51]

Plus récemment, Wang *et al*[52] ont proposé la synthèse d'un oligofluorène composé de 64 unités (64-mère). Ces molécules sont peu conjuguées comme en témoignent la faible valeur de 400 nm pour le maximum d'absorption du 64-mère. Aso *et al*[53] ont aussi préparé des fils dérivés du thiophène, jusqu'à 12 unités qui sont encapsulés dans une gaine isolante. Là encore, la conjugaison intercycle est mauvaise suite à des interactions répulsives. En effet, le maximum d'absorption n'excède pas 521 nm.

D. Les fils moléculaires de type nTBT synthétisés au laboratoire. Intérêt du motif TBT.

En électronique organique, les oligomères du thiophène occupent une place de choix car ils sont les meilleurs candidats pour des dispositifs mettant en jeu les propriétés de transport électronique.[54,55] Ils peuvent être rendus solubles par des chaînes alkyles ce qui facilite leur synthèse et leur mise en forme. Toutefois, il est alors nécessaire de contrôler la régiorégularité du couplage afin d'obtenir des enchaînements Tête à Queue (Figure 29A) et d'éviter les enchaînements Tête à Tête qui dégradent la conjugaison intercycle et donc la conductivité. Ceci peut limiter la variété des modèles accessibles.



n	1	2	3	4	5	6	7
L (nm)	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	7,2	8,4

Figure 29 : Molécules π-conjuguées A) Dérivées du thiophène et du 3-alkyl thiophène B) molécules de type nTBT synthétisées au laboratoire

Nous nous intéressons au laboratoire à la synthèse d'oligomères comportant des motifs thienylène (T) et dialcoxyphénylène (B). Ils sont construits par répétition d'un motif noté TBT qui est représenté sur la figure 30. Ces molécules présentent un certain nombre d'avantages du point de vue de la versatilité de leur synthèse, de leurs propriétés physiques et de leurs propriétés structurales. Ces avantages sont indiqués sous la forme d'un schéma sur la figure 30.

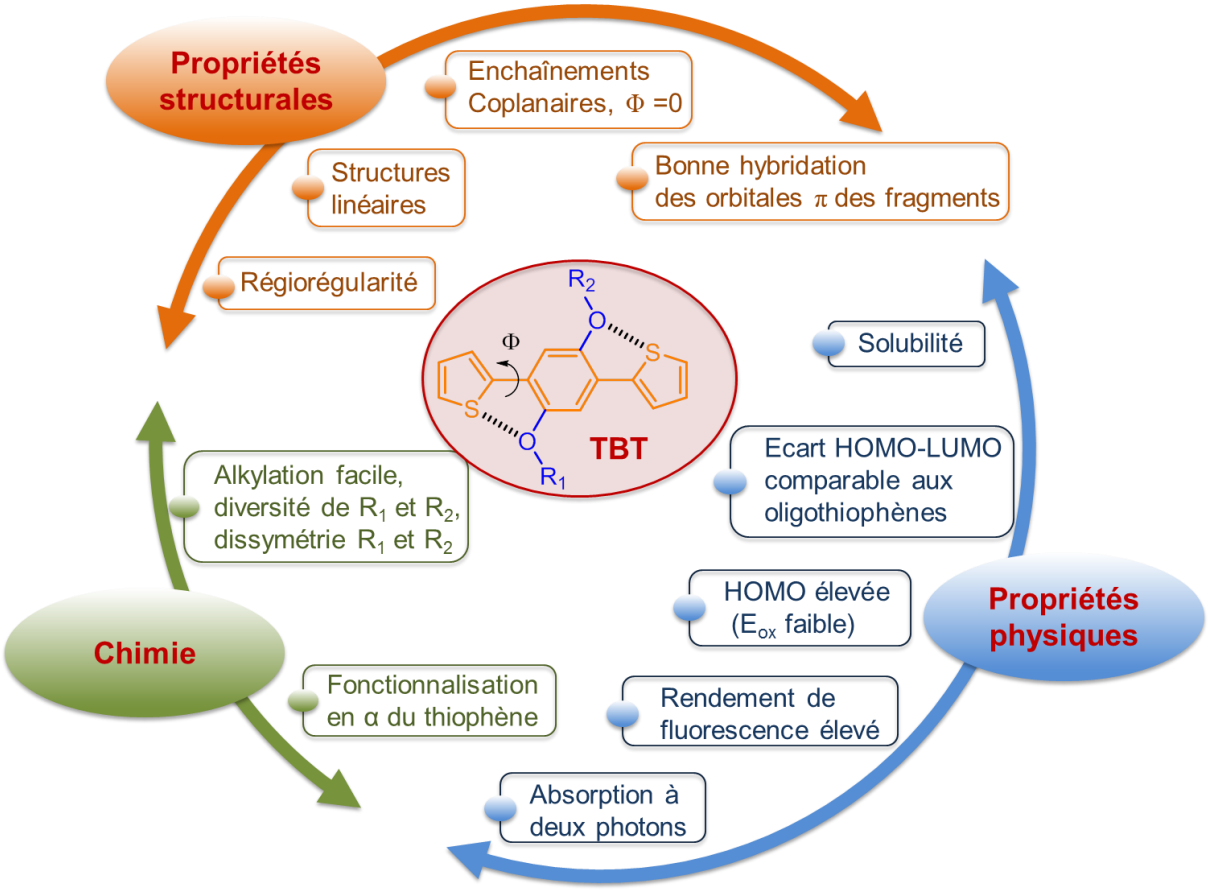


Figure 30 : Intétrêts des motifs TBT

En ce qui concerne les propriétés structurales, ces molécules sont régiorégulières. Les structures sont linéaires et ne présentent pas de courbures importantes. La longueur du motif TBT étant de 1,2 nm, il est possible d'accéder à des fils moléculaires dont la longueur peut croître avec un pas de 1,2 nm. Les enchainements sont coplanaires en raison d'interactions stabilisantes entre les atomes de soufre et d'oxygène.[56,57] L'angle dièdre intercyclique ϕ est faible. L'« hybridation » des orbitales des fragments phénylène et thiénylène est forte en raison de la proximité des niveaux de leurs OM et de leurs recouvrements qui sont liés à un angle dièdre ϕ faible.[57]

La solubilité de ces composés peut être modulée par les chaînes alkyles R_1 et R_2. Des chaînes alkyles permettront une solubilité dans un solvant organique. Des chaînes portant une charge

(-COO^-, -NH_3^+) permettront une solubilité dans l'eau. Le gap HOMO-LUMO de ces molécules est comparable à celui des thiophènes. Ainsi le maximun d'absorption du TBT (360 nm) enregistré en solution dans le chloroforme est comparable à celui du terthiophène (350 nm). Les potentiels d'oxydation du TBT sont faibles à cause de l'augmentation du niveau de l'orbitale HOMO : ceci est dû à la forte interaction des fragments thiénylène et dialcoxyphénylène évoquée ci-dessus. Contrairement aux dérivés du thiophène, ces composés sont fortement fluorescents et présentent des propriétés d'absorption à deux photons.

En ce qui concerne la chimie, on peut profiter de la richesse de la chimie du thiophène et des potentialités qu'offre l'alkylation du dialcoxyphénylène. Elle peut être symétrique ou dissymétrique. De très nombreuses chaînes alkyles sont disponibles pouvant permettre la solubilisation dans de nombreux solvants, l'autoorganisation des fils moléculaires par interaction supramoléculaire, « l'isolement » des fils par des groupements volumineux.

E. Outils de synthèse : couplage organométallique

L'élaboration de composés structurés et conjugués a suscité de nombreux travaux. De tels composés ont été synthétisés grâce à des réactions de couplages organométalliques catalysés par un métal de transition. En effet, ces couplages sont des outils fortement utilisés pour créer des liaisons carbone-carbone entre deux groupements aryles. Pour exemple, les couplages organométalliques catalysés au palladium (0) et au nickel (0) ont été des outils pertinents pour l'élaboration une série oligothiénylènes-éthynylénes substitués parfaitement définis, développée par Tour et pour lesquels il a pu mettre en évidence des corrélations structures-propriétés.[58,59] Ces couplages organométalliques nécessitent une espèce électrophile et une espèce nucléophile pour créer la liaison carbone-carbone mais cette dernière peut être créée à partir de deux espèces nucléophiles, on parle alors de couplage oxydant.

Pour permettre l'élaboration de nos structures conjuguées parfaitement définies, trois types de couplages ont été mises en œuvre : le couplage oxydant, le couplage de Stille et le couplage de Yamamoto.

1. Couplage oxydant

L'utilisation d'un couplage oxydant nous a permis d'effectuer la dimérisation du motif TBT par l'intermédiaire du cuivre. Le cuivre est le plus ancien métal de transition utilisé pour synthétiser des séquences biaryles et il est toujours utilisé de nos jours. Il existe de nombreux mécanismes de couplage basés sur le cuivre du fait des différents états de coordination et d'oxydation possibles, certains n'étant pas connus avec exactitude.[60] Il fut utilisé pour la première fois dans la réaction de

couplage développée par Ullmann en 1901[61] dont le cycle catalytique est reporté dans la figure ci-dessous.

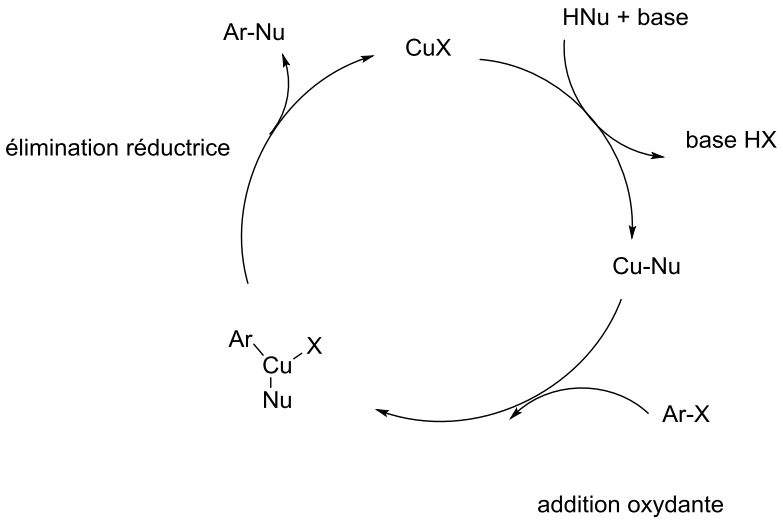


Figure 31 : Cycle catalytique de la réaction de Ullmann

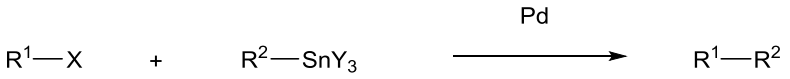
Parmi les nombreux couplages oxydants existants, Bäuerle *et al.* ont appliqué le couplage oxydant à une synthèse d'oligothiophènes.[62]

Ce type de couplage permettant l'obtention du dimère du TBT est relativement proche de la réaction de Ullmann. Le dimère a été obtenu par l'intermédiaire d'un carbanion engendré par l'introduction d'un équivalent de *n*-butyllithium. L'intermédiaire monolithien peut alors réagir avec une quantité stoechiométrique de Cu(I) dans une étape de transmétallation. Une élimination réductrice sur le complexe de cuivre permet la création de la liaison carbone–carbone du dimère recherché.

2. Couplage de Stille

a. Présentation

Les couplages organométalliques catalysés par des complexes de palladium et qui impliquent des dérivés stannylés sont connus sous le nom de réaction de Stille.[63-66]



R 1 = vinyl, acyl, aryl, allyl
R 2 = vinyl, aryl, allyl
Y = alkyl, aryl
X = Br, I OTf, (Cl)

Figure 32 : Réaction de Stille

La réaction de Stille est un outil de synthèse permettant la formation d'une liaison carbone-carbone par un couplage croisé entre des espèces organostanniques et des espèces électrophiles, catalysé par le palladium. Cette réaction est régiosélective, stéréospécifique et compatible avec un grand nombre de groupements fonctionnels (CO_2R, CN, OH, CHO) qui en fait un outil de synthèse permettant d'obtenir des espèces organiques très élaborées.

b. Mécanisme

La réaction de Stille suit le mécanisme général des réactions de couplages catalysées par les complexes de palladium Pd (0). Ce mécanisme se compose de quatre étapes : formation de l'espèce catalytique ; addition oxydante ; transmétallation et élimination réductrice. Différents travaux réalisés par Farina[67] et Casado[68,69] ont permis de décrire chacune de ces étapes. Etant donné l'application que nous avons faite de la réaction de Stille, ce rappel bibliographique succinct sera limité aux caractéristiques des réactions de couplage direct entre un organostannanne–arylstannanne et un halogénure –ou triflate– organique en présence de $Pd^{(0)}$.

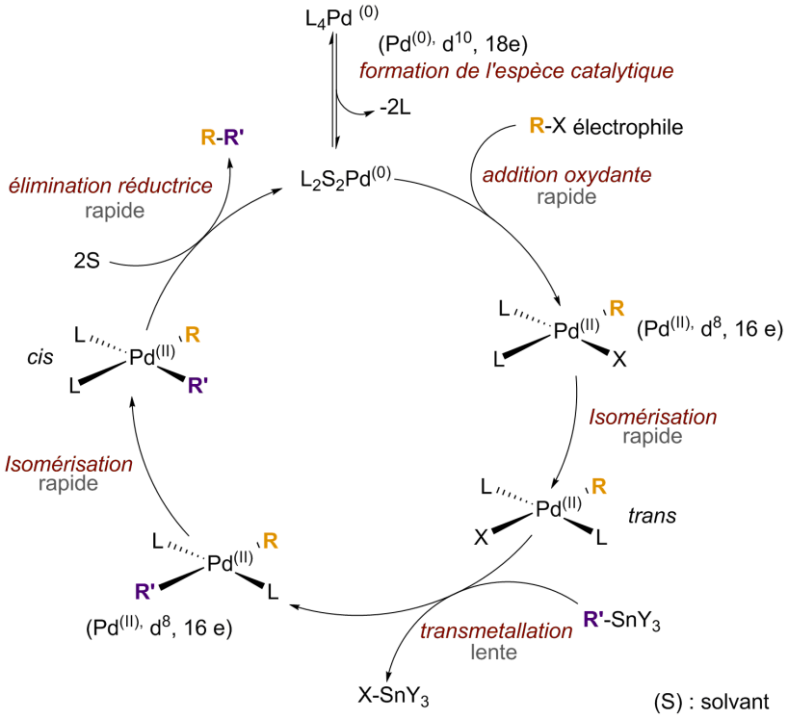


Figure 33 : Cycle catalytique d'un couplage de Stille

Formation de l'espèce catalytique

La nature de l'espèce catalytiquement active est extrêmement complexe et dépend de plusieurs facteurs (solvant, température, source de palladium). Comme le montre le schéma, pour initier le cycle catalytique cette espèce est un complexe $Pd^{(0)}L_2\ S_2$ très réactif et instable. Il est donc formé *in situ* à partir de complexes de $Pd^{(II)}$, ou de $Pd^{(0)}$ stables. Dans notre cas, l'espèce catalytique $Pd^{(0)}L_2S_2$ est générée à partir de précurseurs de palladium $Pd^{(0)}L_4$ tétracoordonnés, selon un mécanisme dissociatif. Des études cinétiques réalisées en solution par Amatore et *al*[70] ont montré que le milieu se composait essentiellement d'espèce sous la forme $Pd(PPh_3)_3$ et que l'espèce active n'était présente qu'en quantité catalytique. L'espèce catalytique est obtenue après la perte de deux ligands phosphine (Figure 15).

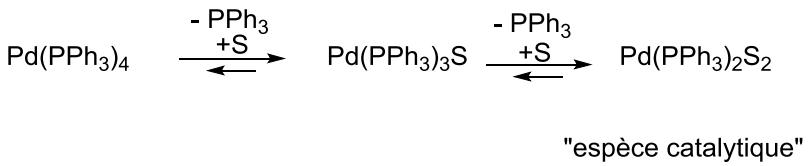


Figure 34 : Formation de l'espèce catalytique à partir du palladium tétrakistriphénylphosphine

$Pd^{(0)}L_2S_2$ est très nucléophile : deux sites de coordination peuvent être facilement libérés pour initier le processus catalytique par réaction avec un électrophile. Pour nos réactions, nous avons utilisé le complexe palladium tétrakis triphénylphosphine $Pd(PPh_3)_4$. Ce catalyseur est très communément utilisé dans ce type de réactions de couplages. Il se présente sous la forme d'un solide jaune cristallin et est sensible à l'air et à la lumière. Il est disponible commercialement mais onéreux et la qualité des différents lots n'est jamais constante. Pour nos réactions, nous l'avons systématiquement préparé à partir de $PdCl_2$.[71]

Addition oxydante

Cette étape est la plus commune de la formation de l'espèce organopalladiée. Dans notre cas, elle se produit entre l'espèce catalytique et une espèce électrophile R-X. Lors de cette étape, il y a insertion du $Pd^{(0)}$ dans une liaison de type C-X avec une oxydation concomitante du métal vers le degré d'oxydation (II). Dans un premier temps, le complexe obtenu est de type *cis* et s'isomérise rapidement pour aboutir au complexe thermodynamiquement plus stable *trans* (Figure 35).[72]

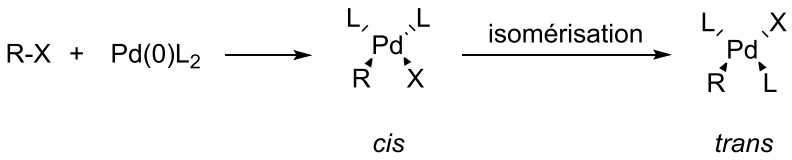


Figure 35 : Formation de l'espèce catalytique à partir du palladium tétrakistriphénylphosphine

La nature des entités R et X de l'espèce électrophile a son importance dans cette étape élémentaire. En effet, seuls les groupements R de type aryle, vinyle, et benzyle peuvent être impliqués. Des composés électrophiles R-X avec un groupement alkyle portant un hydrogène sur le carbone en β de l'halogénure aboutissent à un complexe organopalladium(II) halogéné qui peut être le siège d'une β-élimination générant un alcène, beaucoup plus rapide que la transmétallation (Figure 36). Cette β-élimination peut compromettre la réaction de couplage souhaitée.

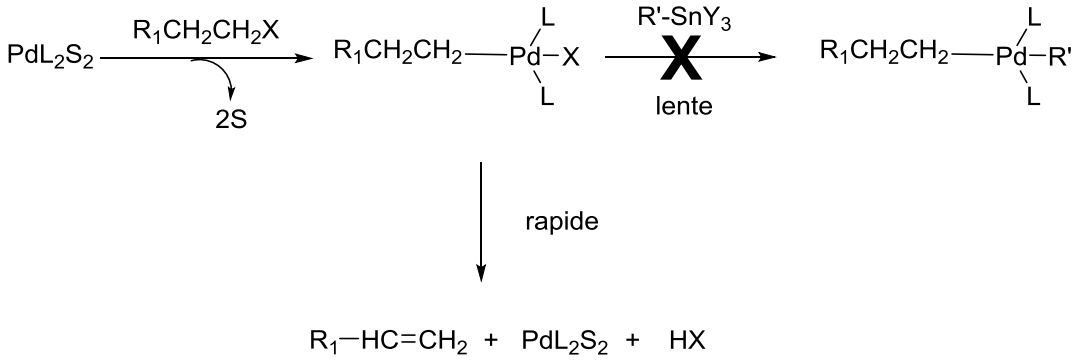


Figure 36 : β élimination d'hydrogène du complexe σ-alkylpalladium(II)

La présence de groupements électroattracteurs sur le groupement R facilitera d'autant plus l'étape élémentaire d'addition oxydante. En ce qui concerne la nature du nucléofuge, il a été montré un ordre de réactivité[73] : I > OTf > Br >> Cl. Bien que les halogènes aient été historiquement les premiers réactifs utilisés, des substrats porteurs de triflates ont aussi été employés avec succès dans ce type de couplage croisé.[74]

Transmétallation

L'étape de transmétallation constitue l'étape limitante de ce cycle catalytique. Lors de cette étape, il se produit une substitution nucléophile au niveau du complexe organopalladium (II) halogéné : l'halogénure est substitué par le groupement R' introduit par l'espèce orgastannanne $R'SnY_3$, Y étant un groupement méthyle ou butyle. L'espèce générée est un complexe *trans*-diorganopalladium(II). Lors de ses premiers travaux,[65] Stille a montré l'influence du groupement introduit par l'organostannanne sur la vitesse de transfert. L'ordre de facilité est le suivant : RC≡C > RCH=CH > Ar > $RCH=CHCH_2 \approx ArCH_2 >> C_nH_{2n+1}$. D'autres travaux ont montré que la présence de nucléophiles[75,76] dans le milieu tels que la triéthylamine ou du fluorure de césium[77] pouvaientt aussi augmenter la vitesse de la réaction de couplage. Cette augmentation s'expliquerait par la formation transitoire d'un intermédiaire pentacoordonné de l'étain, plus réactif que le composé organostannique tétravalent.[78]

Elimination réductrice

Lors de cette dernière étape, très rapide, le complexe *trans* s'isomérise en complexe *cis*. Il y a libération du produit de couplage et régénération de l'espèce catalytique $Pd^{(0)}L_2S_2$.

c. Aspects pratiques et évolution.

L'utilisation de solvants permet de réaliser la réaction de Stille en phase homogène en solubilisant le catalyseur et ceux-ci participent à la coordination du palladium.[79] Des exemples de réaction de Stille où le catalyseur est immobilisé sur support ont aussi été décrits dans la littérature.[80]

Comme nous l'avons déjà mentionné, de très nombreux exemples de réactions de couplage de Stille ont été réalisés en utilisant le complexe de palladium tétrakistriphénylphosphine. Cependant, de nombreux travaux sur les ligands[63,67,81-83] coordonnant le palladium ont été réalisés pour rendre l'étape élémentaire de transmétallation plus efficace et pour adoucir les conditions de mise en œuvre de la réaction de couplage : parmi ces résultats, l'émergence de phosphines riches en électrons telles que par exemple les tributyl- ou tricyclohexylphosphines ou la trifurylphosphine ($P(2\text{-furyl})_3$) a contribué à ces améliorations. Dans certains cas, l'utilisation du triphénylarsine ($AsPh_3$) dans le milieu[78] contribue aussi à augmenter significativement la vitesse de l'étape de transmétallation. Certains travaux reportent l'utilisation de co-catalyseurs comme l'iodure de cuivre (CuI) qui favoriserait l'étape de transmétallation via la formation d'un intermédiaire organocuprate à partir du réactif organostannylé : cet organocuprate permettrait un transfert du motif hydrocarboné plus rapide de l'étain sur le palladium.[67,84]

Dans nos mises en œuvre décrites dans ce travail, l'utilisation de CuI pour rendre les réactions de couplage plus efficaces a été essayée dans différents cas de figure. Aucune augmentation significative du rendement n'a été enregistrée, donc par la suite, cet ajout a été abandonné.

Un des inconvénients de cette mise en œuvre de la réaction de Stille est l'utilisation de dérivés de l'étain IV. En effet, ces composés présentent une certaine toxicité. Pour nos synthèses, nous avons utilisé des réactifs tributylstannylés dont le degré de toxicité est moindre que celui de leurs analogues triméthylstannanylés. Par ailleurs, l'utilisation de ces réactifs stannylés entraîne la formation de sous-produits de l'étain à l'issue de la réaction et leur élimination est assez difficile car ils sont très solubles dans les mêmes solvants que nos cibles, rendant l'étape de purification délicate. Pour éliminer une grande partie de ces dérivés, nous avons effectué au préalable des filtrations sur silice (« plugs » de silice) permettant de retenir une grande partie de ces sous-produits et facilitant les étapes de traitements. L'utilisation des dérivés de l'étain II[85] ou de

réactifs trihalogénostannannes peu toxiques, peu volatiles représentent des alternatives efficaces pour réaliser des couplages de Stille.[85,86]

3. Couplage de Yamamoto

Les couplages organométalliques catalysés par des complexes de nickel ont connu un grand essor comme outils de création de liaison carbone-carbone, avec la mise au point de la réaction de Kumada-Tamao-Corriu et l'ampleur de ses développements.[60]

Les espèces impliquées dans ce type de couplage ont été initialement des halogénures organiques et des réactifs organomagnésiens. Ces couplages, catalysés aussi par la suite par des complexes de palladium, ont pu donner des composés symétriques et dissymétriques avec de bons rendements. Dans la même période, Yamamoto[87-90] *et al.* et Semmelhack[91] proposent une voie d'accès à des motifs biaryles issus de l'homocouplage d'halogénures organiques en présence d'une quantité stoechiométrique de $Ni^{(0)}$. Yamamoto mettra en valeur cette méthode de synthèse pour l'obtention de nombreux polymères conjugués tels que des polythiophènes,[92] des polyparaphénylènes et des polyynes.[93-95]

Dès les premiers travaux sur cette réaction, Semmelhack a proposé un début de mécanisme similaire à celui de la réaction de couplage de Stille : dans la première étape élémentaire, le complexe de $Ni^{(0)}$ s'insère dans la liaison C-Br. L'étape suivante est interprétée comme une redistribution entre deux complexes organonickelés [Ar-$Ni^{(II)}L_2$-Br]. La dernière étape est une élimination réductrice qui conduit à la formation du produit d'homocouplage et de sous-produits du nickel (Figure 37). Cette réaction a exclusivement lieu dans le DMF et n'est pas catalytique en nickel. Cet inconvénient important est contrebalancé par son rendement quantitatif et par le traitement très facile du milieu réactionnel en fin de réaction

De très récents outils de synthèse récemment parus pour faire des réactions d'homocouplage dans des conditions plus respectueuses de l'environnement avec des complexes du fer mériteront d'être explorées pour nos systèmes à l'avenir.[96]

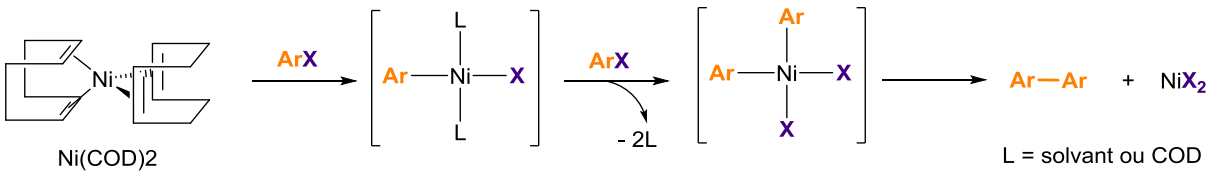


Figure 37 : Mécanisme du couplage de Yamamoto

4. Purification

Les produits étant synthétisés pour effectuer des analyses physico-chimiques ou des mesures physiques très précises (mesures de transport électronique, images de microscopie à effet tunnel (STM), mesures avancées de spectroscopie etc), un soin particulier a été apporté à la pureté des produits. En effet, l'évaluation des propriétés physiques est très exigeante en termes de qualité des produits. Deux techniques ont été essentiellement pratiquées afin d'éliminer toute impureté présente en fin de synthèse: la recristallisation ou la flash chromatographie sur gel de silice.

Les purifications des composés présentés dans ce travail ont souvent été très difficiles à réaliser malgré l'appareil de flash chromatographie que nous avions à disposition et qui nous permettait de jouer sur différents paramètres de pression et d'élution afin de diminuer la durée des purifications. Les séparations ont été réalisées sur des colonnes de silice commerciales « prépackées », prêtes à l'emploi.

La conduite expérimentale du travail de cette thèse n'aurait pas été possible sans le support technique de l'appareil de flash chromatographie. A titre d'exemple, nous avons reporté sur la figure 38 les images des plaques CCM réalisées lors d'un suivi de réaction et après purification.

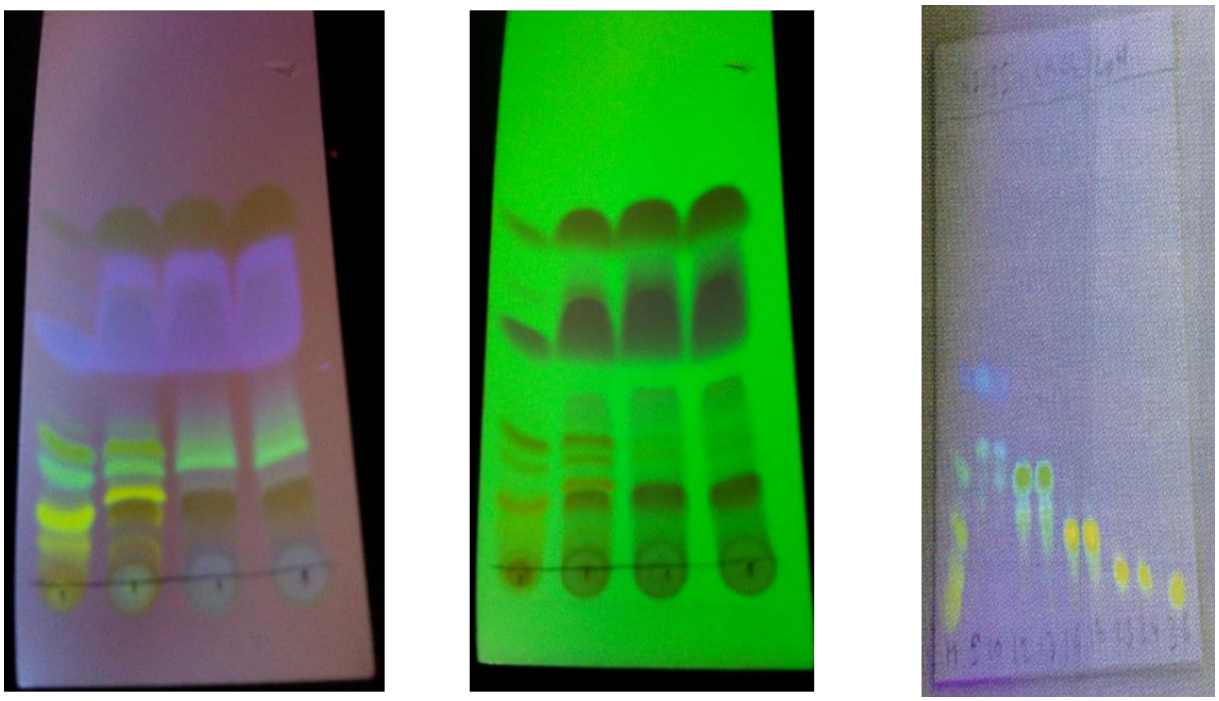


Figure 38 : Exemples de séparations usuelles.

Chapitre 2 :
Elaboration contrôlée d'une famille de fils moléculaires π-conjugués : synthèse et propriétés.

A. Elaboration de la brique moléculaire **TBT** 49

B. Fonctionnalisation du motif **TBT** 52

1. Accès à des composés difonctionnels 52

a. Dihalogénation 52

b. Formylation 52

2. Accès aux composés monofonctionnels 53

a. Monostannylation 53

b. Monobromation 54

c. Monoformylation 55

C. Choix de la chaîne 56

D. Allongement des fils moléculaires 58

1. Fils moléculaires possédant un nombre impair d'unités de répétition **TBT**. 58

a. Oligomère **3TBT** 58

i. Synthèse 58

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **3TBT** 59

b. Oligomère **5TBT** 60

i. Synthèse 60

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **5TBT** 61

c. Oligomère **7TBT** 62

2. Fils moléculaires possédant un nombre pair d'unités de répétition TBT 64

a. Oligomère **2TBT** 64

i. Synthèse 64

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **2TBT** 65

b. Oligomère **4TBT** 66

i. Synthèse 66

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **4TBT** 67

c. Oligomère **6TBT** 67

i. Synthèse 67

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **6TBT** 68

E. Caractérisations physico-chimiques 69

1. Spectrosocopie RMN du proton et du carbone 69

2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 74

3. Voltampérométrie cyclique 74

4. Spectroscopie d'absorption UV-visible et émission par fluorescence 77

5. Calculs théoriques 81

6. Mise en évidence de l'absorption biphotonique 83

7. Images de microscopie à effet tunnel sous ultra-haut vide du **3TBT**. 84

F. Conclusion 86

Dans le chapitre précédent, l'étude bibliographique a présenté divers types de fils moléculaires conjugués dont il ressort une problématique complexe pour élaborer des enchaînements 1D régioréguliers, longs, solubles et conjugués. Au laboratoire, la brique moléculaire bisthiénylène1,4-dialcoxyphénylène (**TBT**) et ses déclinaisons ont été largement étudiées comme unités de répétition de polymères conjugués et aussi comme séquences pertinentes pour avoir une conjugaison optimisée et contrôlée en fonction des substituants du segment conjugué.[57,97]

L'objectif du travail exposé dans ce chapitre vise à démontrer la pertinence de cette brique de construction pour synthétiser des enchaînements parfaitement définis, par la répétition contrôlée de ce motif afin de construire une famille homogène d'objets moléculaires 1D. Le deuxième objectif est d'évaluer comment l'allongement du fil contribue à l'évolution des propriétés électroniques, l'objectif de ces fils étant de devenir des jonctions moléculaires entre deux électrodes métalliques et d'être des outils pour évaluer le transport intramoléculaire.

Ce chapitre sera découpé en deux parties : la première partie décrira la synthèse de fils moléculaires parfaitement définis possédant un nombre croissant d'unités **TBT**. La deuxième partie abordera la caractérisation et l'évaluation des propriétés électroniques de ces segments conjugués.

A. Elaboration de la brique moléculaire TBT

Cette brique moléculaire est obtenue après quatre étapes de synthèse dont le schéma réactionnel est résumé ci-dessous (Figure 1). L'élaboration de ce motif a nécessité un travail d'optimisation des conditions opératoires. En effet, cette brique moléculaire étant l'unité de répétition des fils moléculaires que nous voulions bâtir, nous devions être capables de réaliser les différentes réactions à grande échelle pour obtenir de grosses quantités de **4**.

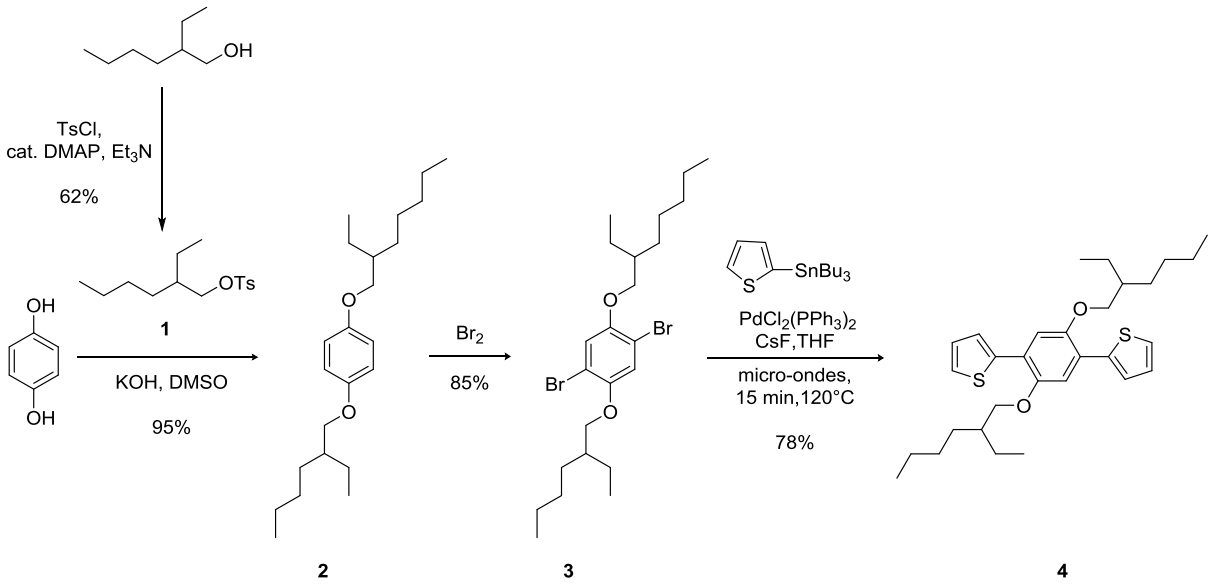


Figure 1 : Schéma réactionnel de synthèse de la brique moléculaire TBT 4.

La première étape consiste en une éthérification de Williamson entre deux équivalents de tosylate **1** et un équivalent d'hydroquinone (Figure 2).[98-100] **1** est préalablement préparé par une réaction de substitution nucléophile sur le 2- éthyl-hexan-1-ol par du chlorure de tosyle en léger excès, en milieu basique et en présence d'une quantité catalytique de DMAP. Ce tosylate est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 62% et est utilisé sans purification supplémentaire.

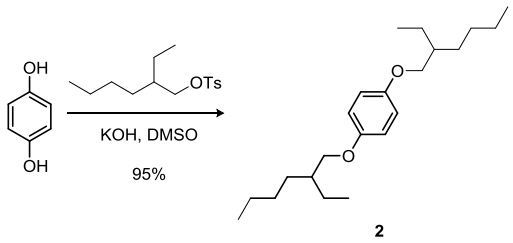


Figure 2 : Synthèse du1,4-bis-(2-éthylhexyloxy)benzène 2.

Deux équivalents de composé **1** réagissent ensuite sur le 1,4-diphénolate préalablement généré en milieu basique pour donner le 1,4-bis(2-éthylhexyloxy)benzène **2** avec un rendement de 95% après traitement.

Après cette double éthérification de Williamson, **2** est dibromé dans le chloroforme par une substitution électrophile aromatique (SEAr) pour conduire sélectivement au 1,4-dibromo-2,5-bis(2-éthylhexyloxy)benzène **3** avec un rendement de 85% (Figure 3).[101]

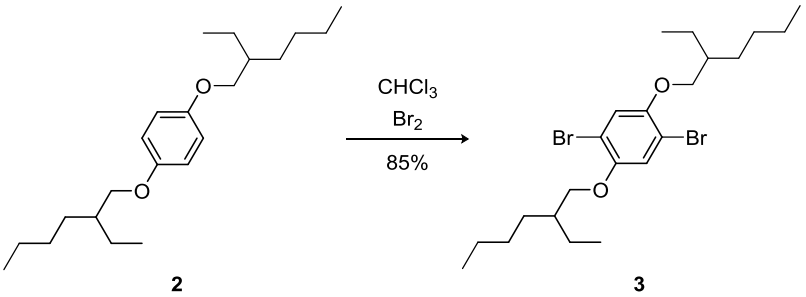


Figure 3 : Synthèse du 1,4-dibromo-2,5-bis(2-éthylhexyloxy)benzène 3.

La dernière étape de la synthèse est réalisée selon un couplage croisé de Stille entre le 1,4-dibromo-2,5-bis(2-éthylhexyloxy)benzène **3** et deux équivalents de 2-tributylstannylthiophène commercial (Figure 4). Dans un premier temps, cette synthèse a été faite dans des conditions classiques, sous activation thermique. Le produit **4** est obtenu au bout de trois jours de réaction à 80°C, avec un rendement de 47 % après une étape de purification sur colonne de silice. Ces conditions étant trop peu performantes pour une production de **4** à grande échelle, nous avons exploré l'activation de cette réaction de Stille sous micro-ondes.

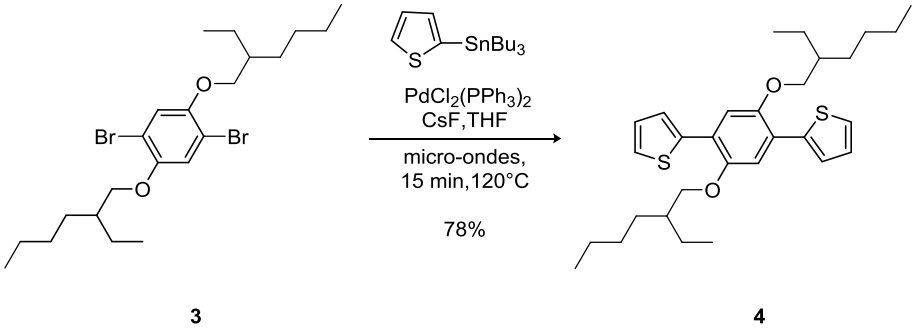


Figure 4 : Synthèse de labrique moléculaire TBT (4).

L'avantage le plus important de cette mise en œuvre sous micro-ondes est la réduction du temps de réaction. Les conditions opératoires ont été optimisées afin d'augmenter le rendement de la réaction et ces conditions sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Réactifs	Conditions micro-ondes	Rendement
composé dibromé **3** (1 éq) 2-tributylstannylthiophène (2,5 éq) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0,04 éq), CsF (2,5 éq) THF (8 mL)	1er palier : P = 150 W, T = 40°C, 30 s 2ème palier : P = 300 W, T = 120°C, 15 min	78 %

Tableau 1 : Récapitulatif des conditions opératoires pour l'obtention de 4.

L'utilisation du dichloro-bis(triphénylphosphine)palladium (II) comme précatalyseur est plus simple que celle du complexe ($Pd(PPh_3)_4$) qui nécessite une conservation sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. L'affinité entre le fluor et l'étain facilite probablement l'étape élémentaire de transmétallation lors de l'acte catalytique.[78]

L'optimisation a aussi été réalisée sur les étapes de traitements. Nous sommes maintenant capables de purifier le produit **4** sans recourir à l'utilisation d'une colonne de chromatographie. En effet, une filtration du brut réactionnel sur une couche de silice (« plug » de silice) permet d'éliminer les sous-produits de la réaction ; une recristallisation dans un mélange EtOH/MeOH (1/1) permet d'obtenir le **TBT** (**4**) sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 78 %.

Cette méthode d'activation sous micro-ondes nous permet donc de produire de grosses quantités de **TBT** dans une échelle de temps réduite par rapport à la voie thermique. **4** est actuellement produit à l'échelle de plusieurs centaines de grammes. La synthèse de cette brique étant optimisée, nous en avons étudié différentes fonctionnalisations en vue de l'allongement du système conjugué.

B. Fonctionnalisation du motif TBT

1. Accès à des composés difonctionnels

a. Dihalogénation

La dihalogénation du composé **4** (Figure 5) a été réalisée en α des atomes de soufre des thiophènes terminaux en introduisant dans le milieu du N-iodosuccinimide ou du N-bromosuccinimide pour accéder au dérivé diiodé **5** ou dibromé **6** respectivement.[102] Dans les deux cas, nous avons à chaque fois introduit un léger excès de ces réactifs pour que les deux positions soient halogénées.

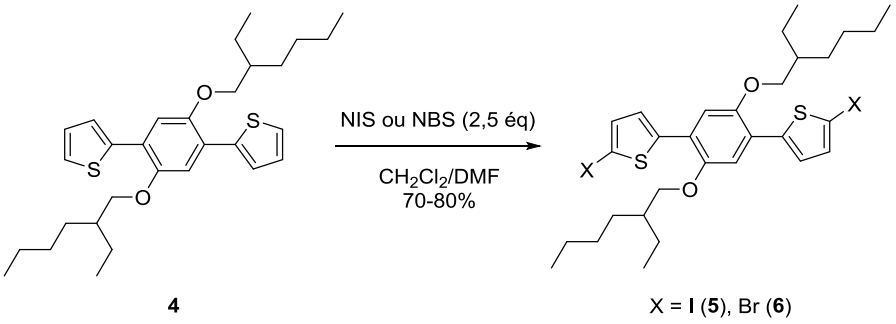


Figure 5 : Dihalogénation du composé 4.

Après 16 heures de réaction et une recristallisation dans l'éthanol, les produits dihalogénés **5** et **6** ont été obtenus sous la forme de cristaux avec des rendements variant entre 70 et 80%.

b. Formylation

Pour l'introduction de la fonction aldéhyde sur le composé **4** de manière symétrique**,** en α du soufre du thiophène, nous avons utilisé la réaction de Vilsmeier.[103] Le réactif de Vilsmeier constitué d'un fort excès de $POCl_3$ (5eq.) dans du DMF est ajouté à une solution de **4** dans le 1,2-dichloroéthane. Après traitement et purification par flash chromatographie, le produit diformylé **10** est isolé avec 69% de rendement. Ce produit est original et n'a encore jamais été reporté dans la littérature.

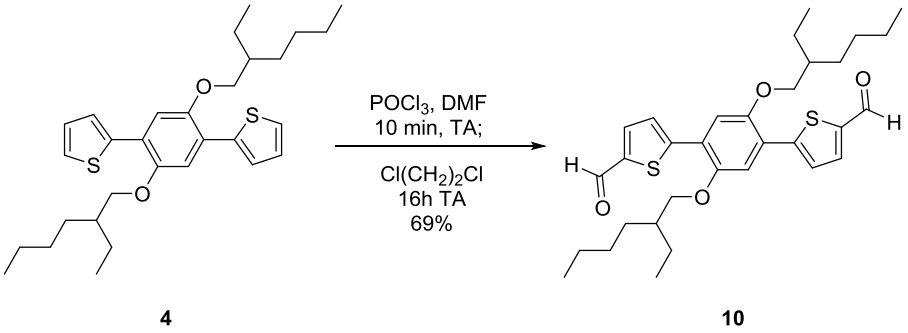


Figure 6 : Formylation symétrique du composé 4.

2. Accès aux composés monofonctionnels

Pour élaborer des intermédiaires monofonctionnalisés de **4,** qui est un composé symétrique, l'accès à un intermédiaire monolithié est primordial. Cet intermédiaire monolithié est obtenu en introduisant un équivalent de *n*-butyllithium qui permettra la formation du carbanion en α du soufre d'un seul thiophène. L'ajout de nBuLi se fait goutte à goutte et à basse température afin de ne pas compromettre la sélectivité recherchée.

a. Monostannylation

L'espèce monostannylée **7** (Figure 7) est obtenue par réaction du chlorure de tributylétain sur l'anion formé. Une fois cet ajout effectué, à une température de -10°C, la réaction est laissée sous agitation pendant 16 heures avec un retour progressif à température ambiante. Ce dérivé n'a pas fait l'objet d'une purification supplémentaire et a été introduit directement dans les réactions de couplage.

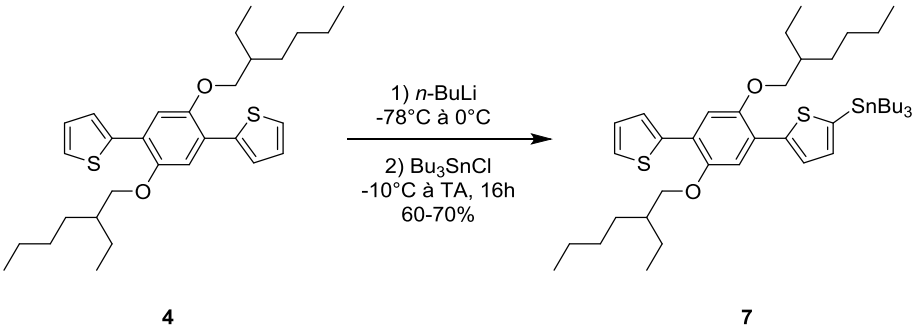


Figure 7 : Synthèse du dérivé monostannylé 7.

Néanmoins un contrôle RMN du proton a été effectué pour contrôler la qualité de l'espèce monostannylée obtenue. Nous avons alors constaté une grosse différence au niveau des déplacements chimiques et de la résolution des signaux lorsque la RMN du proton était effectuée dans le chloroforme deutéré ou dans le benzène deutéré. En effet, dans le chloroforme deutéré le

spectre du proton indique une monostannylation quasi-totale et sélective alors que, dans le benzène deutéré, le spectre du proton montre que le brut réactionnel est constitué de trois espèces : l'espèce monostannylée **7**, l'espèce distannylée et le substrat initial **4** (Figure 8). A l'aide de la courbe d'intégration, nous avons pu estimer le pourcentage d'espèce monostannylée **7** : sur l'ensemble des réactions effectuées, ce pourcentage varie entre 60 et 70%, la proportion de **4** varie de 20 à 25% et celle du composé distannylé de 10 à 15%. Pour des raisons de stabilité et de toxicité relative des dérivés stannylés, la purification de ce brut sur colonne de silice n'a jamais été réalisée.

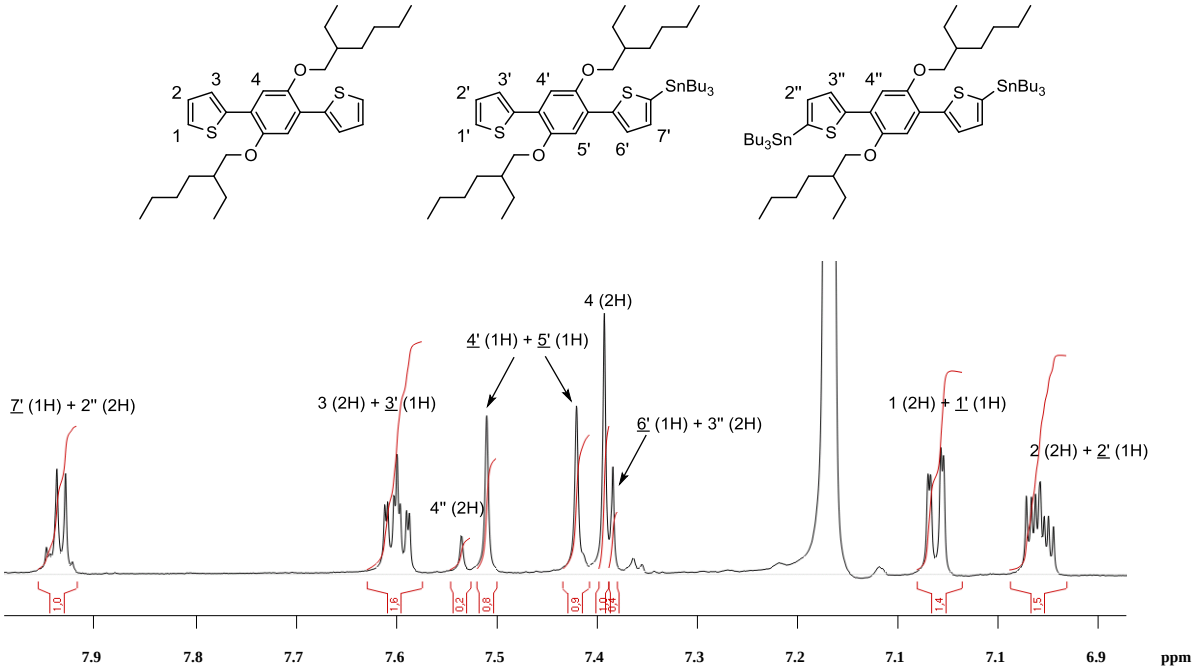


Figure 8 : RMN du proton de 7 dans le benzène deutéré

b. Monobromation

De même, le dérivé monobromé **8** a été synthétisé, par réaction à -78°C, du tétrabromométhane (CBr_4) sur le produit de monolithiation de **4**. Cette monobromation est une réaction rapide (10 minutes) mais a néanmoins nécessité une purification sur colonne de silice pour séparer le produit monobromé **8** du réactif **4** et du produit dibromé **6**. Le produit **6** est consécutif de la présence de l'intermédiaire dilithié toujours formé lors de la réaction de monométallation. Après purification, **8** a été obtenu sous forme d'huile avec un rendement de 70% (Figure 9).

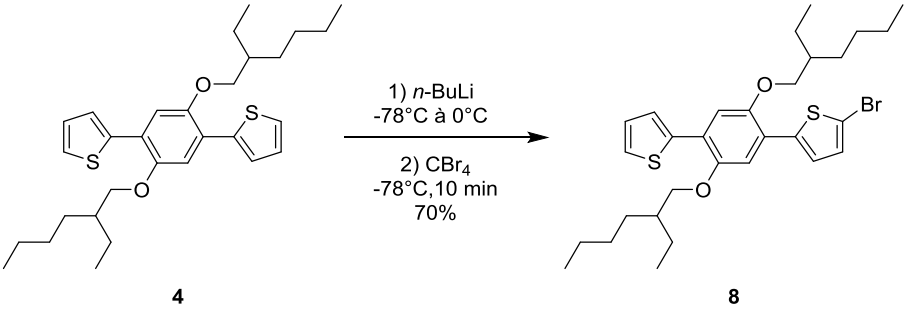


Figure 9 : Synthèse du composé monobromé 8.

Parallèlement, nous avons aussi tenté d'obtenir ce composé monobromé **8** à partir de l'espèce dibromée **6** par réduction sélective d'une liaison C-Br avec un équivalent de *n*-butyllithium. **8** a été obtenu avec un rendement de 70%.

Les deux méthodes d'accès à ce composé original **8** semblent équivalentes d'un point de vue préparatif mais la première voie de synthèse via la monolithiation de **4** est la méthode la plus pertinente car elle est plus directe et permet de s'affranchir de l'étape de dibromation dans la synthèse de **8**.

c. Monoformylation

La monoformylation a également été réalisée par la réaction de Vilsmeier en jouant sur la concentration du réactif pour fonctionnaliser **4** en α du soufre du thiophène. Sous atmosphère inerte, un léger excès de $POCl_3$ dans le DMF a été ajouté goutte à goutte à une solution de **4** dans le 1,2- dichloroéthane ; le composé monoformylé **9** a été isolé après purification sur colonne de silice avec un rendement de 69% (Figure 10).

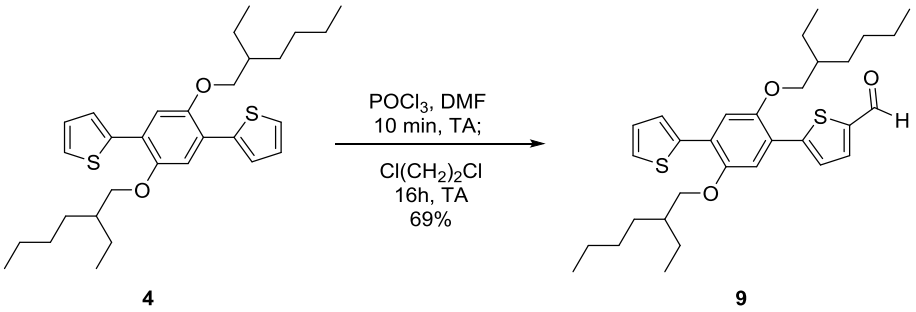


Figure 10 : Synthèse du composé monoformylé 9.

Nous venons de montrer que la brique moléculaire **TBT** peut être substituée par différentes fonctions. Nous disposons de plusieurs intermédiaires pour faire croître de manière contrôlée les fils moléculaires dont la synthèse sera discutée dans la suite du chapitre.

C. Choix de la chaîne

Pour réaliser les mesures de transport électronique intramoléculaire, notre projet est d'élaborer des fils moléculaires parfaitement définis de longueur élevée, isolés les uns des autres et solubles pour rester analysables et utilisables. La nature des chaînes latérales conditionne ces propriétés de solubilité ainsi que l'aptitude des segments conjugués à interagir par π-stacking. Afin de choisir la chaîne latérale qui donne le meilleur compromis entre la solubilité et le caractère isolé des fils, divers motifs ont d'abord été évalués sur la brique moléculaire de base **TBT**, décrite ci-dessus.

Les tests de solubilités ont été faits dans les différents solvants organiques courants du laboratoire (CH_2Cl_2, cyclohexane, THF). La propension à l'agrégation des motifs **TBT** différemment substitués a été évaluée en comparant les maxima des spectres d'absorption en solution et en film sur verre (Figure 11) : un déplacement bathochrome important en film rend compte d'une association par π-stacking des segments conjugués ; lorsque la différence de longueurs d'ondes est petite, les motifs conjugués sont mieux isolés les uns des autres. La figure 11 montre par exemple que les chaînes octyloxy défavorisent l'individualisation des fils par rapport aux chaînes 2-éthyl-hexyloxy.

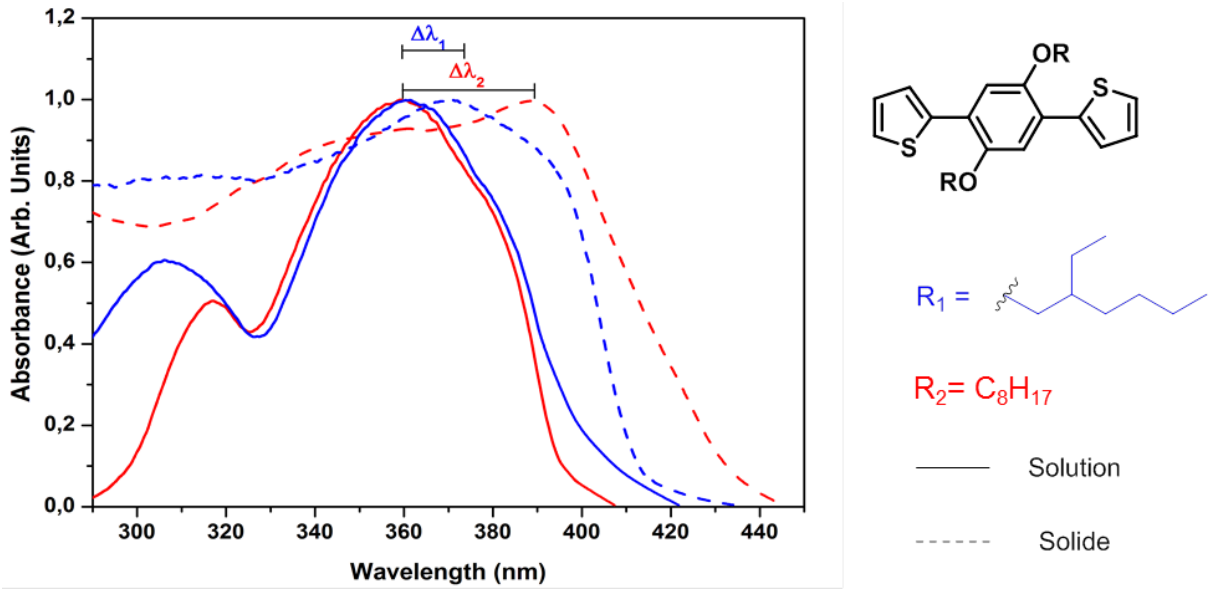
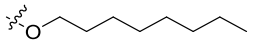
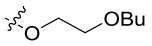
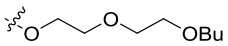
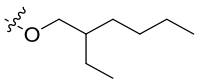
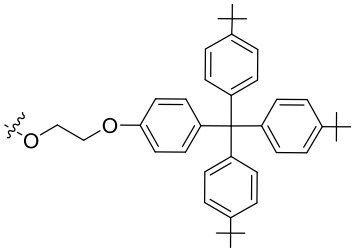
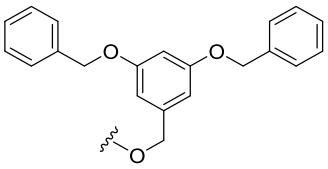
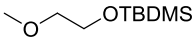
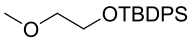


Figure 11 : Spectres d'absorption de briques TBT en solution et en film ($\Delta\lambda_1$ correspond à R_1, $\Delta\lambda_2$ correspond à R_2).

Le tableau 2 récapitule l'ensemble des différents substituants encombrés et (/ou) solubilisants utilisés. Les motifs encombrés [e] et [f] ont conduit à des **TBT** insolubles et ont été abandonnés pour des chaînes alkyles plus classiques, éthers oxydes [c], linéaires [a], ramifiées [d] ou bien terminées par un groupement silylé encombré [g]et [h]. Le meilleur compromis entre la solubilité,

le caractère isolé des fils et la facilité de l'obtention du motif élémentaire a été obtenu pour la chaîne 2-éthylhexyle. En effet, l'effet bathochrome est très faible, la solubilité est grande et la purification aisée.

Chaînes latérales solubilisantes	***S****	**Absorption UV (THF)**		**Δλ (nm)**	**Facilité de synthèse et de purification**
		λ_{max} solution (nm)	λ_{max} solide (nm)		
 a	-	360	388	28	++
 b	+	358	365	7	++
 c	++	355	365	10	++
 d	+++	363	374	11	+++
 e	--	355	367	12	-
 f	--	358	370	12	-
 g	++	365	385	20	+++
 h	++	357	362	5	++

* **S** : solubilité

Tableau 2 : Etude de l'individualisation des briques élémentaires TBT.

A ce stade, nous disposons d'une unité de répétition conjuguée soluble, facilement fonctionnalisable qui nous permet d'élaborer des cibles unidimensionnelles de manière contrôlée et interagissant peu les unes avec les autres par interaction de type π-stacking.

D. Allongement des fils moléculaires

Deux stratégies ont été mises en œuvre dans l'allongement de ces fils moléculaires selon que le nombre d'unités de répétition **TBT** est pair ou impair. Dans un premier temps, nous présenterons les fils obtenus avec un nombre impair d'unités de répétition, leur synthèse mettant en œuvre la réaction palladocatalysée de couplage croisé de Stille. Ensuite, l'élaboration des fils possédant un nombre pair d'unités de répétition sera détaillée. L'élaboration des oligomères possédant un nombre impair d'unités de répétition avait été débutée avant mon arrivée au laboratoire, par Marie-Agnès Lacour en stage post-doctoral au laboratoire. Mes travaux débutent au niveau de la fonctionnalisation du **5TBT**.

1. Fils moléculaires possédant un nombre impair d'unités de répétition TBT.

a. Oligomère 3TBT

i. Synthèse

Le premier oligomère que nous ayions synthétisé a été le **3TBT** (**14**), molécule possédant un enchaînement de 9 cycles aromatiques (Figure 12), mesure 3,6 nm, évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Parameterized Model number 3).

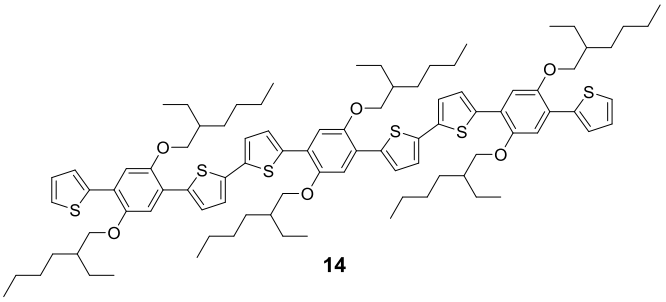


Figure 12 : Oligomère 3TBT

Pour obtenir cet enchaînement, deux liaisons carbone-carbone ont dû être créées pour aboutir au **3TBT**. Un double couplage organométallique de Stille entre deux unités de **TBT** monostannylé **7** et un équivalent de **TBT** diiodé **5** a permis d'obtenir, après 16h de réaction à 80°C, le composé **14** avec un rendement de 45%, après purification par flash chromatographie sur colonne de silice (Figure 13). Ce composé se présente sous la forme d'une poudre orange et est produit à l'échelle de 5 grammes.

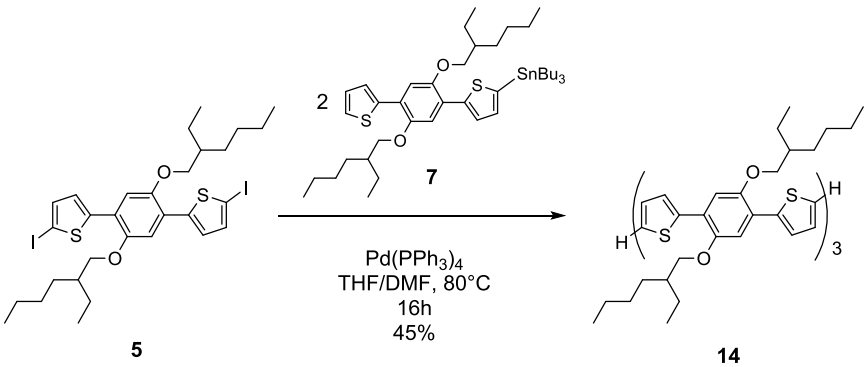


Figure 13 : Schéma de synthèse de l'oligomère 3TBT

La purification de **14** a été délicate à cause de la présence de sous-produits ayant des rapports frontaux très proches en chromatographie sur couches minces. **14** reste le produit majoritaire de cette réaction ; cependant ces sous-produits semblent être des oligomères plus longs probablement formés pendant la réaction à cause de la petite fraction de dérivé distannylé présent dans le réactif monostannylé utilisé. L'analyse RMN du proton a confirmé qu'il s'agissait d'oligomères supérieurs, qui enchaînent 4 ou 5 unités **TBT**. Compte tenu de leur valeur ajoutée, nous nous sommes aussi attachés à isoler ces termes supérieurs.

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **3TBT**

Deux types de fonctionnalisation de **14** ont été tentés en vue de l'allongement des fils moléculaires : la dihalogénation permettra d'obtenir l'oligomère **5TBT** grâce au couplage de Stille (*vide supra*) tandis que la monohalogénation aboutira à l'oligomère **6TBT**, par le couplage de Yamamoto (*vide supra*).

- Dihalogénation du **3TBT**

Comme pour la dihalogénation du composé **4**, l'introduction dans le milieu réactionnel d'un large excès de N-iodosuccinimide ou de N-bromosuccinimide (Figure 14) a permis de substituer les protons positionnés en α des atomes de soufre des thiophènes terminaux et d'obtenir respectivement les composés diiodé **15** ou dibromé **16**.

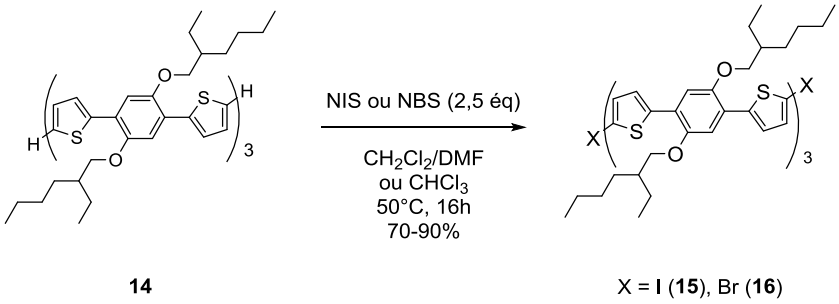


Figure 14 : Dihalogénation du composé 14

Après 16 heures de réaction et les étapes de traitements classiques, les produits dihalogénés ont été obtenus sous la forme de solides orange-rouge avec des rendements variant entre 70 et 90%. Ces composés sont des produits originaux, non encore décrits dans la littérature. L'avancement des réactions d'halogénation a été suivi par RMN du proton et celles-ci ont été poussées le plus loin possible, jusqu'au maximum de conversion afin de simplifier les étapes de purification. Les substrats gagnant en valeur ajoutée au fur et à mesure de l'allongement des fils, nous n'avons pas tenté de recristalliser ces produits dihalogénés afin de limiter la perte de produit.

- Monohalogénation du **3TBT**

De longs oligomères monofonctionnalisés sont peu décrits dans la littérature et représentent un défi de synthèse. Dans un premier temps, nous avons tenté de transposer le protocole utilisé pour le composé **4** en passant par la réaction du tétrabromure de carbone sur un intermédiaire monolithié**.** Malgré l'introduction d'un équivalent de *n*-butyllithium, le produit de monolithiation n'a jamais été obtenu. La délocalisation de la charge du carbanion sur l'ensemble du système conjugué, rendant le carbone terminal en alpha du soufre moins réactif, peut expliquer l'absence de réaction. Des ajouts de TMEDA ou de terbutoxyde de potassium pour aider la déprotonation sur le carbone terminal se sont révélés inopérants. De manière alternative, la monobromation de **14** a été envisagée en n'impliquant qu'un seul équivalent de N-bromosuccinimide (NBS), étant donné que la dibromation a lieu avec 2,5 équivalents de ce réactif. Pour favoriser une meilleure sélectivité, nous avons introduit le NBS goutte à goutte et à 0°C (Figure 15).

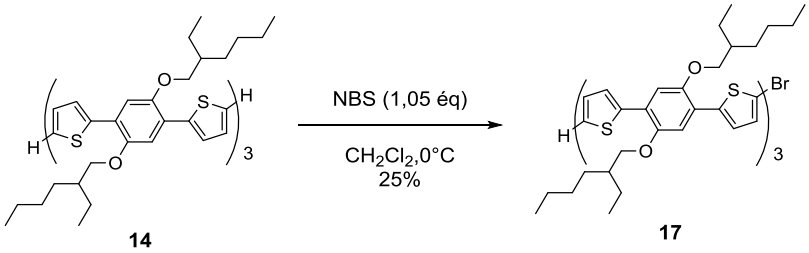


Figure 15 : Monohalogénation du composé 14

Malgré ces précautions opératoires, nous avons obtenu un mélange de trois produits avec des rapports frontaux très proches en chromatographie sur couches minces correspondant au produit monohalogéné **17**, au produit dihalogéné **16** et au substrat **14**. Toutefois, **17** qui est un produit original a été obtenu avec un rendement de 25% après une étape de purification sur colonne.

b. Oligomère 5TBT

i. Synthèse

L'oligomère **5TBT** (**20**) enchaîne une succession de 15 cycles aromatiques et mesure 6 nm évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Figure 16).

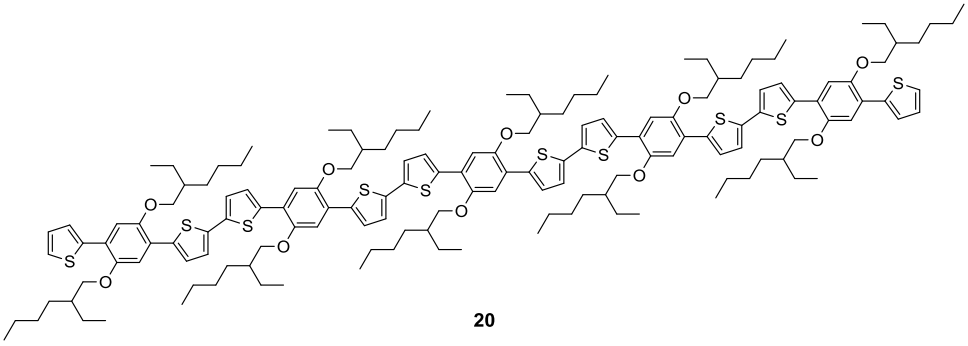


Figure 16 : Oligomère 5TBT

Pour obtenir cet enchaînement, un double couplage organométallique de Stille entre deux unités de **TBT** monostannylé **7** et un équivalent de **15** a permis d'obtenir, après 16h de réaction à 80°C, le composé **20** avec un rendement de 21%, après purification par flash chromatographie sur colonne de silice (Figure 17). Ce composé se présente sous la forme d'un solide rouge et est produit à l'échelle du gramme.

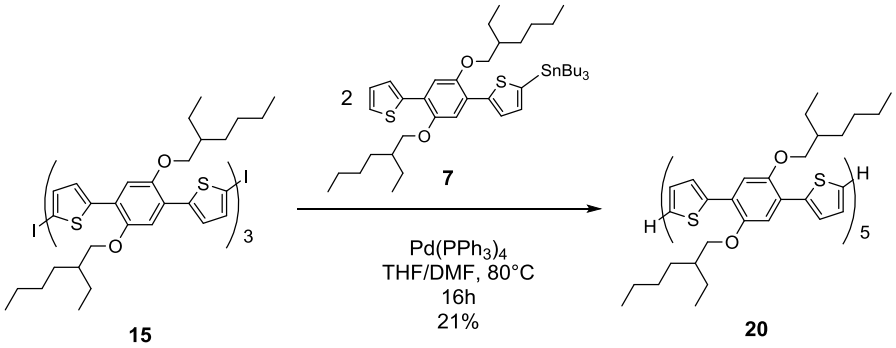


Figure 17 : Schéma de synthèse de l'oligomère 5TBT

Comme pour **14**, la purification de **20** a été délicate à cause de la présence de sous-produits ayant des rapports frontaux très proches, en chromatographie sur couches minces. Néanmoins, nous avons pu isoler **20** qui est le produit majoritaire de la réaction. Les autres sous-produits n'ont pas été isolés car nous n'avons pas pu les séparer.

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **5TBT**

Nous n'avons tenté qu'un seul type de fonctionnalisation de **20** pour continuer l'allongement des fils moléculaires afin d'obtenir le **7TBT** via un couplage de Stille. Pour cela, nous nous sommes attachés à préparer le 5**TBT** dihalogéné.

- Dihalogénation

Comme pour les dihalogénations des composés **4** et **14**, l'introduction dans le milieu réactionnel d'un large excès de N-iodosuccinimide ou de N-bromosuccinimide (Figure 18) a permis de

substituer les protons positionnés en α des atomes de soufre des thiophènes terminaux et d'obtenir respectivement les composés diiodé **21** ou dibromé **22**.

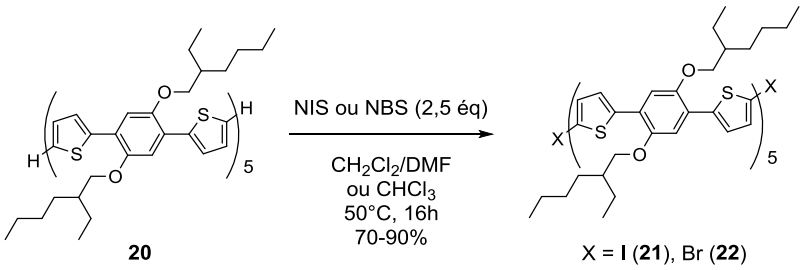


Figure 18 : Dihalogénation du composé 20.

Après 16 heures de réaction et les étapes classiques de traitement, les produits dihalogénés, qui sont des produits originaux, ont été obtenus sous la forme de solides rouges avec des rendements variant entre 70 et 90%.

c. Oligomère 7TBT

L'oligomère **7TBT** (**25**) enchaîne une succession de 21 cycles aromatiques et mesure 8,4 nm évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Figure 19).

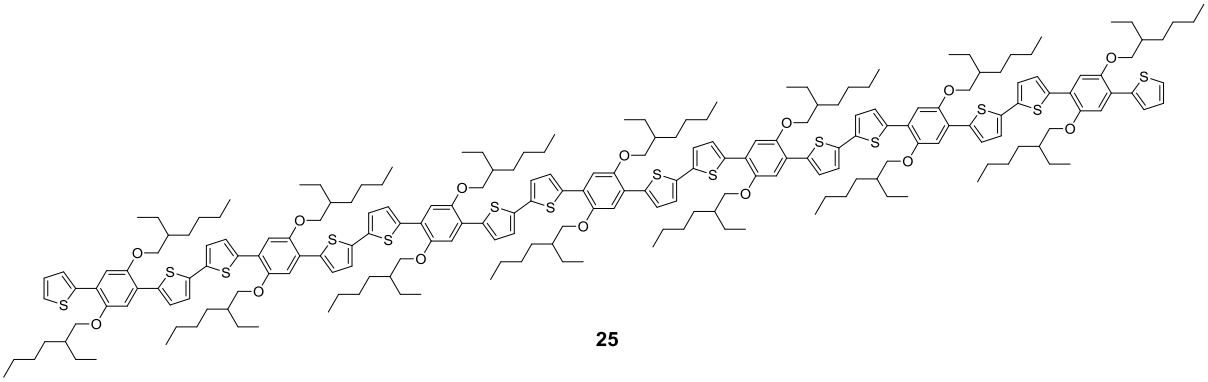


Figure 19 : Oligomère 7TBT.

Un double couplage organométallique de Stille entre deux unités de **TBT** monostannylé **7** et un équivalent de **21** a permis d'obtenir, après 16h de réaction à 80°C, le composé **25** avec un rendement de 36% (Figure 20). Ce composé, qui est un produit original, se présente sous la forme d'un solide rouge foncé et a été produit à l'échelle de 300 mg.

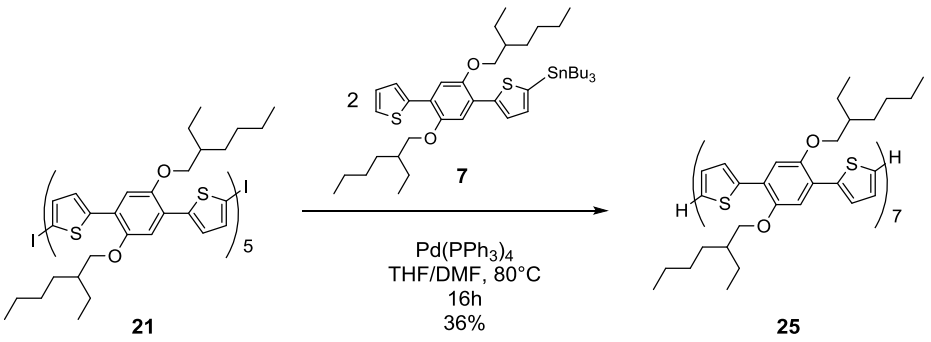


Figure 20 : Schéma de synthèse de l'oligomère 7TBT.

Nous n'avons pas entrepris la purification sur colonne chromatographique de ce composé **25**. En effet, l'analyse du milieu réactionnel par chromatographie sur couches minces montre que le brut déposé après cette réaction éluait très peu et qu'une séparation n'apparaissait pas, quelles que soient les conditions d'élution. Néanmoins, nous avons effectué un lavage à l'éther du mélange réactionnel pour permettre d'éliminer des impuretés. A partir des courbes d'intégration associées aux déplacements chimiques des signaux, l'analyse RMN du proton a montré que nous avons obtenu très majoritairement de l'oligomère **7TBT**. En RMN du carbone ^{13}C, la comparaison des intensités des carbones analogues au sein de cette série homogène démontre aussi que l'on a préparé du **7TBT**. En spectrométrie de masse (MALDI), apparaît un pic caractéristique à 3478,4, correspondant à $[M-H]^+$, qui confirme que l'on a obtenu du **7TBT**, la masse calculée étant de 3478,8.

Au fur et à mesure de l'allongement des fils, la solubilité dans les solvants polaires, et apolaires surtout, diminue considérablement. La limite de solubililité du **7TBT** dans les milieux polaires est aussi très rapidement atteinte et c'est la raison pour laquelle nous n'avons ni réalisé de purification chromatographique ni envisagé de fonctionnalisation ultérieure pour allonger encore notre fil moléculaire via un nouveau couplage de Stille sur ce substrat.

Nous venons de présenter la synthèse de trois fils obtenus avec un nombre impair d'unités de répétition, augmentant grâce à la réaction de couplage croisé palladocatalysé de Stille. Lors de ces couplages, ces fils moléculaires ont été les produits majoritaires et ont pu être caractérisés par différentes méthodes *(vide infra*). Nous allons maintenant présenter les synthèses des fils moléculaires analogues, possédant un nombre pair d'unités de répétition.

2. Fils moléculaires possédant un nombre pair d'unités de répétition TBT.

Ce travail a été fait en collaboration avec Claude Niebel en stage post-doctoral au laboratoire.

a. Oligomère 2TBT

i. Synthèse

L'oligomère **2TBT** (**11**) présente un enchaînement de 6 cycles aromatiques et mesure 2,4 nm évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Figure 21).

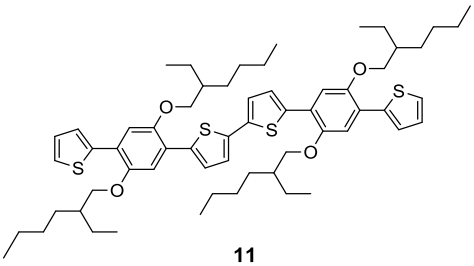


Figure 21 : Oligomère 2TBT

Cet oligomère a été obtenu de deux manières. Dans un premier temps, un couplage oxydant sur l'unité de répétition **TBT** (**4**) a été réalisé et a permis d'obtenir l'oligomère **11** avec un rendement de 54% après purification (Figure 22). La purification par flash chromatographie sur colonne a permis d'isoler **11** et de récupérer l'intégralité du composé **4** qui n'avait pas réagi.

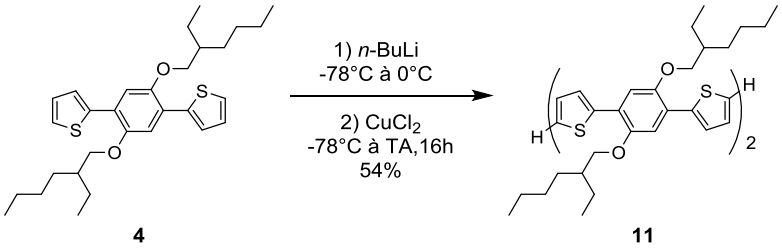


Figure 22 : Schéma de synthèse de l'oligomère 2TBT via le couplage oxydant

Une deuxième voie pour élaborer **11** valorise le dérivé monobromé **8** de l'unité de répétition qui est engagé dans une réaction d'homocouplage mettant en œuvre la réaction de Yamamoto (Figure 23).[92] Dans un premier temps, nous avons fait réagir des quantités stœchiométriques de complexe bis(cyclooctadiène)nickel(0), de 1,5-cyclopentadiène et de 2,2'-bipyridine pendant quelques minutes dans le toluène. L'oligomère **8,** en solution dans le toluène, est ajouté au réactif préalablement préparé et la réaction se poursuit deux heures à 80°C.

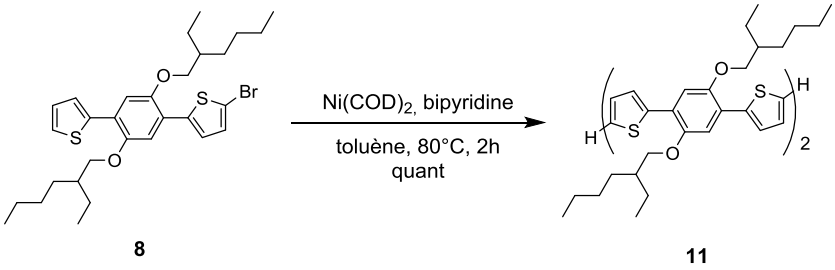


Figure 23 : Schéma de synthèse de l'oligomère 2TBT via le couplage de Yamamoto.

Après les étapes de traitement, le produit **11** est obtenu de manière quantitative, à l'échelle de 10 grammes et n'a pas nécessité de purification sur colonne de chromatographie. Ce composé se présente sous la forme d'un solide jaune et a été produit à l'échelle de 10 grammes.

Nous avons mis en œuvre cet outil de synthèse avantageux pour développer la synthèse d'oligomères pairs tels que les **4TBT** et **6TBT** que nous n'obtenions que comme sous-produits des couplages de Stille précédents, après des purifications longues et compliquées. Pour cela, nous nous sommes donc attachés à optimiser la monohalogénation des oligomères **2TBT** et **3TBT**, qui seront des réactifs dans l'élaboration des cibles visées. Parallèlement, nous présenterons aussi l'étude de la dihalogénation des **2TBT**, **4TBT** et **6TBT** dont les produits seront valorisés au chapitre suivant quand les fils moléculaires seront fonctionnalisés avec des motifs soufrés capable d'interagir avec des électrodes d'or.

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **2TBT**

- Diiodation

Comme pour l'unité de répétition **4**, la diiodation a été réalisée, à température ambiante, en introduisant dans le milieu réactionnel 2,5 équivalents de N-iodosuccinimide (Figure 24) afin d'obtenir le composé diiodé **12** par substitution des protons en α des atomes de soufre des thiophènes terminaux, par de l'iode.

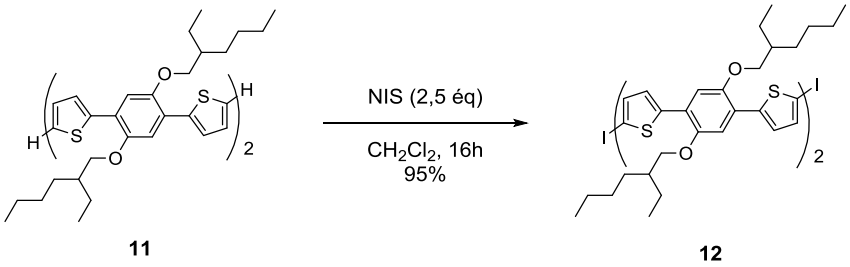


Figure 24 : Dihalogénation du 2TBT.

Après 16 heures de réaction et les étapes de traitements classiques, le produit diiodé a été obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 95%.

- Monobromation

Pour la monobromation du **2TBT** (**11**), nous avons adopté la méthode de monobromation du **3TBT** *(vide supra)* en introduisant dans le milieu un léger excès (1,05 équivalent) de N-bromosuccinimide à basse température. Tout le substrat **11** est converti au bout d'une heure de réaction et le composé monobromé **13** est obtenu avec un rendement de 35% après les étapes classiques de traitement et une purification sur colonne de chromatographie (Figure 25).

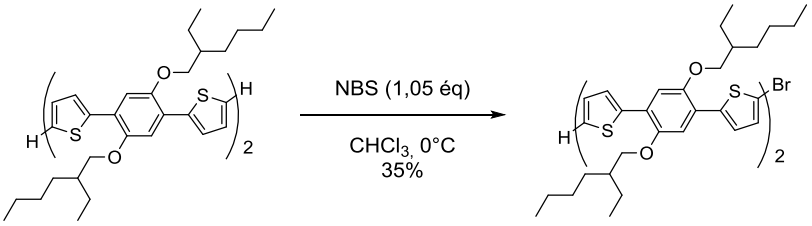


Figure 25 : Monohalogénation du 2TBT.

b. Oligomère 4TBT

i. Synthèse

L'oligomère **4TBT** (**18**) présente un enchaînement de 12 cycles aromatiques et mesure 4,8 nm évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Figure 26).

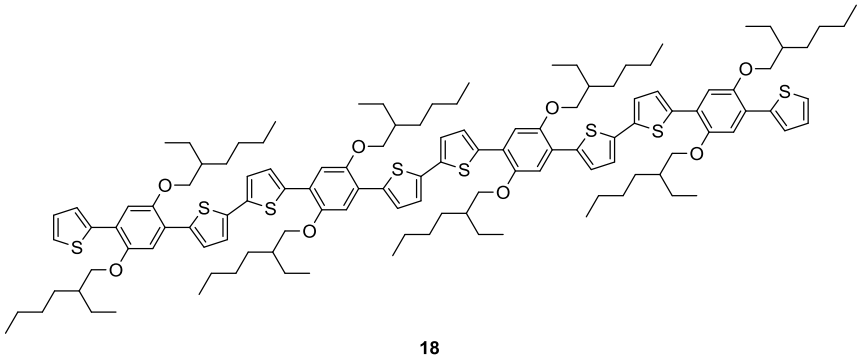


Figure 26 : Oligomère 4TBT

Cet oligomère a été obtenu en engageant le réactif monobromé **13** dans une réaction d'homocouplage de Yamamoto dans les mêmes conditions que pour le fil moléculaire **2TBT**. De même, le **4TBT** a été obtenu de manière quantitative et il n'a pas été utile de le purifier par

chromatographie (Figure 27). Ce composé se présente sous la forme d'un solide rouge orangé et a été produit à l'échelle de deux grammes.

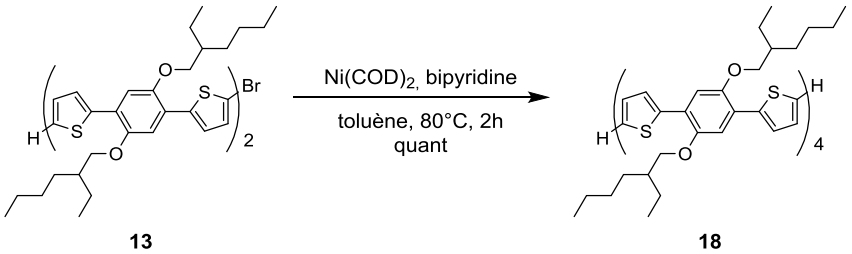


Figure 27 : Schéma de synthèse de l'oligomère 4TBT.

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **4TBT**

Pour la fonctionnalisation de l'oligomère **4TBT**, seule la réaction de diiodation été envisagée et réalisée en utilisant le N-iodosuccinimide comme réactif de iodation, soit 2,5 équivalents de N-iodosuccinimide dans un mélange chloroforme/DMF (1/1) à 50°C pour aboutir, au bout de 24h, à une conversion totale du substrat (Figure 28).

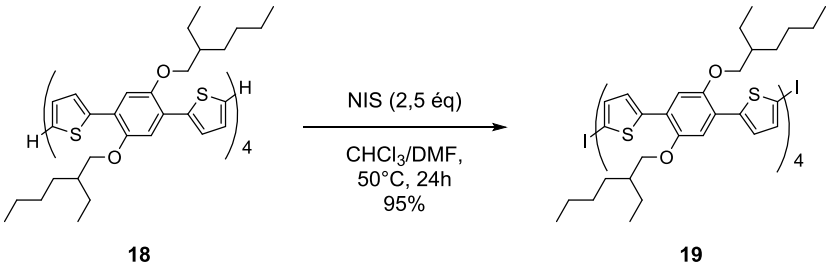


Figure 28 : Dihalogénation du 4TBT

Après les étapes classiques de traitement, le produit diiodé **19** a été obtenu sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 95%.

c. Oligomère 6TBT

i. Synthèse

L'oligomère **6TBT** (**23**) présente un enchaînement de 18 cycles aromatiques et mesure 7,2 nm évalués par la méthode semi-empirique PM3 (Figure 29).

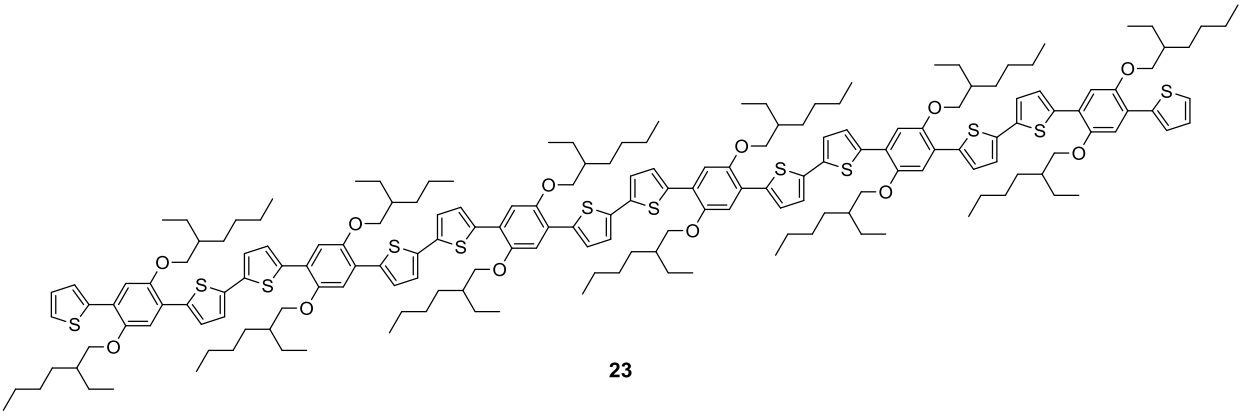


Figure 29 : Oligomère 6TBT.

Cet oligomère a été obtenu par réaction d'homocouplage de Yamamoto sur le réactif monobromé **17** dans les mêmes conditions que pour la synthèse les fils moléculaires **2TBT** et **4TBT**. Le **6TBT** a été obtenu de manière quantitative et, comme pour les **2TBT** et **4TBT**, sa préparation n'a pas nécessité de purification par colonne de chromatographie (Figure 30). Ce composé se présente sous la forme d'un solide rouge et a été produit à l'échelle du gramme.

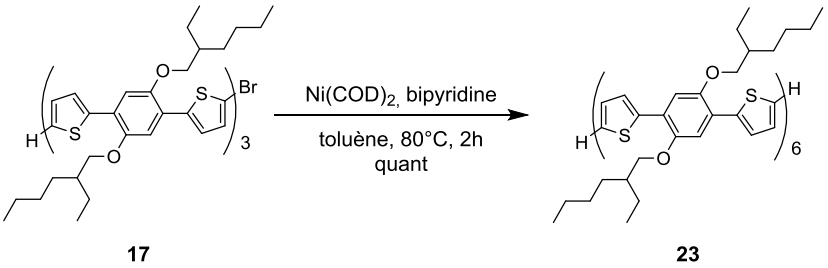


Figure 30 : Schéma de synthèse de l'oligomère 6TBT.

ii. Fonctionnalisation de l'oligomère **6TBT**

Seule la réaction de diiodation du composé **23** a été investiguée et réalisée dans des conditions identiques à celles du **4TBT**.

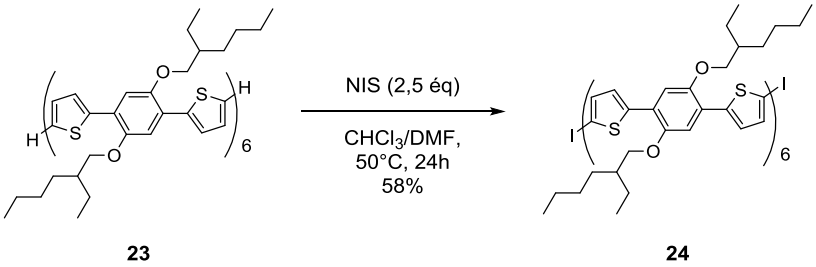


Figure 31 : Dihalogénation du 6TBT.

Après 24 heures de réaction et les étapes de traitements classiques, le produit dihalogéné a été obtenu sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 58%.

Nous venons de présenter les différentes synthèses développées pour réaliser notre série homogène de fils moléculaires de taille parfaitement définie, basée sur la répétition du motif **TBT**, ainsi que les différentes fonctionnalisations réalisées. L'ensemble de ces molécules a été caractérisé par les différentes techniques usuelles connues au laboratoire (RMN du proton et du carbone, UV, fluo, voltamétrie cyclique). Ces résultats seront abordés dans la suite du chapitre. Nous présenterons aussi les calculs théoriques sur les molécules (**3TBT**, **4TBT**, **5TBT**) pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO, réalisés par l'équipe du Docteur Jean-Marc Sotiropoulos. Des résultats sur de la spectroscopie d'absorption à deux photons sur les molécules (**1TBT** à **4TBT**) et des images de la molécule **3TBT** seront également présentés.

E. Caractérisations physico-chimiques

1. Spectrosocopie RMN du proton et du carbone

Tous ces oligomères sont symétriques simplifiant l'attribution des signaux des spectres du proton et du carbone de ces composés. Le centre de symétrie est situé :
- sur le phénylène central pour les composés impairs,
- au centre de la liaison thiophène-thiophène des thiophènes centraux pour les structures paires.

La plupart des spectres RMN du proton des molécules organiques dans la littérature sont décrits dans le chloroforme deutéré, solvant le plus courant. C'est pourquoi nous avons, dans un premier temps, utilisé ce solvant dans lequel nos molécules étaient très solubles. Mais après avoir constaté une différence entre le chloroforme et le benzène pour le réactif stannylé **7**, les spectres du proton des différents fils moléculaires ont été effectués dans le benzène deutéré. Ce changement a permis d'obtenir une meilleure résolution des signaux surtout dans la zone des protons aromatiques entre 6,5 et 8 ppm.

Il a été difficile d'attribuer avec précision les déplacements chimiques des protons dans la zone des protons aromatiques car au fur et à mesure de l'allongement du segment π-conjugué, nous avons constaté que les signaux de ces protons se superposaient dans des zones bien définies, respectivement centrées autour de 7.37 ppm, 7.40 ppm et 7.6 ppm (Figure 32). L'attribution des protons dans les différentes plages de déplacement chimique a été définie grâce aux spectres des premiers termes **1TBT** et **2TBT**. En effet, le spectre du **1TBT** a permis de définir la zone des protons des thiophènes situés aux extrémités des fils (protons H_1, H_2, H_3) ainsi que la zone attribuée aux protons du benzène (ici H_4 seulement ; zone centrée 7.4 ppm). Le spectre du **2TBT** a permis d'attribuer les protons des phénylènes et des thiophènes positionnés au centre du fil moléculaire : les protons des thiophènes les plus éloignés du phénylène d'une unité **TBT** résonnent dans la zone centrée sur 7.6 ppm tandis que les protons les plus proches résonnent dans la zone centrée sur 7.37 ppm. Les signaux qui apparaissent dans la zone centrée sur 7.4 ppm correspondent tous aux protons des phénylènes. (Figure 32).

De la même manière, les signaux des protons aliphatiques des chaînes latérales ont pu être attribués à partir du spectre du **1TBT**. Au fur et à mesure de l'allongement des fils, ces déplacements chimiques ne varient pas.

Les données des courbes d'intégration confirment ces propositions d'interprétation.

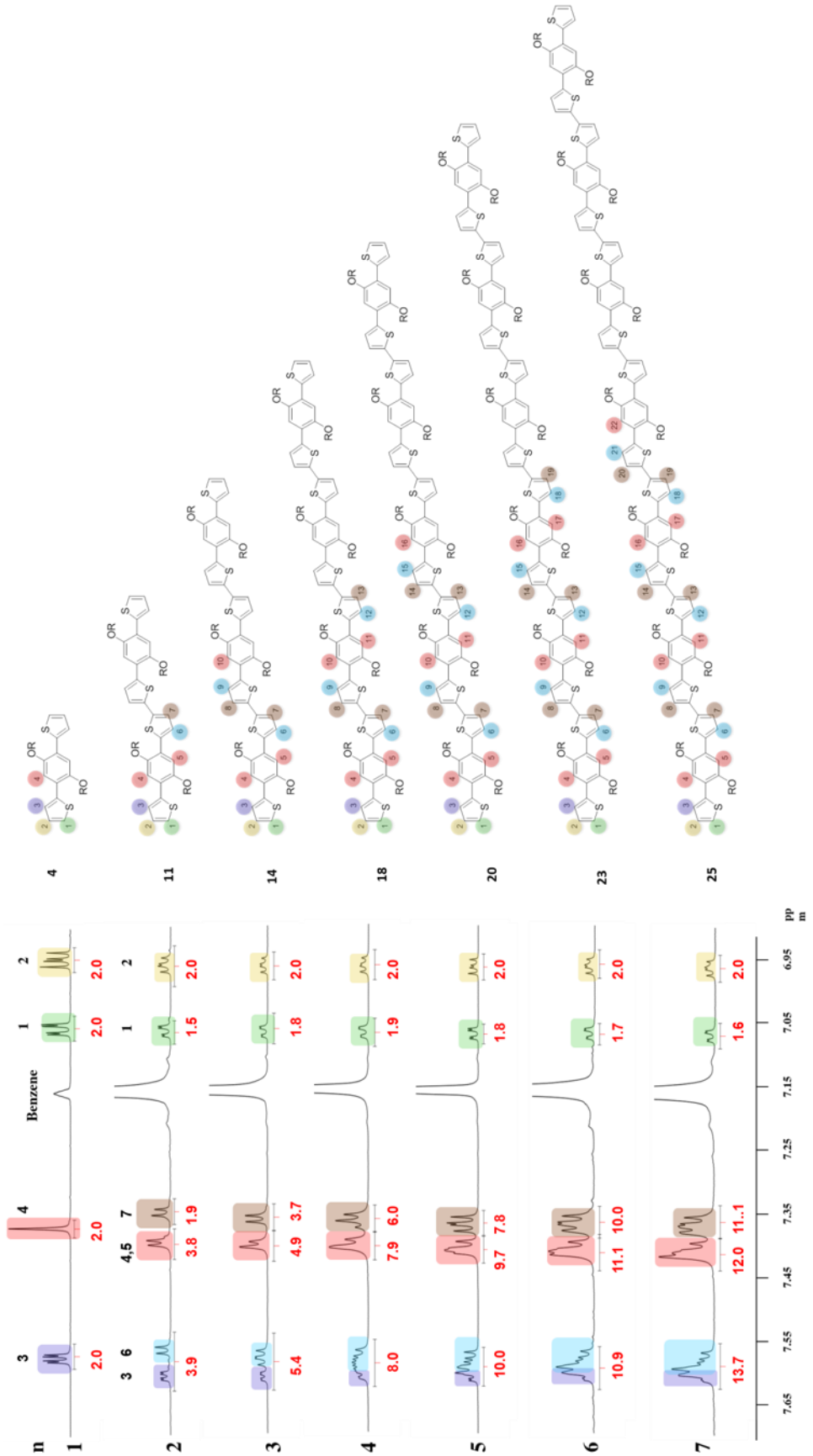


Figure 32 : Attribution des signaux aromatiques des oligomères 1 à 7 TBT dans C_6D_6.

Les spectres RMN du carbone (^{13}C) des fils moléculaires ont été enregistrés dans le chloroforme et non dans le benzène pour que les signaux de ce solvant ne compliquent pas l'interprétation dans la zone des carbones sp^2 de nos fils moléculaires. Pour l'oligomère **1TBT**, l'attribution précise de tous les carbones de la molécule a pu être parfaitement réalisée (Figure 33).

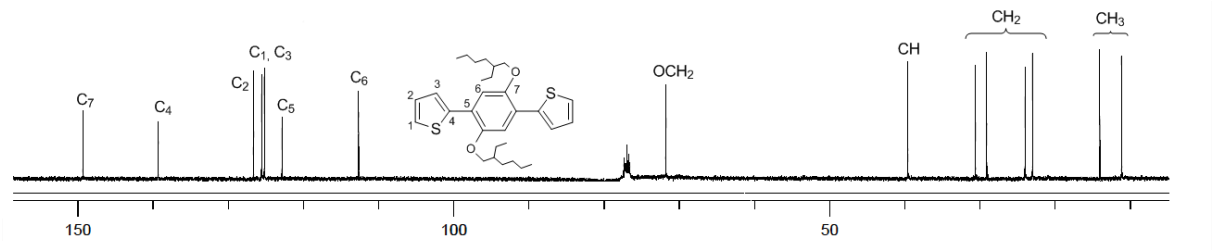


Figure 33 : RMN ^{13}C du 1TBT dans $CDCl_3$.

Quand on allonge les fils moléculaires, l'interprétation se complexifie. Dans la zone des carbones aliphatiques, plusieurs signaux correspondant à des CH, CH_2 ou CH_3 peuvent apparaître compte tenu du nombre plus élevé de carbones présents ; toutefois ces signaux restent facilement attribuables. Dans la zone des carbones aromatiques représentée ci-dessous (Figure 34) pour les composés **1TBT** à **4TBT**, on distingue cinq zones de résonnance des carbones centrées à 149 ppm, 138 ppm, 126 ppm, 123 ppm et 111 ppm.

A 149 ppm résonnent les carbones quaternaires porteurs des chaînes alcoxyles. La zone centrée sur 138 ppm correspond à la résonnance des carbones quaternaires des thiophènes tandis que les carbones quaternaires des phénylènes résonnent autour de 123 ppm. Les carbones secondaires C-H des thiophènes externes et des thiophènes centraux les plus éloignés des noyaux benzéniques résonnent autour de 126 ppm alors que les carbones secondaires des thiophènes centraux les plus proches des noyaux benzéniques apparaissent aussi autour de 123 ppm, à champ plus faible par rapport aux carbones quaternaires des phénylènes. A 111 ppm, apparaissent les signaux des carbones secondaires des phénylènes. Comme le montre la figure 34, plus l'oligomère est long et complexe plus les signaux tendent à se superposer, rendant difficile leur attribution précise.

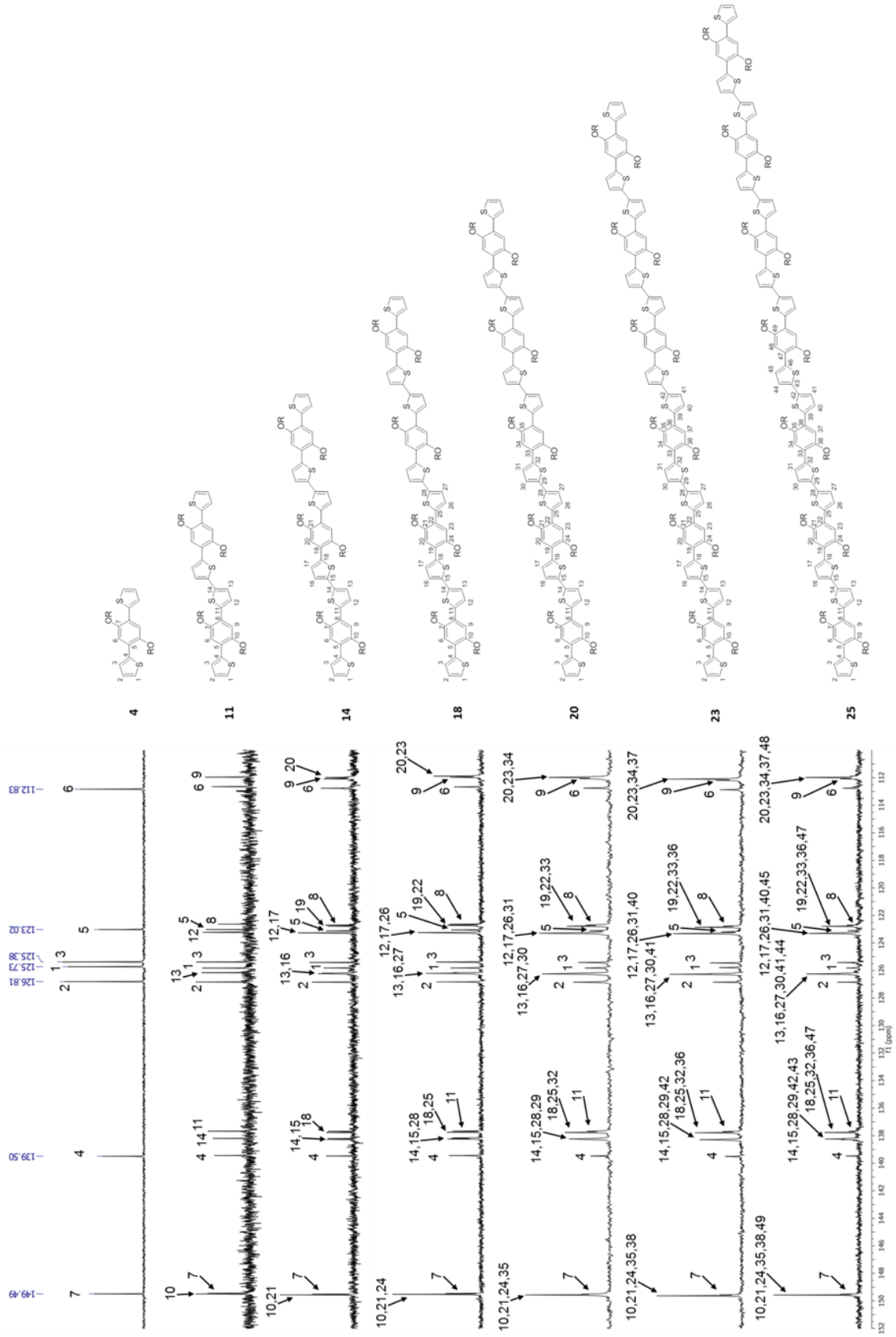


Figure 34 : RMN ^{13}C des carbones aromatiques des oligomères 1 à 7 TBT dans $CDCl_3$

2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les propriétés thermiques des fils moléculaires préparés ont été analysées par analyse thermogravimétrique (ATG). Tous ces composés présentent des comportements analogues et en particulier l'analyse ATG conduite sous atmosphère d'azote montre que ces fils moléculaires sont stables jusqu'à 325°C. Comme le montre l'enregistrement du graphe de l'ATG du **3TBT** pris comme exemple (Figure 35), l'étape de décomposition qui rend compte d'une perte de masse de 67% a lieu entre 325 et 375°C. D'après un comportement analogue reporté dans la littérature pour le poly(1,4-bis[2-(4-hexylthiophène)]-2,5-diméthylphénylène)[104] cette perte de masse correspond à la dégradation des chaînes latérales solubilisantes, la dégradation thermique du squelette conjugué intervenant à plus haute température. La stabilité thermique de ces oligomères ajoute de l'intérêt à développer ces enchaînements conjugués et à évaluer leur potentiel à des fins applicatives.

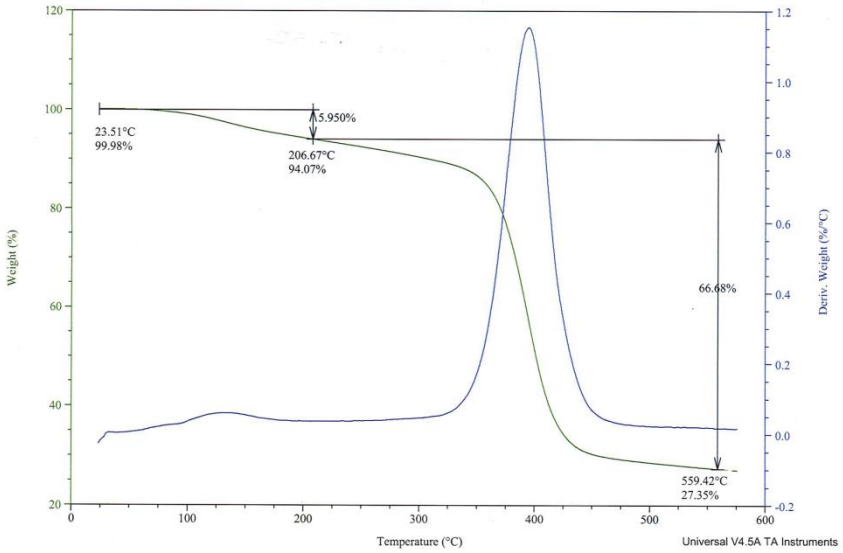


Figure 35 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du 3TBT.

3. Voltampérométrie cyclique

Les propriétés semi-conductrices de nos fils moléculaires organiques dépendent de la hauteur de la bande interdite qui correspond à la différence des niveaux d'énergie entre l'orbitale frontière HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale frontière LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Plus l'écart énergétique du gap HOMO-LUMO $\Delta E(H/L)_{électroch.}$ est faible pour un segment conjugué, plus la conjugaison est étendue. Le niveau d'énergie de l'orbitale frontière HOMO peut être sondé à partir du potentiel de première oxydation du système et celui de l'orbitale LUMO à partir du potentiel de première réduction.

Les fils moléculaires préparés **nTBT** ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Ces composés étant riches en électrons, leur potentiel d'oxydation était facile à évaluer par cette technique et a été déterminé en utilisant deux électrodes de platine l'une comme électrode de travail et l'autre comme contre-électrode et une électrode d'argent comme électrode de pseudo-référence. Les mesures ont été réalisées dans une solution (0,1M) de tétrabutyl ammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$) dans le dichlorométhane en utilisant une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les voltampérogrammes expérimentaux sont enregistrés par rapport à la pseudo-électrode de référence d'argent. Afin de recalibrer ces voltampérogrammes par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), nous avons utilisé une référence interne qu'est le couple ferrocène/ferricinium (Fc/Fc^+) dont le potentiel par rapport à l'ECS est connu dans les conditions analogues de l'analyse (solvant + électrode).[105]

En revanche, l'étude en réduction de ces composés n'a pas été possible dans le dichlorométhane et a été réalisée, toutes conditions égales par ailleurs, dans le THF. Les voltampérogrammes ont eux aussi été recalibrés par rapport à l'ECS en suivant la même méthode que précédemment.

A partir des voltampérogrammes calibrés par rapport à l'ECS, nous pouvons évaluer les valeurs de potentiels expérimentaux d'oxydation et de réduction et déterminer les niveaux des orbitales HOMO et LUMO à partir des formules empiriques[106,107] :

$$E_{HOMO} = -(\phi_{ox} + 4.4) \text{ (en eV).}$$

$$E_{LUMO} = -(\phi_{red} + 4.4) \text{ (en eV).}$$

ϕ_{ox} étant le potentiel du début de la vague d'oxydation, et ϕ_{red} le potentiel de début de la vague de reduction. Notons aussi que nous pouvons, à partir de ces potentiels, avoir une estimation de l'énergie du gap $\Delta_{HOMO-LUMO}$ du composé :

$$\Delta_{HOMO-LUMO} = \phi_{ox} - \phi_{red}$$

D'après l'allure des voltammogrammes obtenus, on peut, excepté pour le **1TBT** et le **3TBT**, dire que le premier processus d'oxydation de ces systèmes électrochimiques possède une bonne reversibilité chimique (I_{retour}/I_{aller} # 1) et électrochimiques (ΔE # 60 mV). Dans tous les cas, on peut déduire de ces courbes le potentiel d'oxydation qui correspond à la formation du radical cation. Dans le cas particulier du **2TBT**, deux vagues d'oxydation réversibles sont mises en évidence : on peut les interpréter par la formation du cation radical (potentiel de première oxydation) et du dication (potentiel de deuxième oxydation). Ces systèmes quasi-réversibles sont significatifs de la grande stabilité des radicaux cations écartant l'éventualité de réactions parasites non contrôlées.

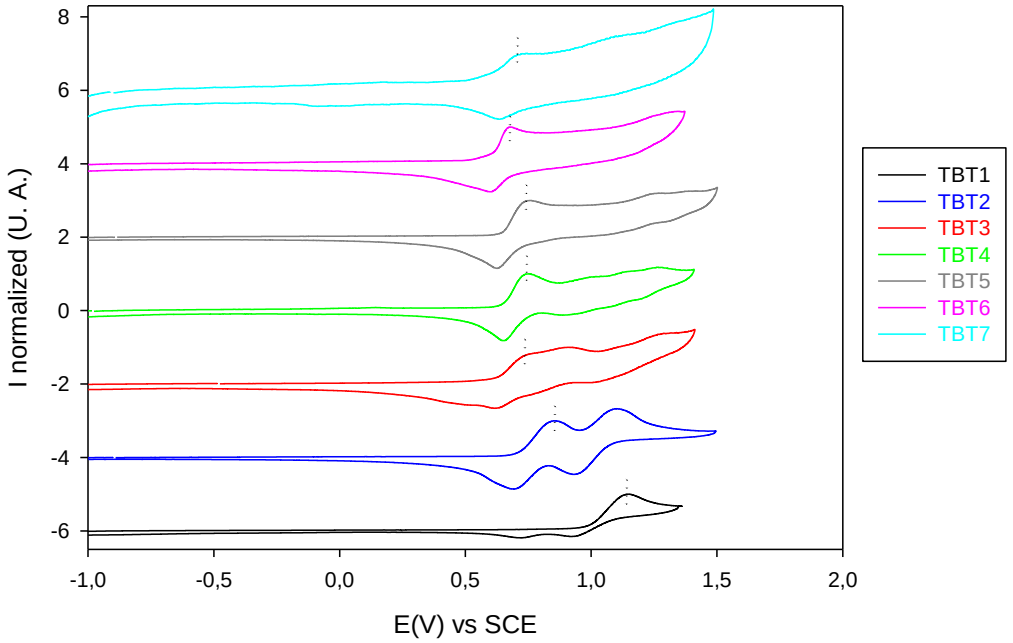


Figure 36 : Voltampérométrie cyclique des nTBT : évaluation des potentiels d'oxydation des nTBT en solution dans CH_2Cl_2 (Pt, $TBAPF_6$ (0,1M), 50 mV/s, référence : pseudo électrode d'argent).

En comparant les potentiels de première oxydation E_{ox1} des oligomères, on note une diminution significative de cette valeur quand on allonge le système conjugué du **1TBT** au **4TBT**. Cette valeur tend à devenir constante pour les termes supérieurs. D'après les valeurs expérimentales, le niveau d'énergie de l'orbitale frontière HOMO augmente lorsque le segment conjugué s'étend de une à quatre unités **TBT** et se stabilise à partir de cinq unités **TBT**.

En réduction, sauf pour le **1TBT**, les potentiels de réduction de ces oligomères ont été déterminés et les valeurs expérimentales permettent d'accéder au niveau d'énergie de l'orbitale frontière LUMO.

Les valeurs expérimentales de potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que l'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO sont reportés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3).

Composé	Oxydation (V)		Reduction (V)		Niveaux d'énergie (eV)		$\Delta E(H/L)_{électroch.}$ (eV)
	E_{onset}	E_{pa}	E_{onset}	E_{pc}	HOMO	LUMO	
1TBT	1	1,14	ND	ND	-5,4	ND	ND
2TBT	0,71	0,859	-1,99	-2,33	-5,1	-2,41	2,70
3TBT	0,63	0,80	-1,95	-2,31	-5,03	-2,46	2,57
4TBT	0,64	0,75	-1,87	2,25	-5,05	-2,53	2,51
5TBT	0,61	0,75	-1,87	-2,22	-5,01	-2,53	2,48
6TBT	0,59	0,68	-1,87	-2,1	-4,99	-2,53	2,46
7TBT	0,55	0,72	-1,88	-2,1	-4,95	-2,52	2,43

Tableau 3 : Evolution des potentiels électrochimiques et du gap HOMO-LUMO des fils moléculaires nTBT.

A la lecture de ce tableau, plus la longueur des **nTBT** s'accroît, plus l'écart $\Delta_{(HOMO-LUMO)}$ tend à diminuer et plus la conjugaison est étendue sur le squelette moléculaire. Notons que le gap HOMO-LUMO tend vers une limite à partir des **4-5TBT**.

4. Spectroscopie d'absorption UV-visible et émission par fluorescence

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-Visible de solutions (10^{-5} M) des **nTBT** dans le chloroforme. Ceux-ci sont représentés ci-dessous (Figure 37a) et ont été normalisés. Ces oligomères ont ensuite été « déposés à la goutte » sur une lame de verre afin d'obtenir des films minces dont les spectres d'absorption ont aussi été enregistrés. Ces courbes ont été superposées aux courbes d'absorption de ces mêmes oligomères en solution et pour plus de lisibilité nous ne représentons que les spectres des 1 à 4 unités **TBT** (Figure 37b). Pour tous les oligomères **nTBT**, nous enregistrons un déplacement bathochrome de 10 à 15 nm du maximum d'absorption quand on passe des échantillons en solution aux échantillons mis en forme sous forme de films. Les interactions intermoléculaires de type π-stacking contribuent à une conjugaison plus étendue au sein du film, constitué d'aggrégats de type *J*, caractérisés par le « red shift » (déplacement vers le rouge) enregistré en absorption.

La figure 37c reporte l'évolution du maximum d'absorption en fonction du nombre d'unités de répétitions **TBT** qui n'augmente plus à partir de cinq unités **TBT**. Cette observation a été mise en évidence en solution et à l'état solide. En collaboration avec le Dr J.-P. Malval de l'Université de Mulhouse sur les oligomères **1TBT** à **4TBT**, nous avons montré que ces maxima d'absorption

correspondent essentiellement à une seule transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ donc représentent l'écart énergétique $\Delta_{HOMO-LUMO}$.[108] A partir de cinq unités **TBT**, le gap HOMO-LUMO tend asymptotiquement vers une limite et ce résultat corrobore celui que nous avons déduit de l'étude de voltampérométrie cyclique.

Quand on augmente le nombre d'unités de répétition **TBT**, l'intensité des bandes d'absorption, évaluée par le coefficient d'extinction molaire croît très significativement de 21500 pour le **1TBT** à 250000 pour le **7TBT** dans le chloroforme (Tableau 4). Les valeurs très élevées obtenues confirment la nature d'une transition intense permise π -π* au sein du système conjugué.

La décroissance linéaire de l'énergie d'absorption en fonction de l'inverse du nombre d'unités de répétitions 1/n montre que l'état excité est caractérisé par une conjugaison étendue sur l'ensemble de l'oligomère (Figure 37d). A partir de quatre à cinq unités **TBT**, on peut considérer que l'on se rapproche de l'évaluation de la longueur effective de conjugaison pour de telles séquences conjuguées linéaires. L'extrapolation des propriétés d'absorption de ces fils moléculaires conjugués **nTBT** à une chaîne infinie constituée de ces unités de répétition, permet de prédire les propriétés électroniques d'un polymère « idéal » en solution et donne un maximum d'absorption à λ_{abs} = 480 nm (2,58 eV) et un maximum d'émission à λ_{em} = 537 nm (2,31 eV).

En effet, parallèlement à ce travail, des polymères poly[bisthiénylènesdi(2-éthylhexyloxy)phénylène]s, analogues à ces oligomères contrôlés **nTBT**, ont été préparés au laboratoire et analysés par spectroscopies d'absorption et d'émission; selon le lot de fabrication de ces polymères, les maxima d'absorption ont été enregistrés autour de 453 nm, 467 nm et 478 nm et les maxima d'émission convergent vers 536 nm. Deux conclusions peuvent être tirées de ces données expérimentales déduites de spectres d'absorption et d'émission où les bandes sont larges. En premier lieu, ces résultats démontrent le caractère aléatoire de la synthèse de polymères conduisant à des structures macromoléculaires dont le nombre d'unités de répétition est très peu reproductible : celui-ci peut varier entre 3 et 5 unités pour les polymères les plus courts et aller au-delà de 7 unités de répétition. Il faut ensuite noter l'assez bonne coïncidence entre l'absorption expérimentale du polymère et le résultat donné par l'extrapolation des propriétés d'absorption de la série homogène des oligomères. Ce bon accord valide le modèle d'interprétation choisi, dérivé du modèle de « la particule dans la boîte »[109-112] et confirme l'utilisation pertinente de cette famille d'oligomères **nTBT** pour prédire les propriétés électroniques de polymères conjugués analogues, en termes de gap énergétique $\Delta_{(HOMO-LUMO)}$. D'après des travaux assez récents[55], ce type d'extrapolation est fiable et pertinent s'il est élaboré à partir d'oligomères contrôlés suffisamment

longs possédant une cinquantaine de doubles liaisons, ce qui est le cas de nos systèmes où le **7TBT** possède quarante neuf liaisons doubles impliquées dans des sous-structures aromatiques.

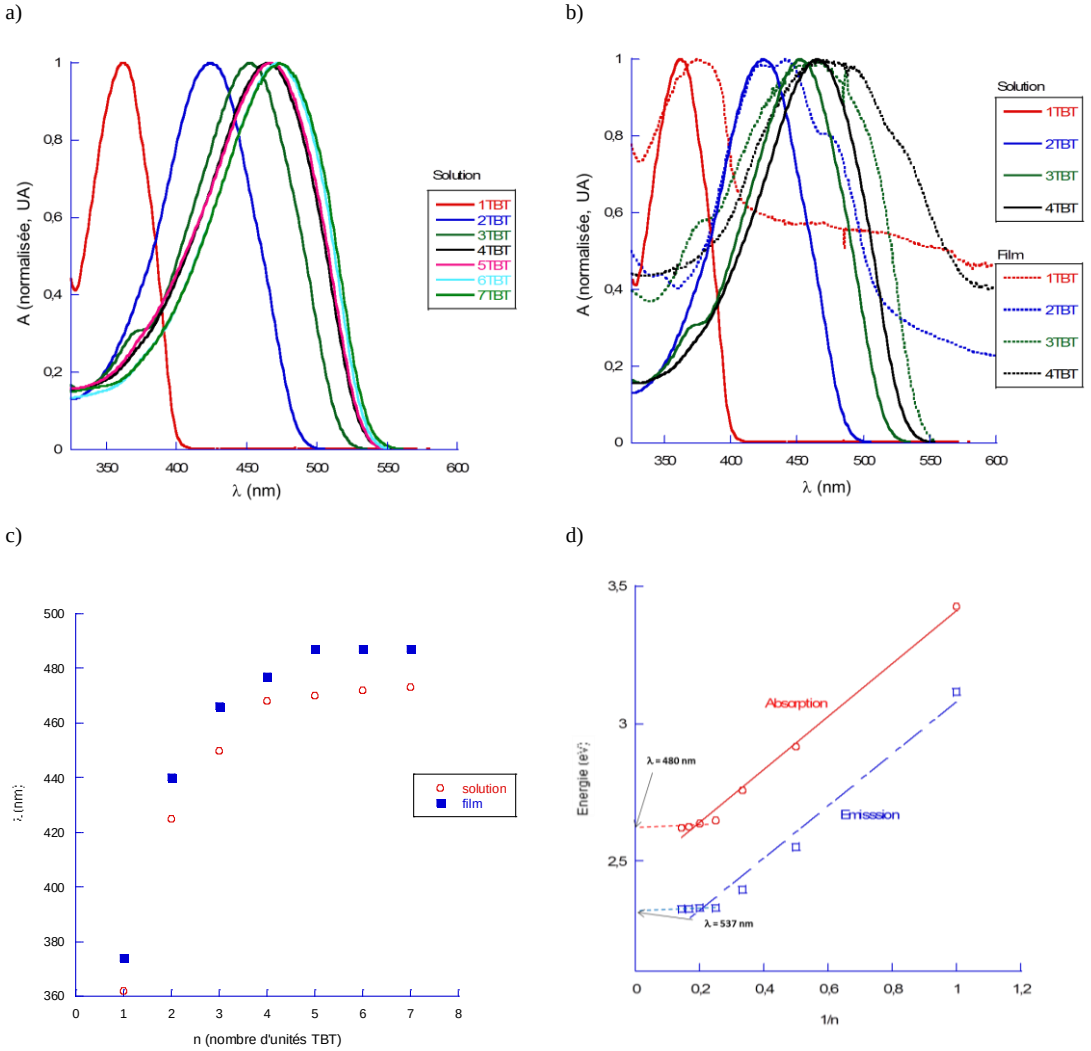


Figure 37 : Propriétés d'absorption des fils moléculaires nTBT.

n	Numéro	Solution					Film	
		Absorption			Emission		Absorption	Emission
		λ_{Abs} (nm)	$\Delta E(H/L)_{opt}$ (eV)	ε (L.mol^{-1}cm^{-1})	λ_{Em} (nm)	ϕ^*	λ_{Abs} (nm)	λ_{Em} (nm)
1	**4**	362	3,43	21533	398	17%	374	422
2	**11**	425	2,92	56697	486	21%	440	534
3	**14**	450	2,76	131032	518	38%	466	570
4	**18**	460	2,65	143216	532	61%	477	585
5	**20**	470	2,64	167496	532	58%	487	594
6	**23**	472	2,63	213482	533	59%	487	595
7	**25**	473	2,62	248859	533	47%	487	596

* ϕ rendement quantique de fluorescence

Tableau 4 : Etude spectroscopique des oligomères nTBT.

Soumis à une excitation lumineuse qui correspond à leur maximum d'absorption, tous les fils **nTBT** présentent des propriétés d'émission dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 4. La lumière émise varie du bleu (**1TBT**) au jaune (à partir du **4TBT**) (Figure 38). Parallèlement à ce qui a été noté pour les propriétés d'absorption quand on augmente le nombre d'unités de répétition, on note une saturation de la longueur d'onde d'émission à partir du **4TBT** en solution ou en film mince. Les propriétés d'émission de ces composés sont intéressantes car aucun de ces composés ne réabsorbe la lumière qu'il émet, le déplacement de Stokes étant de l'ordre de 21 eV (60 nm) sauf pour le **TBT** où il n'est que de 34 ev (36 nm).

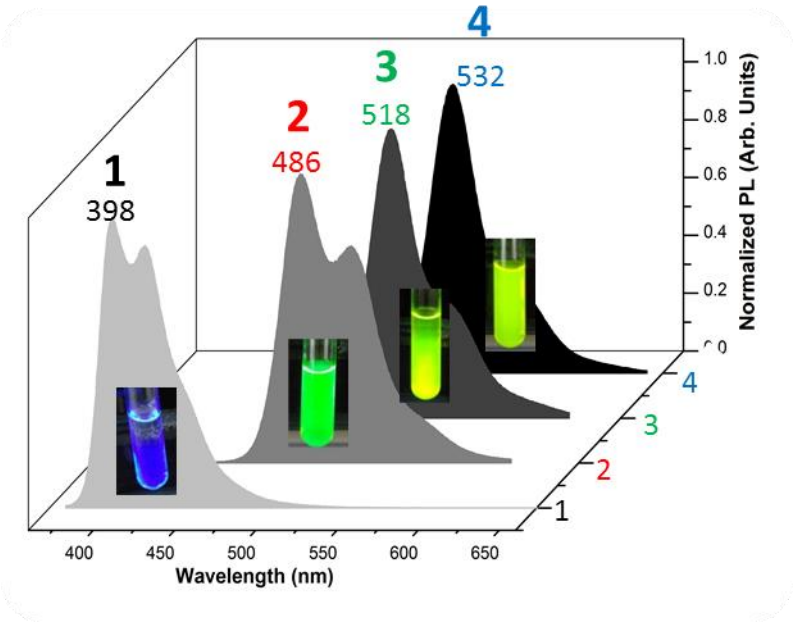


Figure 38 : Fluorescence des oligomères 1TBT, 2 TBT, 3TBT, 4TBT.

Les rendements quantiques de fluorescence enregistrés pour une absorbance A = 0,1 (± 0,01) semblent se stabiliser autour de 60% à partir du **4TBT**. Cette observation corrobore la longueur effective de conjugaison proposée à partir des mesures d'absorption et de voltampérométrie cyclique. Néanmoins la valeur de 47% obtenue pour le **7TBT** reste assez surprenante. La mesure, renouvelée à plusieurs reprises, a toujours fourni des résultats identiques : ceci pourrait être expliqué par la présence d'agrégats en solution non visibles à l'œil nu qui entraînerait une diminution de la fluorescence. En effet, la molécule de **7TBT** est beaucoup moins soluble que les oligomères plus petits. La mesure des rendements de fluorescence en solution a été faite en collaboration avec Claude Niebel.

Il faudrait compléter cette étude par la détermination des rendements de fluorescence à l'état solide (en film). Ceci nous renseignerait sur le caractère isolé de ces fils moléculaires et sur leurs interactions de π-stacking.

5. Calculs théoriques

Substitués par des chaînes solubilisantes 2-éthylhexyloxy, ces fils moléculaires **nTBT** sont isolés sous forme de solide dont nous n'avons jamais réussi à élaborer un monocristal pour obtenir des informations structurales plus précises. Pour une meilleure connaissance de ces structures moléculaires, des travaux de modélisation utilisant des calculs de fonctionnelle de densité (DFT) B3LYP associée à la base 6-31G** ont été réalisés. Ces calculs ont pu être mis en œuvre jusqu'au **5TBT** dans le cadre d'une collaboration avec Dr J.-M. Sotiropoulos et Dr K. Miqueu de l'IPREM de l'Université de Pau. Pour les deux termes supérieurs, les calculs ne convergent pas vers des minima de la surface d'énergie potentielle.

D'un point de vue géométrique, tous les composés calculés correspondent à des minima de la surface d'énergie potentielle. Afin de ne pas alourdir inutilement les calculs, ceux-ci ont été réalisés sur des composés analogues aux fils moléculaires **nTBT** portant des groupements méthoxy à la place des chaînes 2-éthyl-hexyloxy. Comme représenté sur la figure 39 pour le **3TBT** pris comme exemple, les conformations stables sont transoïdes pour les liaisons C-C intercycliques des deux thiophènes. Les angles inter-cycles varient d'une part entre 14 et 21° entre les cycles thiénylènes et dialcoxyphénylènes et d'autre part entre 0 et 3° entre deux thiophènes adjacents. Tous les atomes d'oxygène et de soufre sont en vis-à-vis et toutes les distances entre ces deux atomes varient entre 2.75 et 2.79 Å : ces grandeurs sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals (3.35Å) suggérant, comme dans l'unité de répétition **TBT**, la présence de l'interaction intramoléculaire non covalente stabilisante S…O au sein de ces oligomères à conjugaison plus étendue. Comme démontré pour l'unité monomère, cette interaction est

essentiellement électrostatique entre le soufre et l'oxygène tandis que le recouvrement de l'orbitale correspondant à une paire libre de l'oxygène avec l'orbitale antiliante de la liaison S-C varie entre 1.9 et 2.5 kcal.mol^{-1} et n'apporte qu'une très petite contribution.

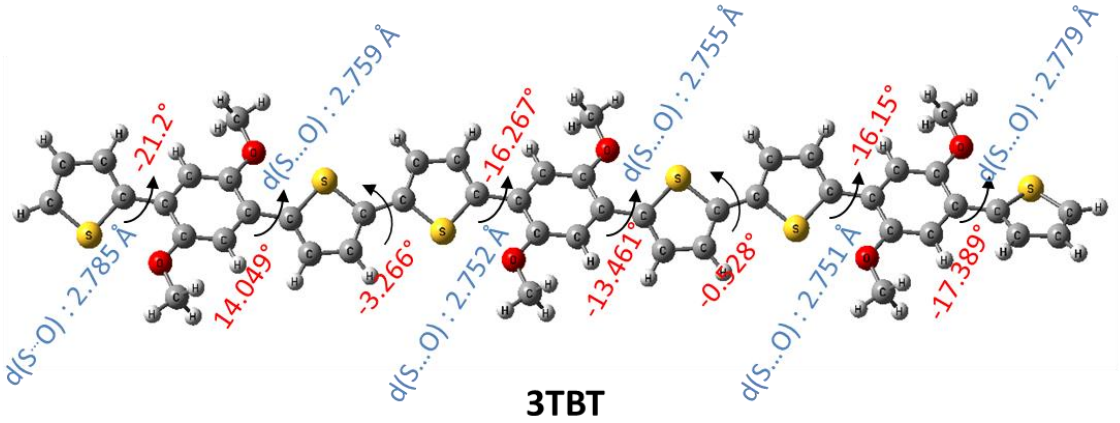


Figure 39 : Angles et distances calculés par DFT B3LYP 6-31G pour une conformation stable du 3TBT.**

La représentation des orbitales frontières calculées HOMO et LUMO du **2TBT** montre que l'orbitale HOMO peut être décrite comme une combinaison antiliante de tous les cycles en excluant les deux cycles terminaux, phénylènes-thiénylènes, à chaque extrémité. En revanche ces quatre cycles terminaux participent à la représentation de l'orbitale HOMO-1. On note pour l'orbitale LUMO (Figure 40) un renforcement de la densité électronique des liaisons C-C intercycliques entre deux thiophènes. Ceci correspond à une structure de type quinonique.

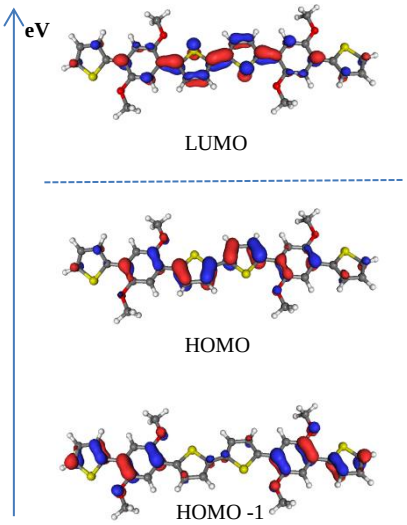


Figure 40 : Représentation des orbitales frontières du 2TBT.

Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont pu être calculés pour les **nTBT** jusqu'au **5TBT** (Figure 41). Les calculs théoriques montrent que le gap énergétique $\Delta_{HOMO-LUMO}$ diminue au

fur et à mesure où la longueur du fil moléculaire augmente et ce résultat corrobore les résultats obtenus à partir de la voltampérométrie cyclique et de la spectroscopie d'absorption.

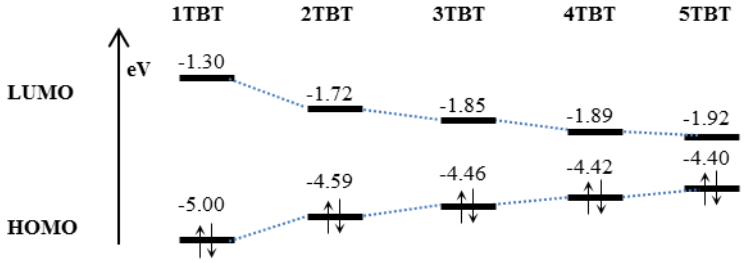


Figure 41 : Evolution du gap HOMO-LUMO calculé par DFT B_3LYP 6-31G.**

Quand on compare les gaps énergétiques $\Delta_{HOMO-LUMO}$ des différents fils moléculaires évalués par les trois méthodes (deux méthodes expérimentales et une méthode théorique), on remarque un assez bon accord entre les résultats (Tableau 5).

nTBT	$\Delta E(H/L)_{électroch.}$ (eV)	$\Delta E(H/L)_{opt.}$ (eV)	$\Delta E(H/L)_{cal.}$ (eV)
1TBT	ND	3,43	3,7
2TBT	2,70	2,92	2,87
3TBT	2,57	2,76	2,63
4TBT	2,51	2,65	2,53
5TBT	2,48	2,64	2,48
6TBT	2,46	2,63	ND
7TBT	2,43	2,62	ND

Tableau 5 : Comparaison des gaps énergétiques HOMO-LUMO obtenus théoriquement et expérimentalement.

6. Mise en évidence de l'absorption biphotonique

Irrradiés par un laser pulsé femtoseconde, ces fils moléculaires 1D absorbent simultanément deux photons[113] : cette absorption de deux photons est décalée vers de plus basses énergies (700-770 nm) par rapport à l'absorption à un photon déjà présentée. Quand on augmente la longueur du segment conjugué de **1TBT** à **4TBT**, on enregistre une très forte augmentation de la section efficace δ (Figure 42). Celle-ci passe de 2±1 GM (Goeppert-Mayer) pour le **1TBT** à 802 ± 160 GM pour le **4TBT** par exemple. Cette évolution est représentée sur la figure 42a, les valeurs de la section efficace ayant été normalisées par rapport à la masse molaire. La section efficace varie quasi linéairement avec le carré du nombre d'unités de répétition **TBT** présentes (N) dans les oligomères **nTBT** étudiés (Figure 42b). Ce résultat indique que les électrons π présents dans le segment conjugué participent à la réponse non linéaire de l'absorption de ces composés[114,115] et la

section efficace δ dépend du carré du nombre d'électrons π présents dans l'étendue de conjugaison. Ce travail a été réalisé avec le Dr Jean-Pierre Malval de l'Institut IS_2M de Mulhouse.[108]

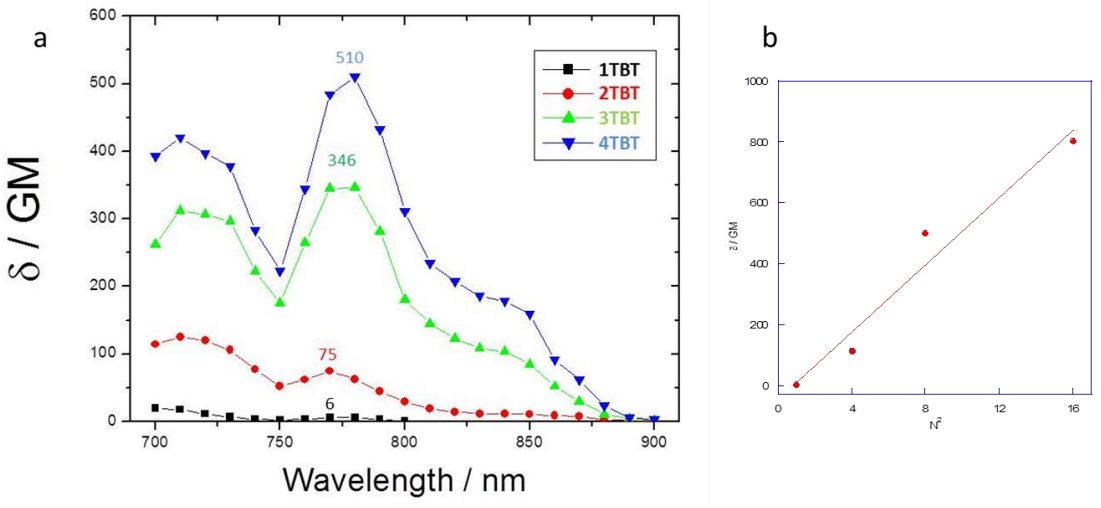


Figure 42 : Absorption à deux photons des oligomères de 1 à 4 TBT

7. Images de microscopie à effet tunnel sous ultra-haut vide du 3TBT.

Afin de compléter les propriétés investiguées à ce jour de ces fils moléculaires conjugués, nous mentionnons un résultat original acquis par l'équipe avant mon arrivée au Laboratoire, concernant du **3TBT** substitué par des chaînes octyloxy. Ce composé a été déposé sous ultra haut vide sur du graphène et a montré qu'il donnait lieu à un arrangement régulier sur cette surface. L'image de microscopie à champ proche (STM) montre d'une part que l'on peut identifier les motifs déposés jusqu'à l'échelle atomique, que ceux-ci sont isolés de leurs voisins et sont trop éloignés pour donner lieu à des interactions de type π-stacking entre eux. L'organisation supramoléculaire des segments conjugués est celle d'aggrégats de type *J*. En accord avec les résultats des calculs théoriques, l'angle de torsion entre l'avant dernier phénylène et le thiophène terminal est plus important, ce qui permet à deux segments conjugués voisins de s'associer par des interactions de type π-stacking qui s'exercent au niveau des thiophènes terminaux. Ainsi cet arrangement correspond à la création d'un fil conjugué supramoléculaire à conjugaison π très étendue.[116] Ce travail a été réalisé par le Dr Laurent Simon et son équipe de l'Institut IS_2M de Mulhouse dans le cadre de l'ANR Transfilsen.

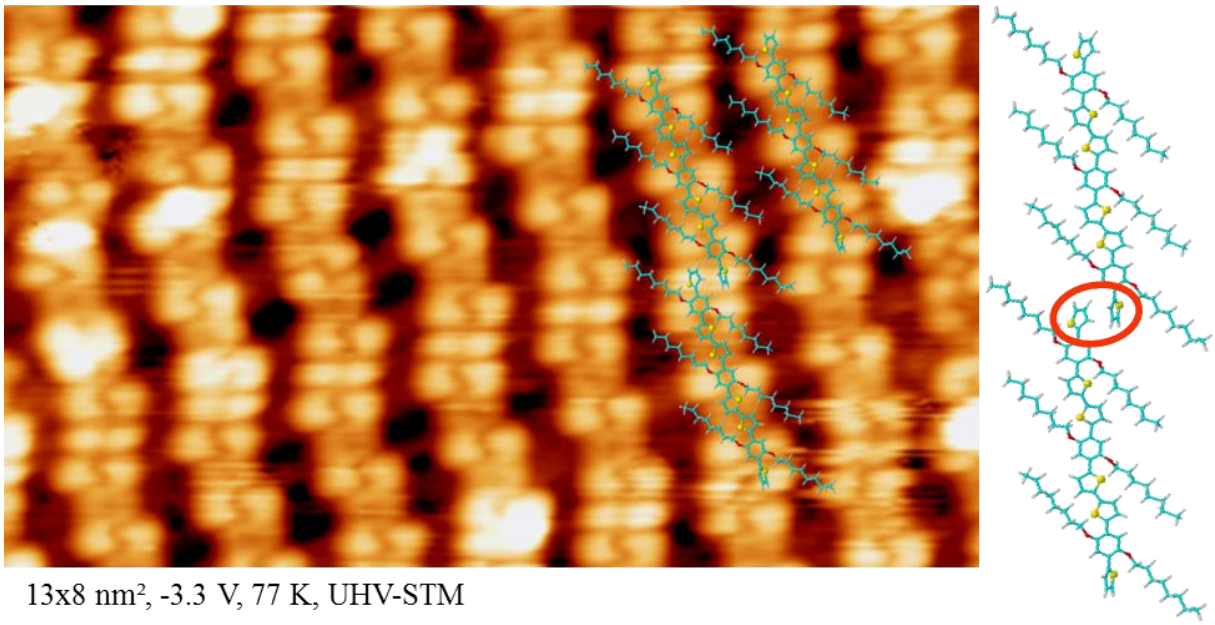


Figure 43 : Images STM du 3TBT déposés sur graphène.

F. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de montrer qu'il était possible d'élaborer des enchaînements 1D de structure parfaitement contrôlée à partir de la séquence moléculaire bisthiénylène1,4-dialcoxyphénylène (**TBT**) dont on a présenté la pertinence et motivé le choix au chapitre 1.

Nous avons abordé la réponse à cette problématique:

- en proposant un mode de préparation efficace (rendement de 80%) de l'unité de répétition **TBT** en nous appuyant sur un couplage pallado-catalysé activé par les micro-ondes.
- en évaluant les capacités de fonctionnalisations possibles de cette séquence **TBT** par rapport à l'élaboration de fils moléculaires longs et à conjugaison étendue.
- en veillant à garantir le meilleur compromis entre la solubilité des segments conjugués et la diminution des interactions intermoléculaires de type π-stacking.

A ce stade, deux stratégies de construction ont été développées pour bâtir cette famille homogène d'oligomères :

- l'utilisation du couplage croisé organométallique de Stille a permis d'élaborer des fils moléculaires possédant un nombre impair d'unités de répétition **TBT**, le plus long d'entre eux étant le **7TBT.**
- l'utilisation de l'homocouplage organométallique de Yamamoto a été efficace pour les enchaînements possédant un nombre pair d'unités de répétition **TBT**, la cible la plus étendue étant le **6TBT**.

A partir de ces outils et de ces méthodes, la croissance contrôlée de ces fils s'est faite pas à pas : au fur et à mesure de l'allongement de ces oligomères, la solubilité des espèces diminue, la diffusion des réactifs devient plus lente et les réactions moins efficaces. L'obtention de produits purs a nécessité des protocoles précis de purification, laborieux de mise en œuvre.

Ces oligomères **nTBT** ont été des précurseurs de cibles d'homologues de taille supérieure. En effet, l'accès à des fils moléculaires plus longs a imposé l'optimisation de dérivés mono- ou dihalogénés **nTBT** déjà élaborés. Par exemple, il a fallu préparer les 3**TBT** et 5**TBT** dihalogénés et mettre au point la monohalogénation des 1**TBT**, 2**TBT**, 3**TBT** dont les performances varient actuellement entre 30 et 70%. Ces synthèses ne sont pas encore optimisées mais démontrent que les méthodes choisies sont pertinentes par rapport à l'objectif difficile des réactions de monofonctionalisation : des rendements isolés de 30% sur des oligomères monobromés de grande taille sont très honorables et valident l'efficacité et l'originalité de notre approche.

L'ensemble de ces cibles **nTBT** a été caractérisé par les techniques physico-chimiques usuelles qui ont permis de confirmer leur structure (spectroscopies de RMN du proton et du carbone, d'absorption (IR, UV) et de masse). La figure 44, ci-dessous, résume l'ensemble des fils moléculaires **nTBT** en précisant le facteur d'échelle avec lequel ils ont été préparés au laboratoire. La longueur de ces oligomères varie de 1,2 nm à 8,4 nm. Cette famille homogène de composés complète les quelques familles homogènes d'oligomères conjugués déjà décrites dans la littérature.

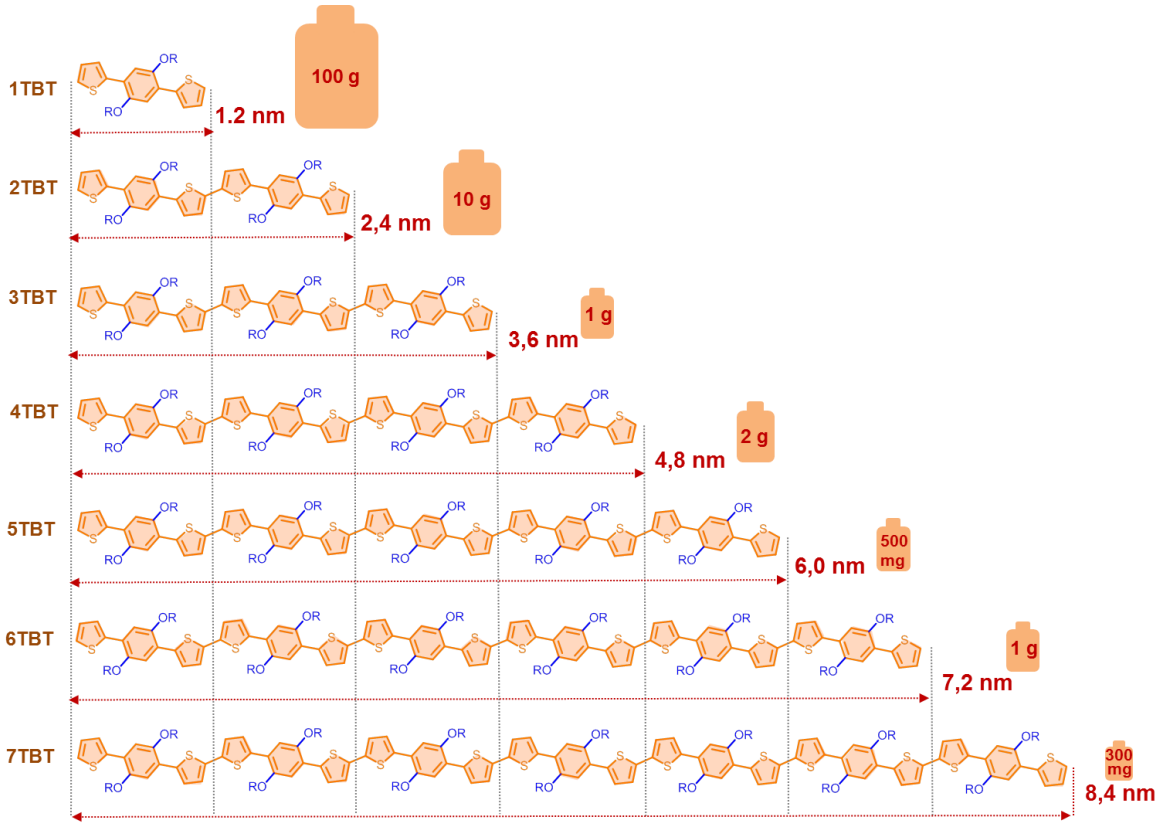


Figure 44 : Famille homogène d'oligomères nTBT synthétisés

Des investigations physico-chimiques plus avancées ont été mises en œuvre. Des études comparées des spectres de RMN du proton des **nTBT** ont permis de dégager des similitudes de résonance des signaux des protons aromatiques en fonction de la position de ces atomes sur la molécule. Une étude analogue en RMN du carbone a abouti à des conclusions similaires.

L'étude des propriétés électroniques de cette famille de composés a été envisagée par deux méthodes expérimentales qui ont été confrontées aux résultats de calculs théoriques réalisés par la fonctionnelle de densité. Ces trois méthodes donnent des résultats convergents sur les propriétés de conjugaison de ces enchaînements : l'écart HOMO-LUMO diminue fortement quand on évolue du **1TBT** au **4TBT** et tend à se stabiliser à partir du **5TBT**. Ceci renseigne sur la longueur

effective de conjugaison de tels enchaînements que l'on peut raisonnablement estimer entre 4 et 5 unités **TBT**. L'élaboration de cette famille d'oligomères et l'évaluation de leurs propriétés électroniques permettent de prévoir les propriétés d'enchaînements polymères de structure identique.

En outre, ces oligomères présentent des propriétés d'émission et d'absorption biphotonique qui augmentent de manière très importante avec l'étendue de conjugaison. La valorisation simultanée de ces deux propriétés laisse entrevoir des applications de ces composés dans le domaine de l'imagerie biomédicale.

Par ailleurs, déposés sur un substrat de graphène, ces composés présentent un arrangement régulier et ne sont pas en interaction de type π-stacking. Cette organisation correspond à la formation d'un fil supramoléculaire à conjugaison π très étendue.

Nous disposons d'une famille homogène de fils moléculaires basés sur la répétition de motifs **TBT** dont les longueurs s'échelonnent entre 1,2 nm et 8,4 nm. L'étude des propriétés physico-chimiques de ces oligomères a montré d'une part leur intérêt en tant qu'objets d'études et d'autre part leur pertinence intrinsèque pour mettre à profit leur délocalisation étendue. Cette forte conjugaison sera valorisée pour évaluer des propriétés de transport électronique dont on veut tirer partie comme jonction moléculaire entre deux nanoélectrodes métalliques. Ces **nTBT** nécessiteront d'être fonctionnalisés de manière adaptée pour permettre la conduction électronique entre l'enchaînement et le matériau de l'électrode. Ce dernier aspect sera développé dans la suite de ce travail.

Chapitre 3 :
Ancrage d'une famille de fils moléculaires π-conjugués sur des surfaces métalliques

A. Problématique de l'ancrage sur des électrodes métalliques 95

1. Etat de l'art 95

2. Choix et justification du motif d'ancrage 96

3. Synthèse et fonctionnalisation 99

a. Synthèse de l'unité d'ancrage 99

b. Fonctionnalisation 100

B. Fonctionnalisation des fils moléculaires nTBT 101

1. Valorisation de l'unité d'ancrage monostannylée **29** : accès direct à des fils difonctionnels symétriques dérivés du **1TBT** à **6TBT** 101

2. Valorisation de l'unité d'ancrage monoiodée **28** 104

a. Homocouplage du composé **28** 104

b. Couplage croisé du composé **28** avec le TBT monostannylé **7** 104

3. Réactivité du composé **30** 105

a. Monostannylation 105

b. Monohalogénation 105

c. Utilisation du composé **31** pour élaborer le **2TBT** difonctionnel 106

4. Voie alternative d'élaboration des **nTBT** pairs difonctionnels 107

a. Elaboration de segments conjugués étendus difonctionnels dissymétriques 107

b. Synthèse des **nTBT** pairs possédant deux fonctions d'ancrage 108

5. Combinaison des outils de synthèse pour la préparation du **8TBT** difonctionnel 109

C. Caractérisations physico-chimiques 111

1. Spectroscopies RMN du proton et du carbone 111

2. Analyse thermogravimétrique. 115

3. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission par fluorescence 116

4. Voltampérométrie cyclique 118

D. Déprotection des motifs d'ancrage 120

1. Mise au point des conditions expérimentales 120

2. Application du protocole sur les **nTBT** substitués par les motifs d'ancrage. 122

3. Microbalance à cristal de quartz 123

E. Conclusion 125

L'objectif de ce chapitre est de démontrer comment les fils **nTBT**, précédemment élaborés, vont pouvoir être valorisés pour assurer une jonction moléculaire entre deux électrodes métalliques dans un dispositif de taille nanométrique, destiné à la détermination des propriétés de transport intramoléculaire. La problématique est de choisir et d'introduire à chaque extrémité de ces fils moléculaires 1D, de manière contrôlée, un motif d'ancrage adapté. Il serait souhaitable que cette unité d'ancrage, insérée entre l'électrode et le fil à délocalisation électronique étendue n'interrompe pas la conjugaison électronique du segment conjugué afin de ne pas minorer les données expérimentales électriques qui pourront être collectées. En outre, pour un développement pertinent, il faudra trouver le meilleur compromis entre l'élaboration de cette unité d'ancrage, son introduction sur les fils moléculaires en veillant aux propriétés de solubilité des oligomères ainsi fonctionnalisés et les qualités de greffage qu'apporte ce motif vis-à-vis d'un matériau d'électrode.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé les principales unités d'ancrage développées dans la littérature, le motif retenu sera argumenté et développé. Une famille homogène de fils difonctionnalisés par cette unité de greffage sera élaborée et caractérisée, essentiellement d'un point de vue des propriétés électroniques. La pertinence de l'unité d'ancrage sera abordée en fin de chapitre.

A. Problématique de l'ancrage sur des électrodes métalliques

1. Etat de l'art

Le transport électronique dans une jonction moléculaire nanométrique est sensible à de très petits changements de configuration à l'échelle atomique. Les molécules dont on veut évaluer le transport électronique intra-moléculaire sont greffées au matériau d'électrode par un motif d'ancrage qui conditionne la stabilité mécanique et qui participe à la transmission des porteurs de charges. Vis-à-vis de surfaces d'or, les groupes d'ancrage les plus étudiés sont les thiols (-SH)[117-121] mais d'autres motifs fonctionnels ont aussi été utilisés mettant en jeu des groupements amino ($-NH_2$),[44,122-124] isocyano (-NC),[122,125], cyano (-CN),[126-128] pyridyles,[129,130] acides carboxyliques (–COOH),[124] nitro ($-NO_2$),[127] méthylthioéther ($-SCH_3$),[131,132] phosphino,[131] du selenium (-Se-H),[131] et du fullerene[133] (Figure 1).

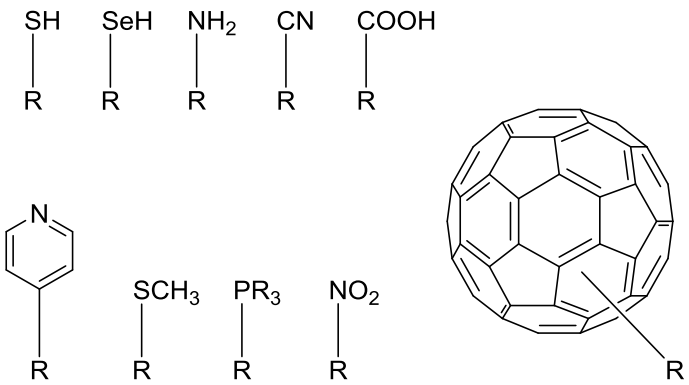


Figure 1 : Fonctions capable de se lier à l'or

Toutefois les thiols ont été les premiers groupes d'ancrage explorés pour des expériences de transport de charge et sont encore les plus utilisés. Ils se lient à l'or, à l'argent et au platine et l'énergie de cette liaison est plus importante que celle qui lie deux atomes d'or entre eux.[134,135] Les amines forment une liaison donneur-accepteur avec les surfaces d'or[122] tandis que les acides carboxyliques se lient à l'or par des interactions ioniques et coordinantes.[136] Les interactions électroniques différant d'un groupe d'ancrage à un autre, la résistance de contact varie selon le classement suivant quand on compare les liaisons des thiols, des amines et des acides carboxyliques avec de l'or : Au-S>Au-NH_2> Au-COOH.[124,137]

Indépendamment de la stabilité de la liaison entre les fonctions d'ancrage et le matériau d'électrode, les motifs d'ancrage jouent un rôle déterminant sur le mécanisme de transport de charges. Ils influencent le recouvrement des orbitales frontières HOMO et LUMO du segment organique avec l'énergie de Fermi du métal. Vis-à-vis de l'or, les thiols favorisent le transport des

trous via l'orbitale HOMO puisque l'orbitale HOMO est énergétiquement proche du niveau de Fermi de l'or.[138,139] Le transport de charges a lieu via l'orbitale LUMO lorsque les fonctions d'ancrage sont des amines, des nitriles ou des pyridines.[126,140,141] La mise en accord du niveau de Fermi des électrodes avec les orbitales HOMO et LUMO de l'entité moléculaire peut induire, comme dans le cas de l'or, des réarrangements des atomes à la surface de l'électrode. Ces fluctuations géométriques nuisent à la reproductibilité des mesures et doivent être minimisées : par exemple, la liaison or-amine permet d'avoir des mesures de conductance très reproductibles grâce à la spécificité de la coordination de l'azote, via son doublet non liant, avec les atomes d'or « sous-coordonnés ».[122] Ainsi, la conductance dans une jonction garde la même valeur quand le site de coordination change d'un atome d'or « sous-coordonné » à un autre atome d'or du même type.[142]

Un autre mode d'ancrage d'entités moléculaires à de l'or peut se faire directement en créant des liaisons covalentes σ C-Au entre l'électrode et le système conjugué.[135,143] Les groupements triméthylstannyles, disubstituant l'entité moléculaire π-conjuguée *via* un groupement méthylène (Me_3Sn-CH_2-π-CH_2-$SnMe_3$) se clivent au contact de l'or pour former une liaison C-Au. Comparé à un contact amine-or, une connexion covalente directe Au-C induit une conductance 100 fois supérieure. Le couplage électronique, obtenu grâce à la connexion directe covalente via le groupe méthylène et le π-segment conjugué, est important et bien plus élevé lorsque le méthylène est absent.[143] Si on compare ce mode de connexion Au-C à celui d'un thiol, il se révèle mille fois plus efficace dans le transfert de charges indiquant ainsi que les dispositifs pourront fonctionner à plus basse tension.[41] D'autres précurseurs que les dérivés stannylés ont été reportés pour créer des jonctions grâce à des liaisons σ C-Au créées *in situ* : la déprotection de groupes triméthylsilyles terminaux[144] ou la réduction électrochimique de sels de diazonium[145] en bouts de chaîne ont été reportées.

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1, une autre voie très prometteuse, qui a fait l'objet d'une revue récente[41] pour contrôler l'interface entre les molécules et les électrodes, préconise l'utilisation d'électrodes de graphène dont on sait préparer des monocouches sans défaut. Des gaps inter-électrodes de taille nanométrique ont déjà été reportés sur graphène et le greffage de molécules sur du graphène peut se faire de manière directe et covalente.

2. Choix et justification du motif d'ancrage

Afin d'évaluer les propriétés de transport des fils moléculaires précédemment élaborés au sein de dispositifs, le motif d'ancrage aux électrodes métalliques sera porté par une structure conjuguée

afin de ne pas interrompre la conjugaison électronique. Un motif thiénylène-phénylène fonctionnalisé de manière adaptée par rapport au métal d'électrode est un bon compromis entre la fonctionnalité attendue et la facilité de le lier aux segments conjugués **nTBT** déjà présentés.

Compte tenu de l'importance de travaux reportés dans la bibliographie et de l'expertise des partenaires impliqués, le consortium du projet Transfilsen a retenu l'or comme métal d'électrode. Les références bibliographiques significatives concernant la création directe de liaisons σ Au-C sont pour l'essentiel postérieures au démarrage de ce travail. Nous n'avons pas voulu fonctionnaliser les fils moléculaires avec des amines afin de ne pas augmenter l'insolubilité des oligomères en introduisant des fonctions favorables à des liaisons hydrogènes responsables d'associations intermoléculaires, gênantes pour nos objectifs. Etant donné la pertinence des thiols dans l'élaboration de monocouches auto-assemblées sur or et platine de systèmes conjugués,[117,146,147] nous nous sommes intéressés à ce mode de greffage pour nos systèmes conjugués. Tour *et al.*[128,148-150] ont proposé de nombreux oligomères phénylène-éthynylènes conjugués terminés par des motifs 4-thioacétylphénylènes pour permettre l'ancrage des fils organiques sur des électrodes d'or et créer une liaison S-Au. En effet, le motif protecteur thioacétate permet d'éviter des dimérisations non contrôlées de thiols libres, facilitées par la conjugaison des atomes de soufre terminaux avec le système conjugué des fils moléculaires. Le groupement acétate protecteur s'élimine rapidement dès qu'un système conjugué entre au contact de l'or.

Des travaux plus récents ont reporté que la présence d'un seul motif thioacétyle positionné en para du dernier phénylène du fil moléculaire à évaluer n'était pas suffisant pour assurer une bonne connexion entre la molécule et une électrode d'or. Ces auteurs préconisaient d'introduire sur le phénylène terminal deux substituants S-éthyl éthanethioate en positions 3 et 5. En effet, ils ont démontré que ces ligands pouvaient faire des liaisons avec le plan réticulaire (111) de l'or cristallin via les deux atomes de soufre. La géométrie de liaison de ces motifs dithiols permet une orientation perpendiculaire du segment conjugué par rapport au plan de la surface métallique. Ceci conduit à une meilleure connexion entre la molécule et le métal de l'électrode intéressante pour évaluer des propriétés de conductivités moléculaires.[147,151]

Nous nous sommes intéressés au développement de l'unité d'ancrage thiophène-phénylène disubstituée en 3 et 5 par deux motifs S-éthyl éthanethioate. L'élaboration de cette brique moléculaire a été envisagée à partir du 1-bromo-3,5-bis(bromométhyl)benzène engagé dans un couplage de Stille en présence de 2-tributylstannylthiophène dans le THF, $Pd(PPh_3)_4$ étant introduit à 4% molaire comme catalyseur. Aucune conversion n'a été observée dans les conditions habituelles de cette réaction de couplage (Figure 2).

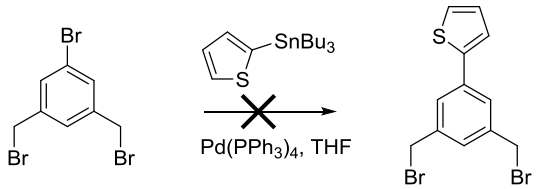


Figure 2 : Couplage du 1-bromo-3,5-bis(bromométhyl)benzène avec le 2-tributylstannyl thiophène.

Le substrat tribromé a été traité avec un excès de thioacétate de potassium (4 équivalents) dans le THF pendant 24h. Par substitution nucléophile d'ordre 2, le produit de diacétylation a été obtenu sans grande difficulté. Le brut de réaction a été purifié sur une « plug » de silice éluée avec un mélange cyclohexane/dichlorométhane (1/1) pour donner un huile ambrée qui cristallise ensuite avec un rendement de 75%. Ce composé a ensuite été engagé dans une réaction de couplage de Stille en présence de 2-tributylstannylthiophène dans les mêmes conditions que ci-dessus. Malgré les effets inductifs attracteurs plus forts des groupements acétyle par rapport aux atomes de brome, le produit de ce couplage attendu a été obtenu avec un rendement de 7% seulement (Figure 3). La réaction n'a pas été chimiosélective et a nécessité une purification par flash chromatographie. La trop faible performance de la synthèse de cette brique d'ancrage nous a conduits à abandonner cette cible.

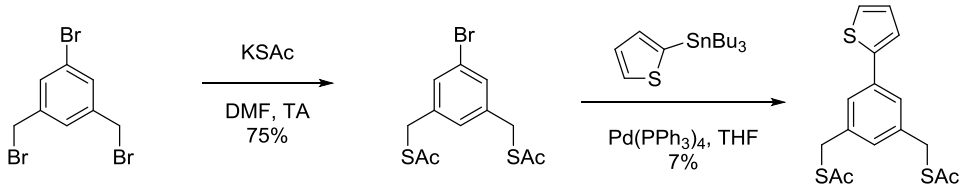


Figure 3 : Préparation d'une brique d'ancrage difonctionnelle.

Nous avons alors reconsidéré complètement le motif R substituant du phénylène porteur de l'atome de soufre : le groupement acétyl a été abandonné car il n'aurait pas été compatible avec des fonctionnalisations telles que des lithiations-stannylations auxquelles nous pouvions être confrontés lors de leur introduction sur les **nTBT**. Pour cela, le motif S-R a été choisi en fonction de son mode de déprotection pour donner le thiol correspondant au moment de la mise en contact des fils avec les électrodes métalliques. Des déprotections douces du motif S-R, de type activation nucléophile, ont été privilégiées : l'introduction d'un motif silylé, clivable en présence de fluorures a été retenue. Pour des raisons de simplification, nous avons dans un premier temps introduit un atome de soufre sur le phénylène terminal de notre motif d'ancrage.

Notre objectif a d'abord été de préparer le phénylthiophène en le substituant en para par le triisopropylsilylthiane. Le couplage de Stille du ((4-bromophényl)thio)triisopropylsilane avec du 2-tributylstannylthiophène dans les conditions opératoires habituelles n'a pas abouti au produit attendu : l'analyse du brut de réaction a montré que la désilylation a été totale (Figure 4).

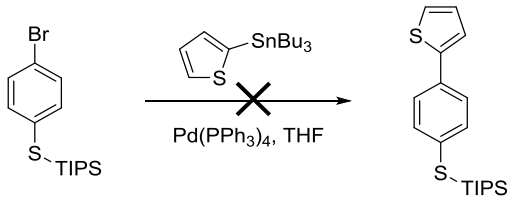


Figure 4 : Préparation d'un motif d'ancrage silylé.

A l'examen de la littérature,[128,152,153] plusieurs auteurs proposent comme nouveaux substituants protecteurs d'arènes thiols, des groupements tels que des 2-(4-pyridinyl)éthylènes et des 2-(trialkylsilyl)éthylènes compatibles avec les oligomères conjugués et faciles à enlever dans des conditions douces pour régénérer les fonctions thiols. Ces thiols protégés apportent de la solubilité aux oligomères élaborés lors des étapes de synthèse. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de la séquence phénylthiophène par le motif thio-éthyltriméthylsilane en para du phénylène. En effet, ce motif n'interrompt pas la conjugaison ; il est a priori compatible avec les réactions de monolithiation, de monostannylation, d'halogénation et aussi avec les réactions de couplages palladocatalysées. La fonction SAc qui peut être recherchée pour faciliter la formation des liaisons S-Au sera facilement accessible en fin de synthèse après une étape de désilylation par l'introduction d'une solution de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) et une étape d'acétylation par l'introduction de chlorure d'acétyle.

3. Synthèse et fonctionnalisation

a. Synthèse de l'unité d'ancrage

L'unité d'ancrage est obtenue après deux étapes de synthèse dont le schéma réactionnel est résumé ci-dessous (Figure 5).

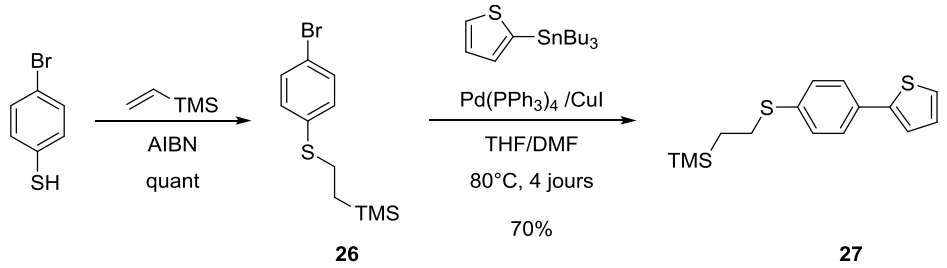


Figure 5 : Schéma réactionnel de l'unité d'ancrage.

La première étape est une étape de protection de la fonction thiol du 4-bromothiophénol par 2 équivalents de vinyltriméthylsilane en présence d'une quantité catalytique d'AIBN. Cette réaction, a été réalisée à une température de 100°C sans solvant en tube scellé. Après 24 heures de réaction, **26** a été obtenu sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement quantitatif et n'a pas fait l'objet d'étape de purification.

La deuxième étape est un couplage croisé de Stille entre **26** et un équivalent de 2-tributylstannylthiophène commercial. Cette réaction a été faite dans les conditions habituelles sous activation thermique. Le produit **27** a été obtenu au bout de 4 jours de réaction à 80°C avec un rendement de 70%, après une cristallisation dans le méthanol à -26°C et se présente sous la forme d'un solide blanc.

Ce motif d'ancrage étant élaboré de manière préparative (70%), nous avons étudié sa fonctionnalisation relativement aux réactions de couplage organométalliques avec les fils moléculaires **nTBT**.

b. Fonctionnalisation

Ce motif d'ancrage n'étant pas une molécule symétrique, les fonctionnalisations d'halogénation et de stannylation de **27** ont tiré parti de la réactivité sélective du carbone en alpha du soufre.

Le dérivé iodé **28** a été synthétisé par l'introduction dans le milieu réactionnel d'un excès de N-iodosuccinimide. **28** a été obtenu après deux jours de réaction à 50°C dans le DMF. La conversion est totale et le produit est obtenu avec un rendement de 73% sous la forme d'un solide blanc cassé, sans nécessiter d'étape de purification (Figure 6).

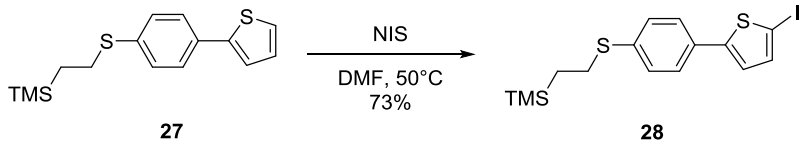


Figure 6 : Synthèse du composé monoiodé 28.

Pour obtenir l'espèce monostannylée **29**, il a d'abord fallu synthétiser l'intermédiaire monolithié. Il a été obtenu, en introduisant goutte à goutte et à -78°C, un léger excès de *n*-butyllithium permettant la formation du carbanion en α du soufre du thiophène. L'anion formé a ensuite été piégé par un léger excès (1.1 eq.) de chlorure de tributylétain. Cet ajout a été réalisé à -10°C puis la réaction a été laissée sous agitation pendant 16 heures avec un retour progressif à température ambiante. **29** a été obtenu avec un rendement quantitatif et introduit directement dans les étapes de couplages sans purification supplémentaire (Figure 7).

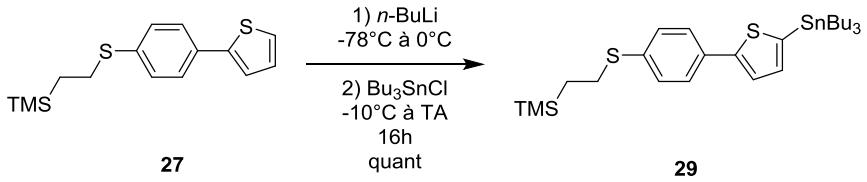


Figure 7 : Synthèse du composé monostannylé 29.

Les composés **28** et **29** ont été valorisés dans des réactions de couplage de Stille sur les fils moléculaires. Ces réactifs rendent le motif d'ancrage **27** compatible avec la fonctionnalisation des fils **nTBT** pour leur permettre de créer la jonction moléculaire entre deux nano-électrodes d'or. Le motif stannylé **29** réagira sur les extrémités diiodées des **nTBT** et permettra de construire des fils symétriques difonctionnels capables de ponter un gap métallique de taille nanométrique. Le motif iodé **28** sera un précurseur précieux pour accéder à des méthodes plus préparatives des fils difonctionnels possédant un nombre pair d'unités **nTBT**.

B. Fonctionnalisation des fils moléculaires nTBT

1. Valorisation de l'unité d'ancrage monostannylée 29 : accès direct à des fils difonctionnels symétriques dérivés du 1TBT à 6TBT

L'obtention de fils moléculaires symétriques et possédant deux motifs d'ancrage à chaque extrémité a été possible en valorisant les fils moléculaires dihalogénés, décrits précédemment. Ces cibles moléculaires étant obtenues de manière analogue, nous présenterons leur synthèse de

manière générale. Cette élaboration s'appuie sur un couplage de Stille entre deux équivalents de **29** et un équivalent de dérivé **nTBT** diiodé en présence de $Pd(PPh_3)_4$ comme catalyseur dans le THF, à 80°C pendant 16 heures. (Figure 8).

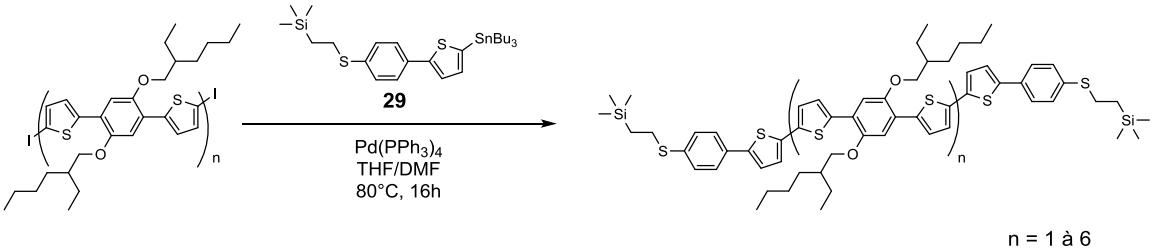


Figure 8 : Synthèse générale des fils moléculaires difonctionnels symétriques.

Nous avons réalisé une purification par flash chromatographie pour les composés comptant une à cinq unités de répétition **TBT**. Pour le composé ayant 6 unités de répétition, seules des étapes de lavages ont été réalisées pour purifier le produit afin d'éviter des pertes de produit sur la colonne. En effet, à partir de 6 unités, il a été difficile de trouver des conditions d'élution satisfaisantes permettant une bonne migration du produit. Pour ce dernier composé, les caractérisations conjointes de chromatographie sur couches minces, de RMN du proton et du carbone et de spectrométrie de masse nous confortent sur la qualité du produit formé.

Dans le tableau ci-dessous sont récapitulés les rendements obtenus après purification pour les différentes réactions. Ces produits se présentent sous la forme de solides orange pour le **1TBT** difonctionnel à rouge pour tous les autres composés. A ce stade, nous avons obtenu une série homogène de six fils moléculaires fonctionnalisés par des groupements thiols protégés afin de pouvoir les lier à des électrodes d'or.

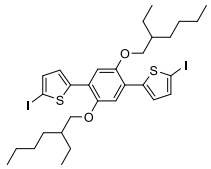
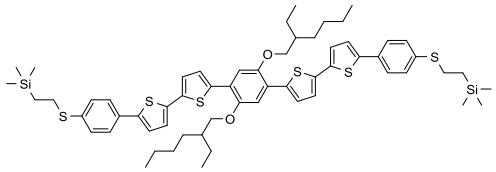
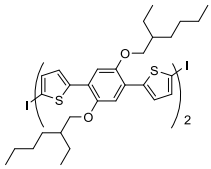
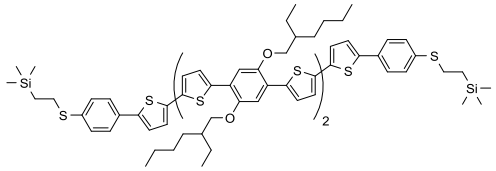
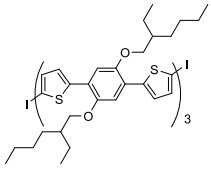
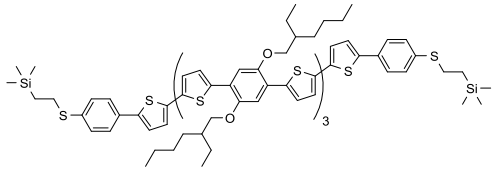
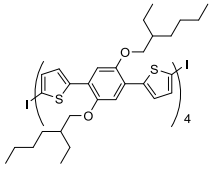
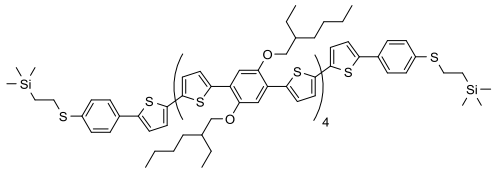
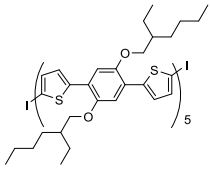
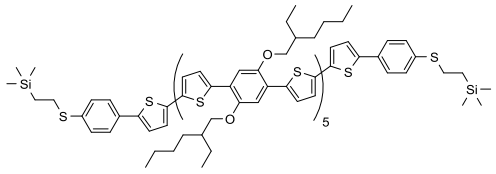
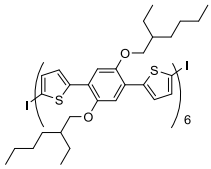
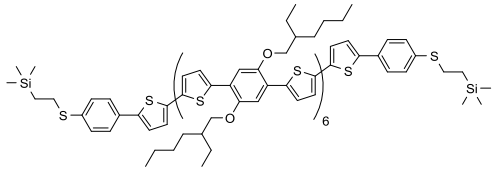
Intermédiaire dihalogéné	Produit	Rendement
 **5**	 **38**	55%
 **12**	 **39**	47%
 **15**	 **40**	47%
 **19**	 **41**	55%
 **21**	 **42**	57%
 **24**	 **43**	63%

Tableau 1 : Rendements obtenus lors du couplage de Stille pour l'obtention des fils moléculaires symétriques.

Malgré des rendements honorables, les **nTBT** difonctionnels ont été produits par cette méthode à l'échelle de 100 à 150 mg.

2. Valorisation de l'unité d'ancrage monoiodée 28

a. Homocouplage du composé 28

En tant que dérivé monoiodé, **28** peut être engagé dans une réaction d'homocouplage de Yamamoto pour élaborer un fil symétrique conjugué appartenant à la même famille et ne comportant pas d'unité **TBT**. Dans le milieu, sont introduites des quantités stœchiométriques de bis(cyclooctadiényl) nickel(0), de 1,5-cyclopentadiène, de 2,2'-bipyridine et de réactif **28** en solution dans le toluène ; la réaction a lieu pendant deux heures à 80°C (Figure 9). Après traitement, le produit **37** est obtenu avec 63% de rendement sans traitement supplémentaire.

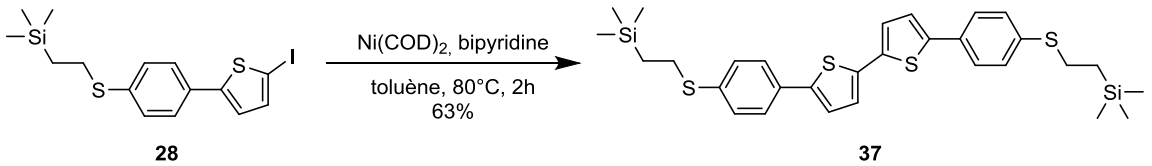


Figure 9 : Synthèse du composé 37.

b. Couplage croisé du composé 28 avec le TBT monostannylé 7

L'accès au composé **30** valorise l'unité d'ancrage monoiodée **28** grâce à un couplage de Stille avec le réactif **TBT** monostannylé **7**, précédemment décrit, dans les conditions habituelles de cette réaction palladocatalysée. En effet, un équivalent de **28** est mis en réaction avec un excès de 1,2 équivalent de **TBT** monostannylé **7**. Après 16 heures de réaction et une purification sur colonne de flash chromatographie, le composé **30** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 39% (Figure 10).

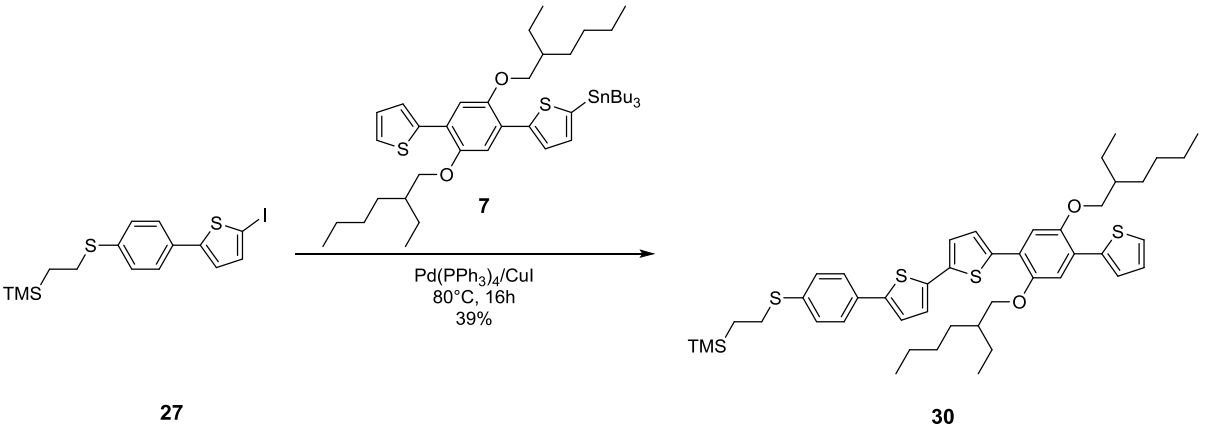


Figure 10 : Synthèse du composé 30.

3. Réactivité du composé 30

a. Monostannylation

Sachant que la diiodation du **7TBT** n'était pas envisageable pour des raisons de solubilité et, pour proposer une méthodologie plus convergente pour élaborer la synthèse du **7TBT** possédant deux fonctions d'ancrage, nous nous sommes intéressés à la monostannylation de **30**. En nous appuyant sur l'exploitation que nous avons faite de la réactivité des carbones en α du soufre des thiophènes terminaux, la monostannylation de **30** a été mise en œuvre à -80°C dans le THF anhydre en suivant un protocole identique à ceux qui ont été décrits pour les autres monostannylations. La réaction de monolithiation a été réalisée avec un excès de 1,1 équivalent de *n*-butyllithium en solution dans l'hexane. Le piégeage de l'anion a été réalisé avec 1,1 équivalent de chlorure de tributylétain. Après traitement, l'analyse RMN ^{1}H a montré que la conversion variait entre 20 et 40%. Ce résultat peut être expliqué par une délocalisation plus importante de l'anion conjugué formé lors de la lithiation qui réduit sa réactivité vis-à-vis de l'électrophile Bu_3SnCl. Toutefois, deux équivalents de **30** monostannylé ont été engagés avec 1 équivalent de **5TBT** diiodé (**21**) afin d'élaborer le **7TBT** difonctionnalisé avec deux fonctions d'ancrage. Le milieu réactionnel était très complexe et nous n'étions pas en mesure de le purifier donc nous ne pouvons pas proposer une synthèse préparative de cette cible.

b. Monohalogénation

L'halogénation du composé **30** (Figure 11) a été réalisée en α de l'atome de soufre du thiophène terminal en introduisant dans le milieu du N-bromosuccinimide ou du N-iodosuccinimide, pour accéder au dérivé bromé **31** ou iodé **32** respectivement. Les modes opératoires et les rendements de réaction de ces deux halogénations sont très différents. Pour **31**, le N-bromosuccinimide a été introduit goutte à goutte à 0°C et la réaction a été laissée sous agitation pendant une heure à 0°C, tandis que **32** a été synthétisé suivant le protocole utilisé lors des dihalogénations des fils moléculaires **nTBT**. **31** a été obtenu quantitativement et n'a pas nécessité de purification sur colonne à l'inverse de **32**, qui a été obtenu avec un rendement de 55%.

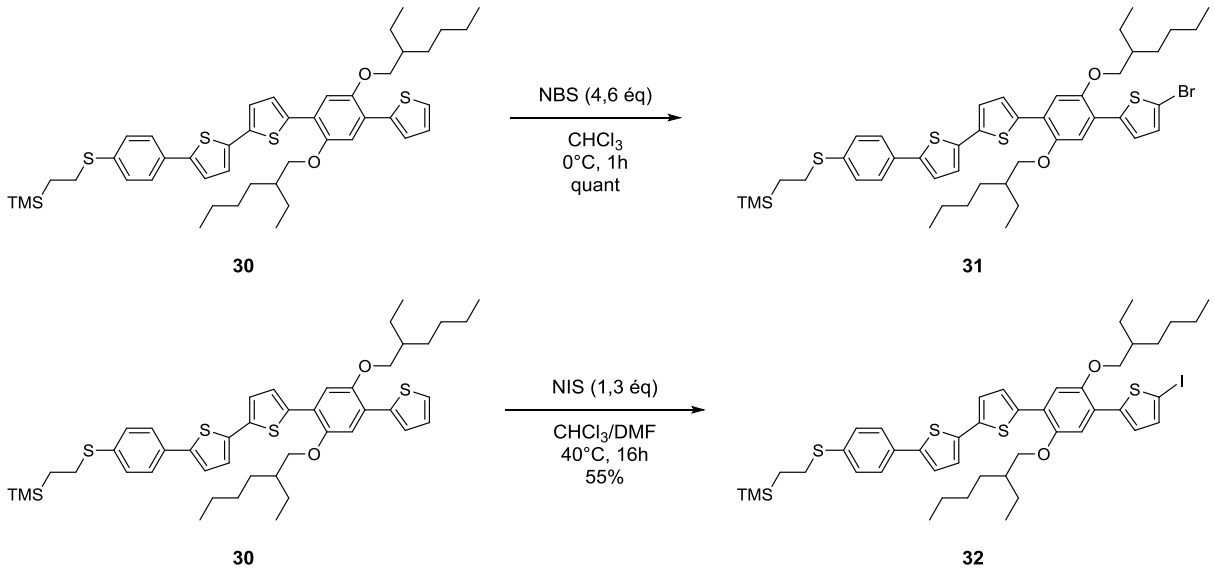


Figure 11 : Monohalogénation du composé 30.

c. Utilisation du composé 31 pour élaborer le 2TBT difonctionnel

L'oligomère **31** est difonctionnel et dissymétrique : en tant que dérivé monobromé, il peut être engagé dans une réaction d'homocouplage de Yamamoto en introduisant dans le milieu dans des quantités stœchiométriques de bis(cyclooctadiényl)nickel(0), de 1,5-cyclopentadiène et de 2,2'-bipyridine. Après deux heures de réaction dans le toluène à 80°C, le produit **39** est obtenu et isolé après traitement avec un rendement de 63% (Figure12). Un des principaux avantages de cette réaction est que **39** n'a pas nécessité de purification et a été obtenu seulement après des étapes de lavages. Ce dernier rendement est à comparer à celui de 47%, obtenu pour le composé **39** via un couplage de Stille, décrit au paragraphe B.1 *(vide supra).*

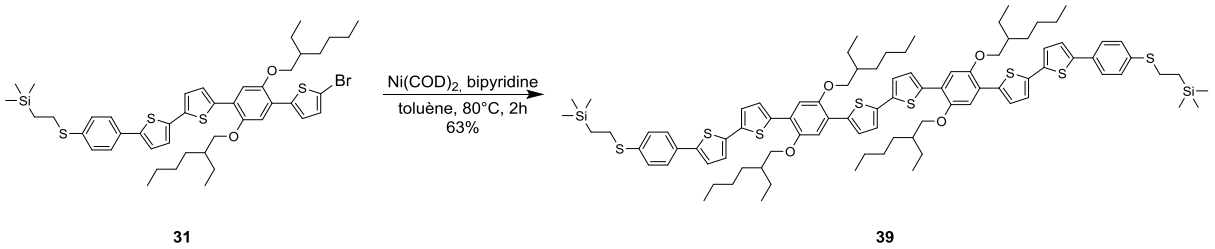


Figure 12 : Synthèse du composé 39.

Cette dernière réaction est une voie alternative intéressante pour élaborer les fils moléculaires possédant deux fonctions d'ancrage et un nombre pair d'unités de répétition. Cette méthodologie va être explorée sur des fils moléculaires plus longs et exige la mise au point de segments conjugués étendus difonctionnels et dissymétriques.

4. Voie alternative d'élaboration des nTBT pairs difonctionnels

a. Elaboration de segments conjugués étendus difonctionnels dissymétriques

Le deuxième oligomère difonctionnel dissymétrique a été synthétisé en réalisant un couplage palladocatalysé entre un équivalent de **2TBT** monobromé **13** et un léger excès de composé monostannylé **29** pendant 16 heures dans un mélange THF/DMF (1/1). Après les traitements usuels et une purification sur colonne de flash chromatographie, le composé **33** est obtenu avec un rendement de 84% (Figure 13).

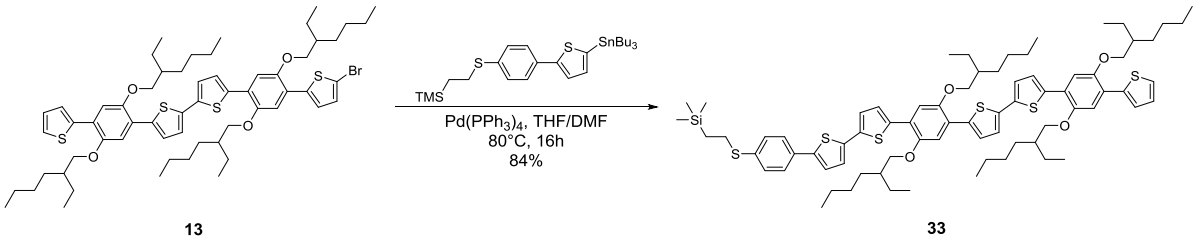


Figure 13 : Synthèse du composé 33.

Compte tenu des rendements obtenus lors de l'halogénation de **30**, nous avons décidé de n'utiliser que le N-bromosuccinimde pour halogéner le composé **33** en suivant le même protocole. Le composé bromé **34** a été obtenu quantitativement (Figure 14).

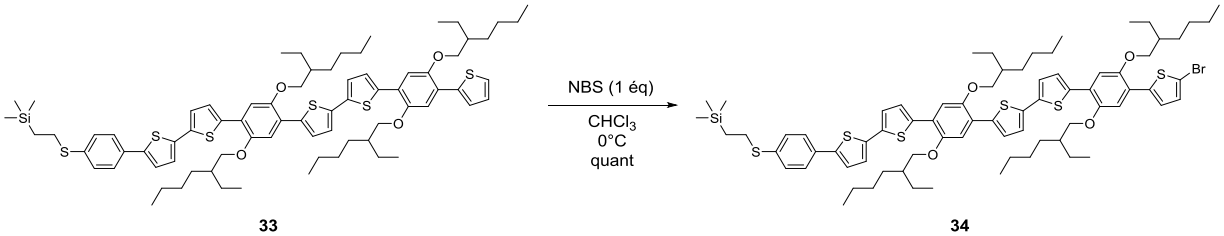
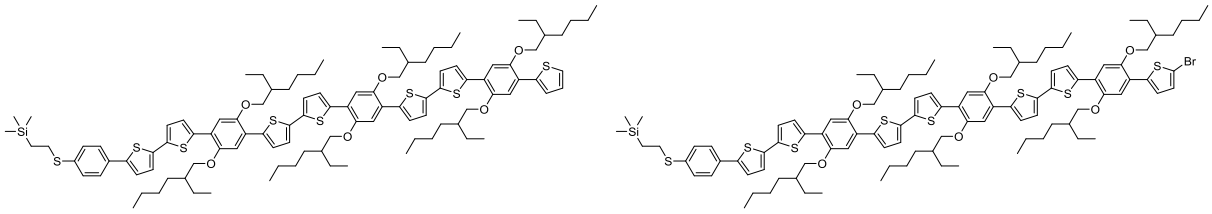


Figure 14 : Monobromation du composé 33.

De manière analogue, le composé **29** a été mis en réaction avec un équivalent de **3TBT** monobromé **17** pour aboutir au composé **35** avec un rendement de 21%. Ce composé a lui aussi été halogéné par l'introduction à 0°C d'une solution de N-bromosuccinimide et a donné le composé **36** de manière quantitative.



35 **36**

Figure 15 : Structure des composés 35 et 36.

b. Synthèse des nTBT pairs possédant deux fonctions d'ancrage

Nous venons de décrire dans la valorisation du composé **31** difonctionnel dissymétrique, une voie alternative pour élaborer **39** qui est le **2TBT** disubstitué par l'unité d'ancrage.

L'élaboration de **34** et de **36**, engagés dans une réaction d'homocouplage de Yamamoto dans des conditions identiques à celles qui viennent d'être décrites, a permis de proposer une nouvelle voie d'accès à du **4TBT** et du **6TBT** substitués par deux fonctions d'ancrage respectivement. Les composés **41** et **43** ont été préparés avec des rendements de 92% et 68% respectivement. Les résultats de ces réactions plus préparatives que les couplages de Stille exposés précédemment sont consignés dans le tableau ci-dessous :

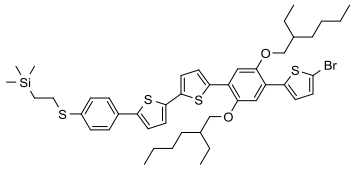
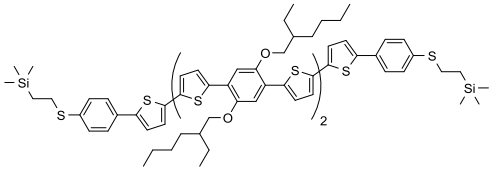
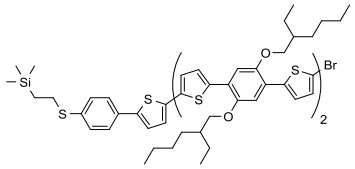
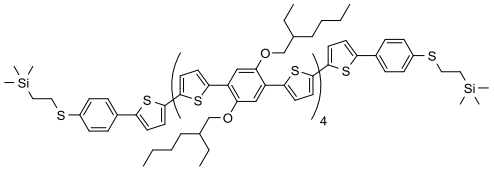
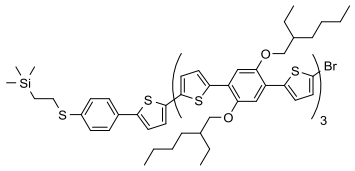
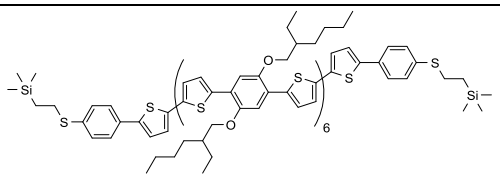
Intermédiaire monohalogéné	Produit	Rendement
 **31**	 **39**	63%
 **34**	 **41**	92%
 **36**	 **43**	68%

Tableau 2: Rendements des couplages de Yamamoto réalisés pour l'obtention des fils moléculaires symétriques.

5. Combinaison des outils de synthèse pour la préparation du 8TBT difonctionnel

Après avoir synthétisé avec succès les fils moléculaires fonctionnalisés par l'unité d'ancrage, il nous est apparu possible d'obtenir le fil moléculaire difonctionnalisé contenant huit unités de répétition **47**. La synthèse de ce composé est résumée dans la figure ci-dessous (Figure 16).

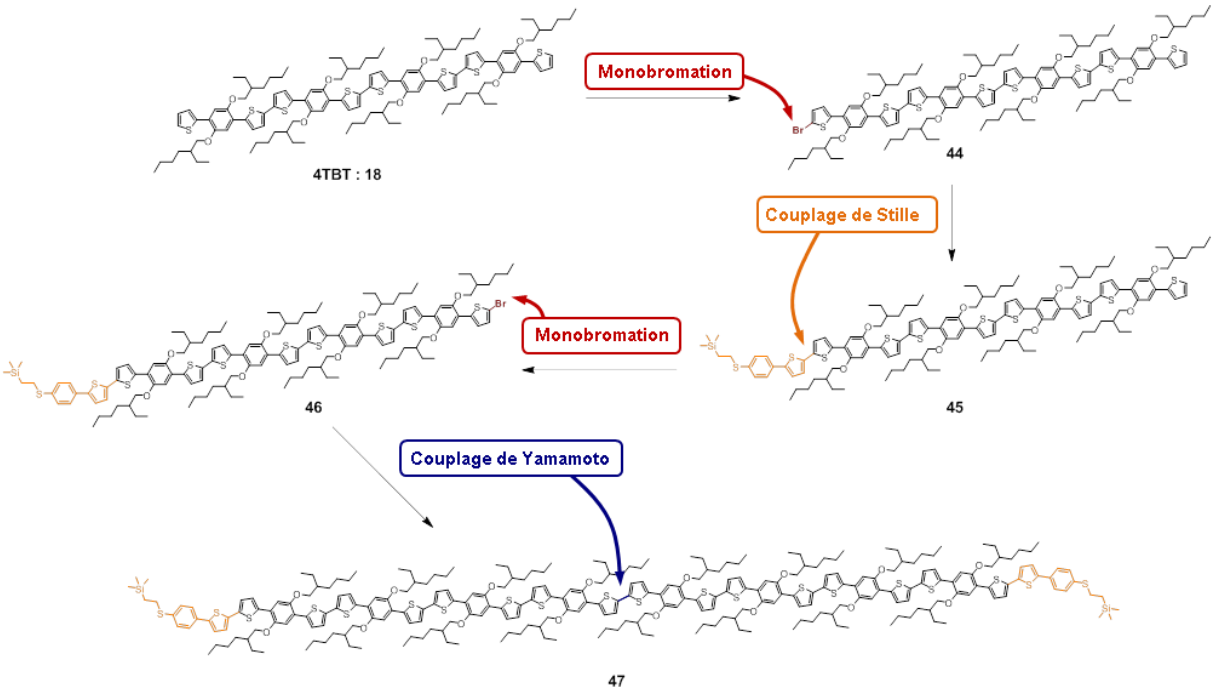


Figure 16 : Synthèse du composé 47.

La monobromation de **18** est envisagée en n'introduisant dans le milieu qu'un seul équivalent de N-bromosuccinimide à température ambiante dans le chloroforme. Après 16h de réaction, deux espèces se sont formées, le produit de monobromation et le produit de dibromation. Afin de limiter les pertes de produit en séparant les deux espèces éluées dans des conditions très voisines, ce brut réactionnel n'a pas été purifié sur colonne de chromatographie et a été directement introduit dans un couplage de Stille avec un très gros excès (supérieur à 15 équivalents) d'unité d'ancrage monostannylée **29** dans les conditions habituelles déjà mises en œuvre. Les substrats étant deux espèces bromées, deux produits de couplage étaient attendus, dont un avait déjà été synthétisé, le composé **41**. Les composés **41** et **45** ont alors pu être séparés sur une colonne de flash chromatographie. Par la suite, le composé **45** a été monobromé dans le chloroforme par un équivalent de N-bromosuccinimide à 0°C pendant 2h. La réaction a ensuite été agitée à température ambiante pendant 16 heures. Après traitement, **46** a été isolé sous la forme d'un solide rouge puis a été engagé dans une réaction d'homocouplage de Yamamoto, pour conduire à

47 sans étape de purification chromatographique en fin de processus. Ce dernier composé a été produit à l'échelle de 55 mg.

En résumé, les couplages organométalliques de Stille et de Yamamoto ont permis d'élaborer deux familles homogènes d'oligomères parfaitement définis : les **nTBT** et les **nTBT** difonctionnalisés par des fonctions d'ancrage qui permettent de les connecter à des électrodes métalliques. La mise au point de réactions de monohalogénation a été un élément décisif puisqu'elles ont permis d'élaborer des composés très originaux et difonctionnels dissymétriques. En outre, elles ont permis de mettre à profit la réaction de Yamamoto dont le gros avantage est qu'elle permet d'une part d'avoir des réactions à assez haut rendement et d'autre part de s'affranchir d'étapes de purifications longues et génératrices de pertes de produits. Cette réaction a été mise en œuvre sur des réactifs monobromés difonctionnalisés par des fonctions thiols protégées et ce type de résultat n'a pas encore été publié dans la littérature, à notre connaissance. Cet outil puissant et élégant s'est révélé pertinent pour proposer une deuxième voie préparative, à l'échelle du gramme, pour accéder aux fils symétriques difonctionnels possédant un nombre pair d'unités. En outre, la barrière rédhibitoire de la solubilité a pu être contournée par cette voie pour accéder avec succès au **8TBT** difonctionnalisé. Les longueurs des nouveaux objets moléculaires préparés ont été évaluées par la méthode semi-empirique PM3. Les longueurs s'échelonnent de 2 à 11,2 nm pour ces composés difonctionnels prêts à être évalués dans des propriétés de transport électronique. Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des fils moléculaires parfaitement définis avec leurs longueurs et leurs poids moléculaires respectifs, élaborés à ce stade du travail (Tableau 3).

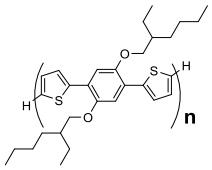
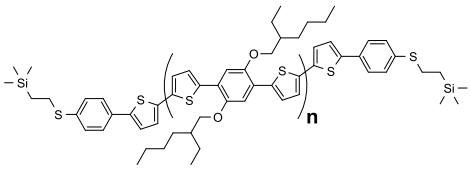
n						
	Numéro	Longueur	PM (g.mol^{-1})	Numéro	Longueur	PM (g.mol^{-1})
0	-			**37**	2.0 nm	583
1	**4**	1.2 nm	499	**38**	3.2 nm	1080
2	**11**	2.4 nm	982	**39**	4.4 nm	1577
3	**14**	3.6 nm	1492	**40**	5.6 nm	2073
4	**18**	4.8 nm	1989	**41**	6.8 nm	2570
5	**20**	6.0 nm	2486	**42**	8.0 nm	3067
6	**23**	7.2 nm	2983	**43**	9.2 nm	3564
7	**25**	8.4 nm	3479	-	-	
8	-	-	-	**47**	11.2 nm	4557

Tableau 3 : Récapitulatif des oligomères nTBT et nTBT difonctionnels élaborés.

C. Caractérisations physico-chimiques

1. Spectroscopies RMN du proton et du carbone

Comme les oligomères présentés dans le chapitre précédent, les oligomères difonctionnalisés par l'unité d'ancrage sont aussi symétriques : le centre de symétrie est situé sur le phénylène central pour les composés impairs et sur la liaison centrale thiophène-thiophène des thiophènes centraux pour les structures paires, simplifiant ainsi l'attribution des signaux des spectres de RMN du proton et du carbone de ces composés.

L'attribution des différents signaux dans la zone des protons aromatiques a nécessité une exploitation approfondie. En effet, l'unité d'ancrage **27** possédant des protons aromatiques, nous nous attendions à ce que certains de ses signaux se superposent aux signaux du motif **TBT**. Le spectre de la molécule **27** a tout d'abord été étudié, afin de connaître ses déplacements chimiques (Figure 17). Sur cette même figure, nous avons reporté les signaux du motif **TBT**.

Les oligomères disubstitués par les unités d'ancrage sont reliés entre eux par les thiophènes terminaux des deux motifs (H_a pour **26** et H_1 pour **4** ; Figures 17A et B) ; il en résulte donc une disparition de ces signaux. Nous avons ainsi pu attribuer de façon quasi-certaine l'ensemble des signaux des protons aromatiques de la molécule **38**. Comme le montre le spectre du proton de **38** (Figure 17C), nous avons une superposition des protons des phénylènes (H_d) de **26** et du phénylène (H_4) de **4**. Notons que les signaux des thiophènes (H_b et H_c) n'ont pas pu être différenciés.

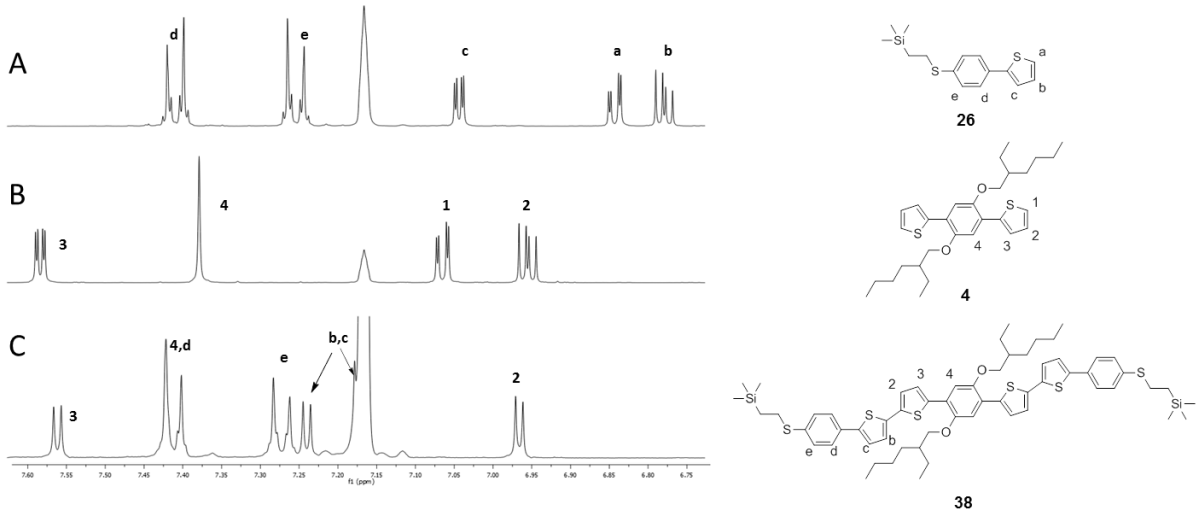


Figure 17 : Attribution des signaux des protons aromatiques du composé 38

A partir de ces premières attributions, l'analyse des systèmes plus complexes a pu être rationnellement abordée.

Après analyse des spectres de RMN du proton des molécules **39** et **40**, nous avons observé que les déplacements des signaux des protons aromatiques attribués à l'unité d'ancrage (H_b, H_c, H_d, H_e) et ceux des signaux aromatiques attribués au **TBT** le plus éloigné du centre de symétrie (H_2, H_3, H_4) ne variaient pas comme nous pouvons le voir sur la figure 18 (zones jaune, rose, verte, rouge, violette). Ces deux spectres nous ont aussi permis de déterminer les déplacements chimiques des thiophènes et des phénylènes positionnées au centre du fil moléculaire. En effet, les protons de tous les phénylènes résonnent dans la zone rouge (zone des protons H_4 et H_d, centrée sur 7,42 ppm). Les protons des thiophènes les plus proches du phénylène d'une unité **TBT** résonnent dans la zone grise (centrée sur 7,65 ppm) alors que les protons des thiophènes les plus éloignés résonnent dans la zone bleue (7,4 ppm).

En comparant les déplacements chimiques des protons aliphatiques, peu d'évolution est enregistrée entre ces différentes molécules.

Les données des courbes d'intégration ont confirmé ces propositions d'interprétations.

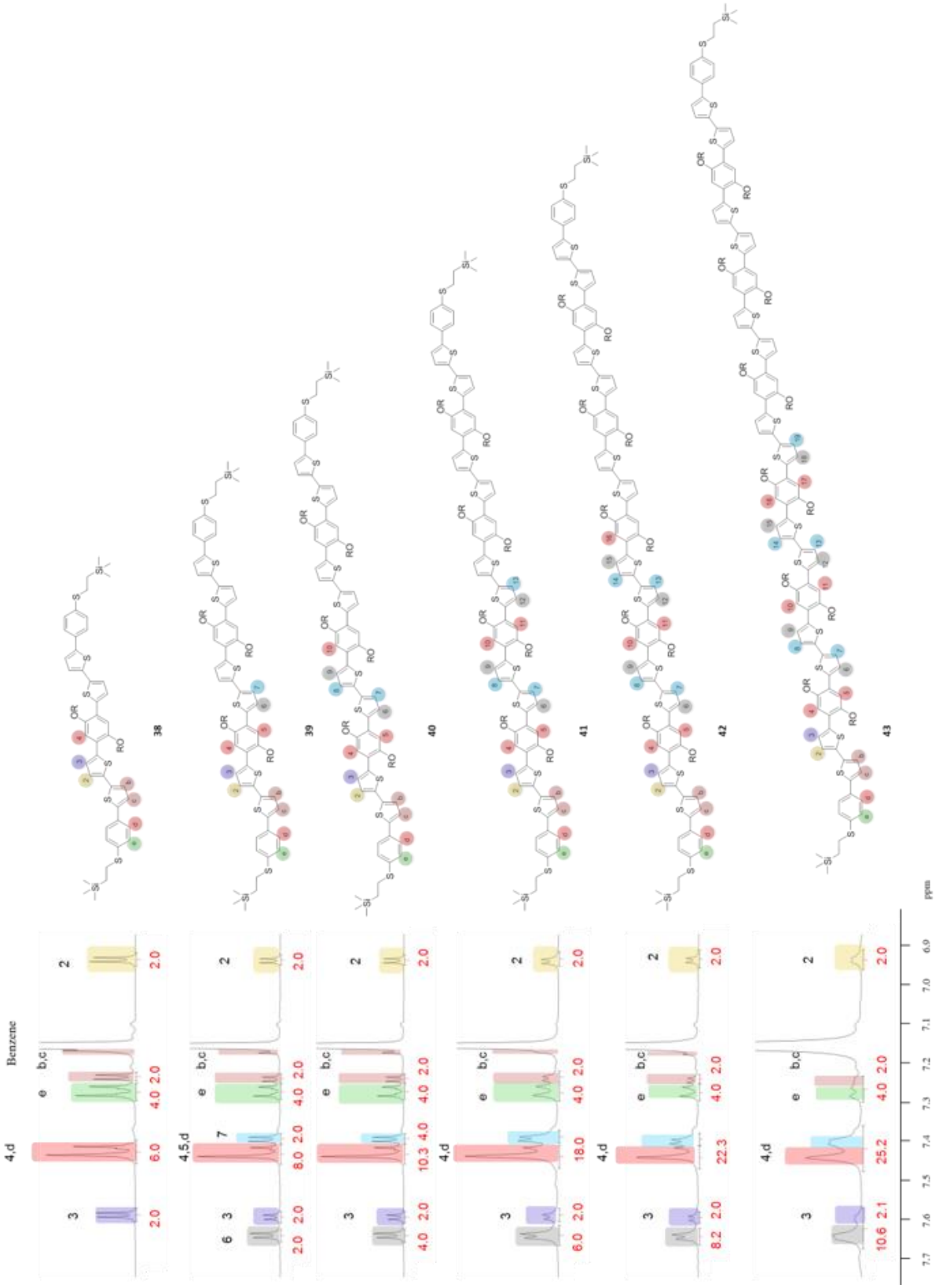


Figure 18 : Attribution des signaux aromatiques des molécules 38 à 43.

En ce qui concerne les spectres de résonnance du carbone 13, l'analyse a été plus compliquée au fur et à mesure de l'allongement du système conjugué. Cependant, le spectre RMN du carbone ^{13}C de la molécule **38** nous a montré que l'on retrouvait les déplacements caractéristiques de certains atomes de carbone des molécules **4** et **26** (Figure19).

Les déplacements caractéristiques de la molécule **4** sont :

- les carbones quaternaires porteurs des chaînes alcoxyles: δ = 149 ppm
- les carbones CH des phénylènes : δ = 111 ppm.

Les déplacements caractéristiques de la molécule **26** sont :

- le carbone quaternaire du phénylène portant l'atome de soufre : δ = 145 ppm
- les carbones CH des phénylènes : δ =126 ppm et 129 ppm.

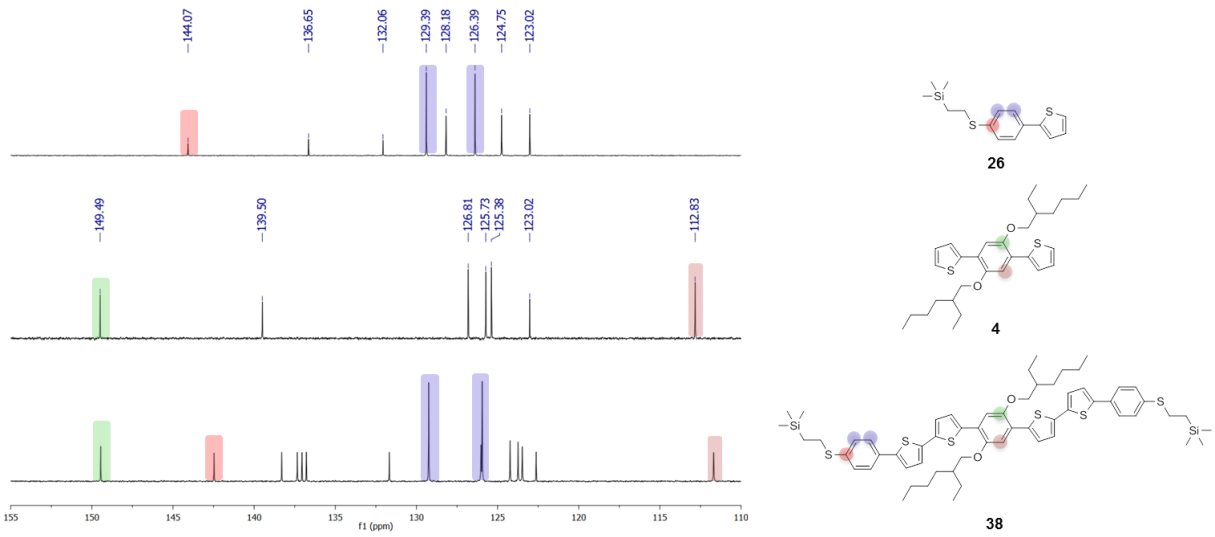


Figure 19 : Attribution des carbones dans la zone des aromatiques de la molécule 38.

Pour les thiophènes, les atomes de carbone quaternaires résonnent dans la zone comprise entre 135 à 140 ppm tandis que les atomes de carbone de type C-H résonnent dans la zone comprise entre 123 et 126 ppm. Les atomes de carbone des autres phénylènes sont plus compliqués à attribuer et nécessitent des études complémentaires.

2. Analyse thermogravimétrique

Comme pour les oligomères **nTBT**, les propriétés thermiques des fils moléculaires difonctionnalisés ont été étudiées par ATG. Tous les composés présentent des comportements analogues et l'analyse ATG conduite sous atmosphère inerte d'azote montre que ces composés sont stables jusqu'à 325°C, résultat identique au résultat acquis pour les fils moléculaires **nTBT**.

Comme le montre l'enregistrement du graphe de l'ATG de **38** pris comme exemple (Figure 20), l'étape de décomposition qui rend compte d'une perte de masse de 56% a lieu entre 325 et 375°C. Comme expliqué dans le chapitre précédent, cette perte de masse correspond à la dégradation des chaînes latérales solubilisantes, la dégradation thermique du squelette conjugué intervenant à plus haute température. Les analyses thermiques d'ATG montrent que ces oligomères difonctionnalisés sont stables thermiquement permettant ainsi d'envisager leur développement dans de futures applications.

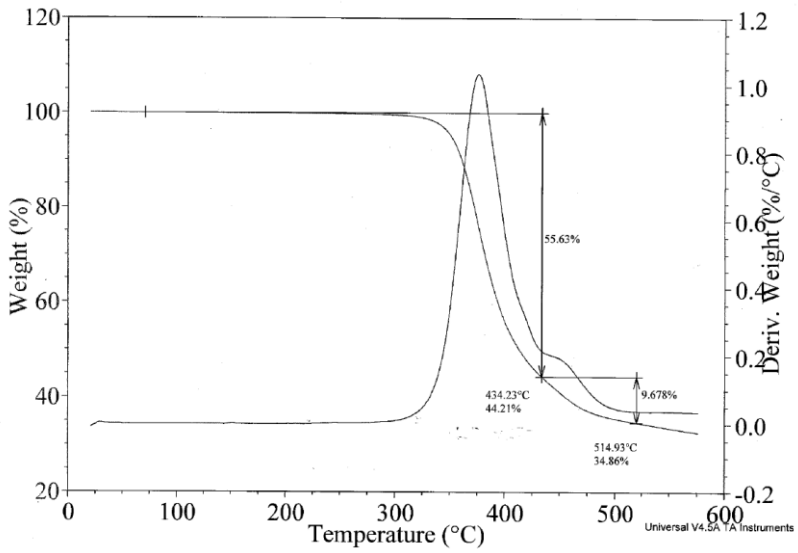


Figure 20 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de 38.

3. Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission par fluorescence

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible de solutions (10^{-5} M) des composés **37** à **43** dans le chloroforme. Ceux-ci sont représentés ci-dessous (Figure 21a) et ont été normalisés. Des films minces de ces composés ont ensuite été réalisés sur une lame de verre à partir des solutions ci-dessus déposées « à la goutte ». Les spectres d'absorption de ces films ont aussi été enregistrés. Ces courbes ont été superposées aux courbes d'absorption de ces mêmes oligomères en solution et nous ne représentons que les spectres des composés **37** à **41** pour que les graphes restent plus lisibles (Figure 21b). Pour tous les composés, nous enregistrons un déplacement vers le rouge de 8 à 28 nm du maximum d'absorption quand on compare les échantillons en solution et les échantillons sous forme de film. En film, s'exercent des interactions intermoléculaires de type π-stacking qui justifient le déplacement bathochrome enregistré en absorption, signature d'aggrégats de type *J* au sein du film.

La figure 21c reporte l'évolution du maximum d'absorption en solution et à l'état solide en fonction du nombre d'unités de répétitions **TBT** au sein des **nTBT** difonctionnalisés par le motif d'ancrage. Le déplacement de ces maxima vers le rouge n'évolue plus à partir de cinq unités **TBT**. Ce résultat corrobore celui qui a été enregistré pour les composés **nTBT** au chapitre précédent, nous permettant de proposer que la longueur effective de conjugaison est atteinte pour ce type de séquence conjuguée entre quatre et cinq unités **TBT**.

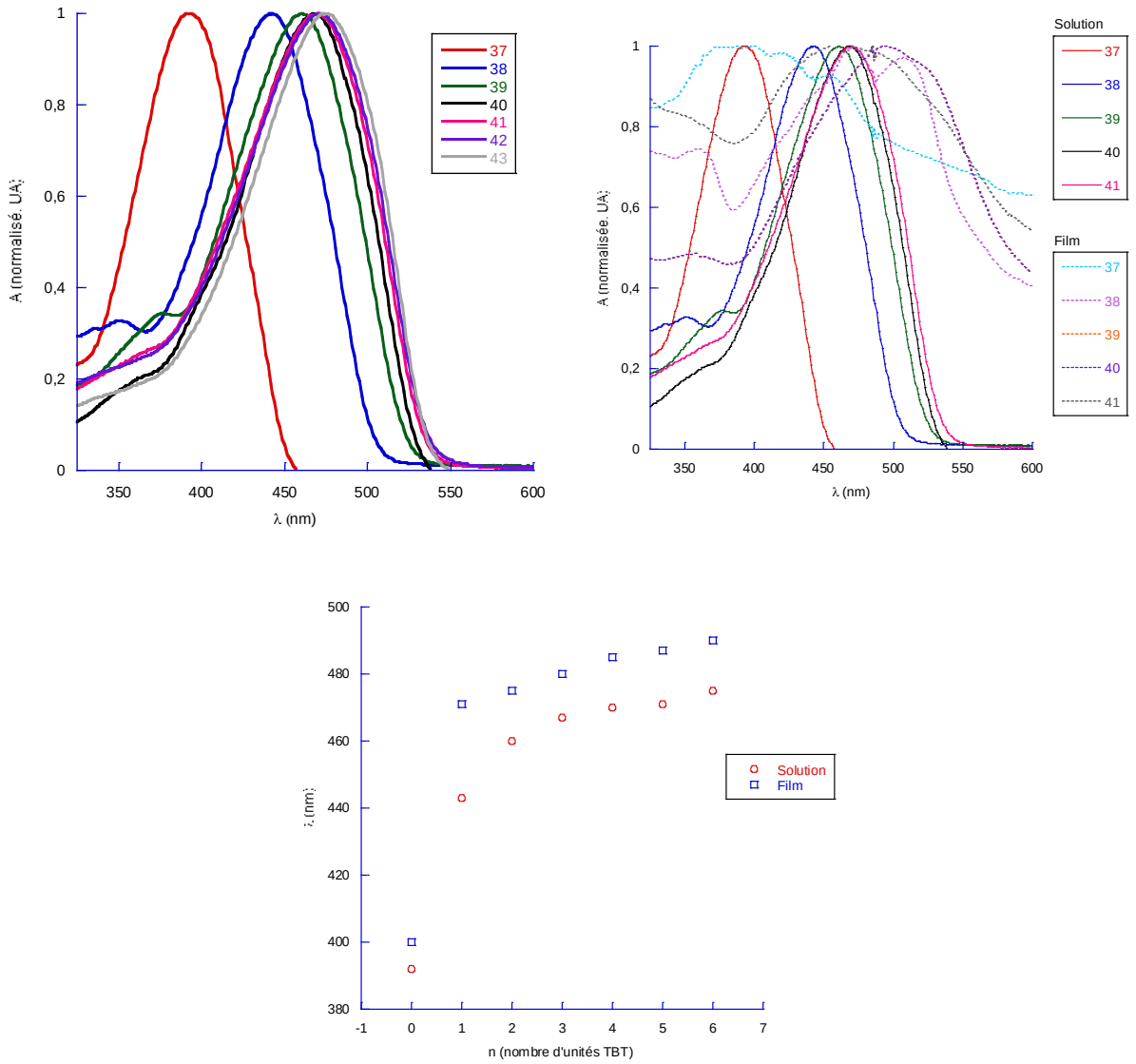


Figure 21 : Propriétés d'absorption des fils moléculaires disubstitués par l'unité d'ancrage.

Quand on compare les valeurs caractéristiques d'absorption des **nTBT** (chapitre 2, tableau 4) à celles des **nTBT** difontionnalisés consignées dans le tableau 4 ci-dessous, on note, à nombre d'unités **TBT** identiques, un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption dû à une étendue de conjugaison plus grande apportée par les quatre cycles aromatiques des deux unités

d'ancrage terminales. Quand on poursuit les comparaisons sur les deux familles de composés, on remarque que l'introduction des unités d'ancrage, qui apportent deux fois deux cycles aromatiques, conjugués à un atome de soufre, contribue à l'augmentation des valeurs du coefficient d'extinction molaire ε. Cette augmentation est de 70-80% pour les segments conjugués les plus petits et de 20% pour les fils de plus grande taille. En s'appuyant sur les travaux faits sur les **nTBT**, il est raisonnable de penser que ces absorptions intenses sont très probablement dues à la transition permise π–π* au sein du système conjugué.

		Solution				Film	
		Absorption			Emission	Absorption	Emission
n	Numéro	λ_{Abs} (nm)	$\Delta E(H/L)_{opt}$ (eV)	ε ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	λ_{Em} (nm)	λ_{Abs} (nm)	λ_{Em} (nm)
0	**37**	392	3,16	36620	455	400	504
1	**38**	443	2,80	64789	505	471	565
2	**39**	460	2,70	107564	524	475	581
3	**40**	467	2,66	150706	530	480	587
4	**41**	470	2,64	192986	532	485	590-595
5	**42**	471	2,63	230982	533	487	590-595
6	**43**	475	2,61	253711	535	490	590-599
8	**47**	475	2,61	263463	535	-	-

Tableau 4 : Etude des propriétés optiques des oligomères nTBT disubstitués par les fonctions d'ancrage.

Les propriétés d'émission des solutions et des films ci-dessus des composés **nTBT** difonctionnalisés ont été explorées, ces composés étant soumis à une excitation lumineuse correspondant au maximum de leur absorption. Comme le montre le tableau 4, l'émission de ces composés **nTBT** difonctionnalisés s'échelonne sur 30 nm du vert-jaune pour **38** au jaune à partir de **40,** enchaînant 3 unités TBT. En solution, le recouvrement des bandes d'absorption et d'émission de ces composés est très réduit et se conjugue à un déplacement de Stockes important d'au moins 60 nm : cette caractéristique permettra d'exploiter et de valoriser les propriétés optiques de ces composés. Les mesures des rendements de fluorescence sont en cours d'acquisition.

4. Voltampérométrie cyclique

L'ensemble des oligomères **nTBT** difonctionnalisés par les unités d'ancrage a été évalué en voltampérométrie cyclique afin de compléter l'étude de leurs propriétés électroniques. L'étude de leurs propriétés électrochimiques ont permis de sonder les niveaux orbitalaires HOMO et LUMO

grâce à la détermination de leurs propriétés respectives d'oxydation et de réduction. Les niveaux HOMO et LUMO seront déterminés par les formules semi-empiriques présentées dans le chapitre précédent.[107] Ces niveaux nous permettent aussi d'estimer l'énergie de la bande interdite qui évalue les propriétés semi-conductrices de ces fils moléculaires ainsi développés pour être insérés dans des dispositifs de mesure.

Pour déterminer ces différentes grandeurs électrochimiques, nous avons utilisé le même dispositif de mesures que dans le chapitre 2. Les mesures ont été réalisées dans une solution (0,1M) de tétrabutyl ammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$) dans le THF en utilisant une vitesse de balayage de 100 mV/s dans un dispositif à trois électrodes relié à un potentiostat. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine et l'électrode de référence en argent est une électrode de pseudo-reférence. Les voltampérogrammes expérimentaux ont été enregistrés par rapport à la pseudo-électrode de référence d'argent et sont ensuite recalibrés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Nous avons reproduit, à titre d'exemple, sur la Figure 22 le voltampérogramme enregistré pour le composé **38**.

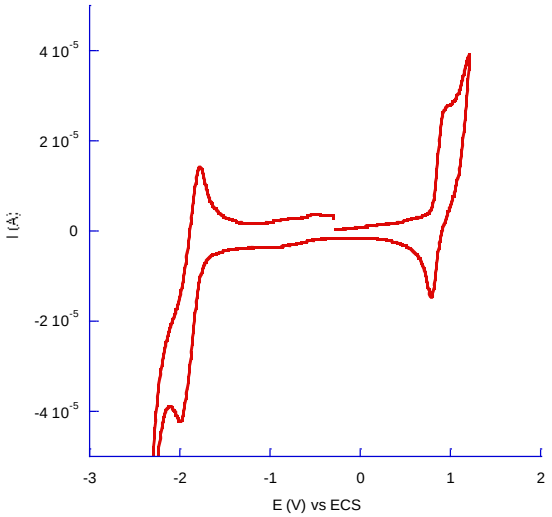


Figure 22 : Voltampérométrie cyclique du composé 38 : évaluation des potentiels d'oxydation et de réductions en solution dans le THF (Pt, $TBAPF_6$ (0,1M), 100 mV/s, référence : pseudo électrode d'argent).

Les données électrochimiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Numéro	Unité de répétition **nTBT**	Oxydation (V)		Réduction (V)		Niveaux d'énergie (eV)		E_g (eV)
		E_{onset}	E_{pa}	E_{onset}	E_{pc}	HOMO	LUMO	
37	0	0,89	1,06	-1,87	-2,08	-5,29	-2,54	2,75
38	1	0,76	0,89	-1,80	-2,05	-5,16	-2,61	2,55
39	2	0,69	0,81	-1,81	-1,99	-5,09	-2,60	2,49
40	3	0,68	0,77	-1,75	-1,91	-5,08	-2,65	2,43
41	4	0,66	0,74	-1,71	-1,98	-5,06	-2,69	2,4
42	5	0,66	0,77	-1,75	-1,96	-5,06	-2,66	2,4
43	6	0,64	0,74	-1,765	-1,94	-5,04	-2,64	2,4

Tableau 5 : Caractérisations électrochimiques des composés 37 à 43 déduites de l'expérience de voltampérométrie cyclique.

A la lecture de ce tableau, plus le nombre d'unités de répétition **nTBT** s'accroît dans les fils disubstitués par deux unités d'ancrage, plus l'écart $\Delta_{(HOMO-LUMO)}$ tend à diminuer. Cet écart tend vers une limite égale à 2,4 eV à partir du composé **41** comprenant 4 unités de répétition **TBT** au sein de sa structure. Ce résultat rejoint le résultat obtenu dans le chapitre précédent où le gap tendait vers une limite à partir du **5TBT** (**20)**. Le gap électrochimique tend vers la limite de 2,4 eV à partir d'une certaine étendue de conjugaison. En effet, le système conjugué de **20** compte 15 cycles aromatiques enchaînés et celui du composé **41** compte deux atomes de soufre et 16 unités aromatiques. Ces étendues de conjugaison sont donc comparables.

A partir des composés **41** et **42**, les gaps électrochimiques et optiques évoluent conjointement vers une valeur asymptotique qui renseigne sur la longueur effective de conjugaison de ce type de séquence conjuguée. Ces résultats expérimentaux, réalisés sur ces systèmes disubstitués par l'unité d'ancrage, pourraient être confortés par des calculs théoriques de leurs propriétés électroniques, comme cela a été fait pour la famille des **nTBT**.

D. Déprotection des motifs d'ancrage

1. Mise au point des conditions expérimentales.

Comme nous l'avons présenté dans la première partie de ce chapitre, l'intérêt de la fonction d'ancrage thioéthyltriméthylsilane est d'une part d'aider à l'élaboration des fils moléculaires difonctionnels préparés en apportant de la solubilité et d'autre part de permettre un accès aisé à

des terminaisons thioacétates en désilylant en milieu nucléophile en présence de fluorures et en acétylant le soufre par du chlorure d'acétyle.[153]

Dans un premier temps, l'accès à cette terminaison –SAc a été étudié sur notre motif d'ancrage monoiodé **28**. Un fort excès de fluorure de tétrabutyl ammonium (TBAF) (70 eq.) en solution dans le THF (1M) est introduit goutte à goutte puis le milieu est laissé sous agitation pendant une heure. Un fort excès de chlorure d'acétyle (100 éq) est alors introduit et la réaction est prolongée sous agitation pendant 30 minutes. Après dilution du milieu dans du dichlorométhane, celui-ci est neutralisé avec du bicarbonate de sodium ; la phase organique est extraite avec du dicholorométhane puis filtrée sur une « plug » de silice avant d'être purifiée par flash chromatographie. **48** a été isolé sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 64% (Figure 23).

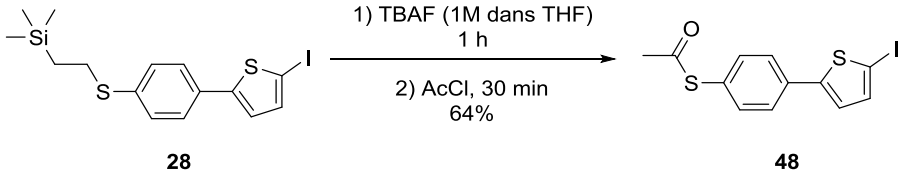


Figure 23 : Déprotection de la fonction d'ancrage thioéthyltriméthylsilane.

Ce composé **48** a ensuite été valorisé dans une réaction de couplage Yamamoto en l'engageant avec des quantités stœchiométriques de bis(cyclooctadiényl)nickel(0), de 1,5-cyclopentadiène et de 2,2'-bipyridine dans du toluène. Après deux heures à 80°C, le produit d'homocouplage **49** est obtenu avec 54% de rendement après un traitement qui n'a pas exigé de purification chromatographique (Figure 24).

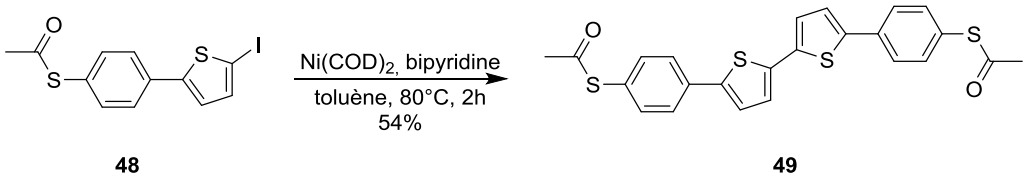


Figure 24 : Synthèse du composé 49.

2. Application du protocole sur les nTBT substitués par les motifs d'ancrage.

A partir du protocole de déprotection du composé **28**, nous avons adapté les conditions opératoires pour obtenir la déprotection des terminaisons triméthylsilane des fils moléculaires difonctionnels **38** à **43** préalablement synthétisés.

Pour les oligomères **38**, **39** et **40**, le même protocole opératoire que pour **28** a été mis en œuvre, l'excès de chlorure d'acétyle n'étant que de 60 équivalents (Figure 25).

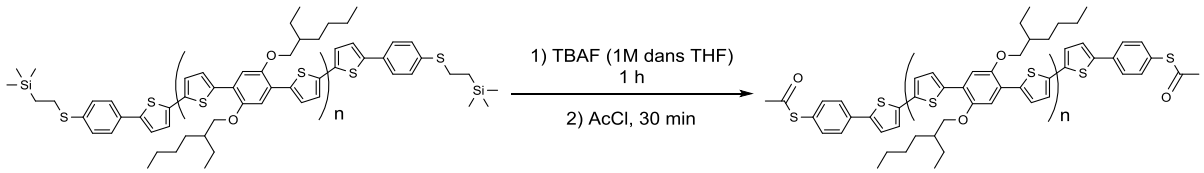


Figure 25 : Déprotection de la fonction d'ancrage thioéthyltriméthylsilane pour les composés 38 à 40.

Après un traitement et une purification comparables, les composés diacélylés ont été obtenus sous la forme de solides oranges-rouges avec des rendements isolés honorables de 58 à 67 % (Tableau 6).

Cependant, pour les oligomères plus longs et moins solubles **41**, **42**, **43**, la réaction n'a pas présenté les mêmes performances : en appliquant le protocole ci-dessus les oligomères déprotégés ont été obtenus à l'état de traces. Les produits étant beaucoup moins solubles que les termes plus petits, il a été nécessaire de diluer davantage le milieu réactionnel dans du THF. Cette plus grande dilution a été défavorable à l'efficacité de la déprotection des deux fonctions triméthylsilane par le TBAF. Des quantités supérieures de TBAF ont été mises en œuvre sans apporter d'amélioration très significative. Malgré cela, l'acétylation réalisée *in situ* a été investiguée en particulier en utilisant du chlorure d'acétyle fraîchement distillé et en réalisant cet ajout à 0°C afin d'éviter les dégradations observées dues au caractère exothermique de cette étape. De très petites quantités de fils moléculaires difonctionnels déprotégés ont été isolées mais celles-ci étaient insuffisantes pour procéder aux caractérisations physico-chimiques nécessaires pour certifier leur structure. La difficulté de la réalisation et de l'optimisation de cette étape de déprotection des fonctions d'ancrage triméthylsilylées réside dans la trop petite disponibilité actuelle des oligomères **41**, **42** et **43**, les essais étant réalisés sur 20 mg de substrat à transformer.

L'ensemble des fils moléculaires déprotégés obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

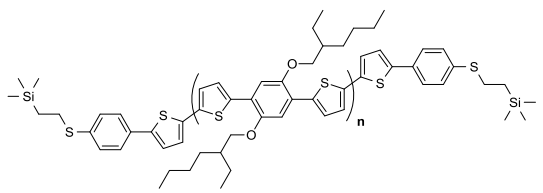
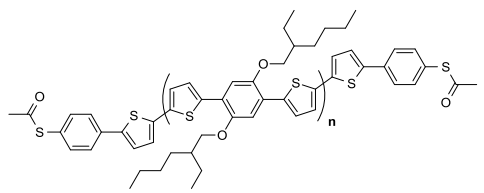
n			
	Précurseurs disylilés	Composés diacétylés	Rendement isolé
0	**37**	**49**	54%
1	**38**	**50**	67%
2	**39**	**51**	62%
3	**40**	**52**	58%

Tableau 6 : Déprotection des oligomères nTBT difonctionnels.

A ce stade nous disposons d'une famille de quatre fils moléculaires dont les tailles varient entre 2 et 5,6 nm et possédant deux fonctions d'ancrage –S-acétyle leur permettant à priori de se lier à des électrodes d'or. Nous avons voulu vérifier si ces objets moléculaires (**49** à **52**) pouvaient se lier à l'or, l'objectif de leur préparation étant l'évaluation de leurs propriétés de transport via leur insertion dans des nanodispositifs possédant deux électrodes d'or. Dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Tony Breton du laboratoire MOLTECH Anjou d'Angers, l'affinité des fils moléculaires diacétylés avec de l'or a été étudiée en utilisant une microbalance à quartz. La prise de masse d'un substrat d'or Au (111), par chimisorption du fil moléculaire introduit à partir d'une solution dans du dichlorométhane, montre l'affinité de cet analyte vis-à-vis de l'or.

3. Microbalance à cristal de quartz

La microbalance à cristal de quartz est une technique capable de mesurer une variation de masse par unité de surface en évaluant le changement de fréquence de résonnance d'un cristal de quartz qui possède des propriétés piézoélectriques. La résonance de l'onde acoustique est modifiée par une augmentation ou une diminution de masse à la surface d'un substrat positionné sur le quartz. La microbalance à quartz peut être utilisée sous vide, en phase gazeuse ou dans des environnements liquides. Dans notre cas, le substrat sera de l'or Au (111) sous forme de carrés de 1cm^2 et l'oligomère π-conjugué dont on étudiera l'affinité avec l'or sera en solution (1mM) dans la cellule de travail de 20 mL. Cette technique est très sensible et très facile à mettre en œuvre. Elle permet de mesurer de très faibles variations de masses de l'ordre de 10^{-8} g. Une quantité de 2,0 10^{-5} moles d'oligomère π-conjugué dans 500 µL de CH_2Cl_2 sera injectée dans la cellule de la microbalance et on examinera l'évolution de la fréquence de résonance du quartz qui est proportionnelle à la masse de produit injecté, chimisorbée sur Au(111). L'étude a d'abord été

réalisée sur le composé **50** et a montré que cet oligomère présentait une affinité par rapport à l'or en se désacétylant pour donner des liaisons S-Au. En effet, on enregistre une variation de fréquence de 65-70 Hz qui correspond à 65-70 ng/cm^2 (Figure 26b). Ce résultat correspond à 7,0 10^{-11} mol/cm^2.

Parallèlement, la même étude a été menée sur le composé **38**, précurseur triméthylsilylé de **50**. La figure 26a rend compte de l'affinité remarquable des unités d'ancrage thioéthyltriméthylsilyle : la variation de fréquence enregistrée est de 40 à 45 Hz ce qui correspond à une prise de masse de 40 à 45 ng/cm^2 soit environ 4,56 10^{-11} mol/cm^2. **38** s'adsorbe de manière très significative et très exploitable sur une surface d'Au (111) avec une cinétique à peine plus lente que celle de **50** : l'environnement plus important des thiols dans le cas de **38** comparé à celui de **50** contribue à générer une couche plus compacte qui contribue à ralentir la cinétique de chimisorption sur l'or. Ces mesures de variation de fréquence se sont révélées reproductibles et l'erreur sur les mesures a été estimée à 15% ce qui est très raisonnable pour cette technique.

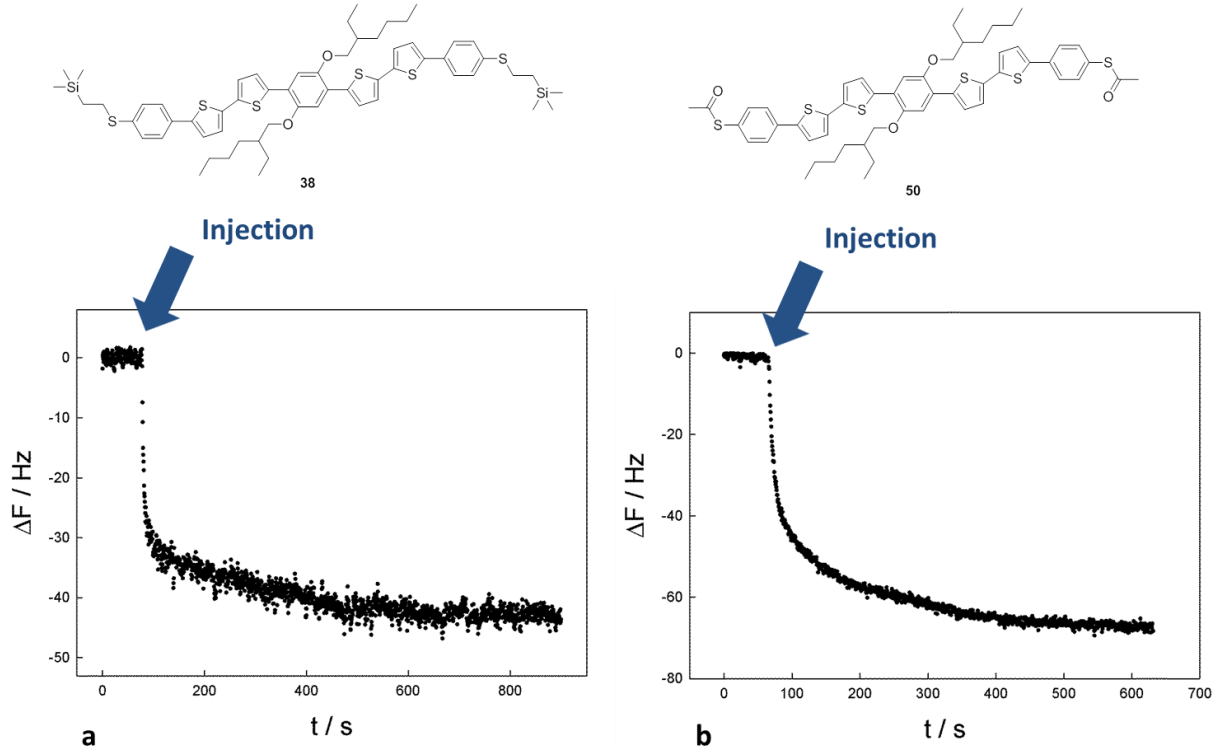


Figure 26: Cinétiques d'adsorption de 38 et de 50 sur Au (111) enregistrées par microbalance à quartz.

L'analyse par XPS des substrats d'or possédant l'oligomère **38** chimisorbé ne révèle aucune présence de silicium. Ceci indique qu'au contact de l'or, le motif thioéthyltriméthylsilyle se clive pour permettre la formation de la liaison S-Au.

Des mesures de cinétique d'adsorption ont été réalisées sur le composé **43** qui présente 6 unités de répétition **TBT** et deux fonctions d'ancrage triméthylsilylées. Des résultats similaires à ceux du composé **38** ont été obtenus en microbalance à quartz et démontrent que **43** forme une liaison S-Au avec une cinétique un peu plus lente que celle de **38** compte tenu de la taille relative de la molécule.

Ces résultats sont d'un très grand intérêt pour atteindre nos objectifs et pour continuer à valoriser tous les fils moléculaires longs difonctionnels de **37** à **43** ainsi que le composé **47**. Ces oligomères conjugués difonctionnels possédant des fonctions d'ancrage silylées, malgré les difficultés que nous ne sommes pas parvenus à dépasser pour la déprotection des fils conjugués les plus longs qui représentaient des efforts réels de synthèse, pourront être étudiés en tant que tels dans les dispositifs d'électronique moléculaire dédiés à l'étude de leurs propriétés de transport.

E. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de démontrer la fonctionnalisation d'oligomères conjugués 1D de structure parfaitement définie, développés au chapitre 2, par une unité qui permet leur ancrage à des nanoélectrodes métalliques d'or.

La démarche scientifique mise en œuvre pour répondre à la question posée s'est articulée autour des points suivants:

- à la lumière de la littérature et après avoir défini la nature des électrodes, une unité d'ancrage conjuguée portant un atome de soufre conjugué au segment organique du fil moléculaire a été sélectionnée :
- la difonctionnalisation symétrique des fils **nTBT** par l'unité d'ancrage a été mise en œuvre en utilisant les deux stratégies de construction par couplage croisé ou par homocouplage organométalliques
- l'affinité de ces fils moléculaires difonctionnalisés avec des électrodes d'or par les unités d'ancrage positionnées en bouts de chaîne π-conjuguée a été évaluée.

Dans ce travail, nous avons pu proposer une unité d'ancrage dont la synthèse est assez préparative. Grâce à sa réactivité intrinsèque, elle est facile à lier aux fils moléculaires **nTBT**. Elle comporte un système π-conjugué et participe à l'extension de conjugaison du fil moléculaire. En outre, elle contribue à élaborer des cibles 1D solubles, grâce à la présence du groupement triméthylsilyle terminal qui aide à la solubilité. L'unité d'ancrage stannylée a permis d'élaborer une famille des **nTBT** difonctionnalisés par l'unité d'ancrage permettant d'accéder, à l'échelle de 100 à 150 mg, à des fils longs de 3,2 à 9,2 nm.

En outre, la valorisation des unités d'ancrage iodées ou stannylées aboutit de proche en proche à l'élaboration contrôlée de systèmes conjugués linéaires portant à une extrémité le motif d'ancrage et à l'autre extrémité un halogène : ces entités mixtes correspondent à des moitiés de fils difonctionnalisés. Ces structures dissymétriques sont préparées avec des rendements très honorables malgré la taille relativement importante des molécules. Ainsi, une nouvelle voie plus préparative des fils difonctionnalisés, possédant un nombre pair d'unités **TBT**, a pu être proposée à l'échelle du gramme. Par ailleurs, en enchaînant plusieurs étapes de couplage de Stille, d'halogénation et d'homocouplage de Yamamoto, la préparation d'un composé difonctionnalisé constitué de 8 unités **TBT** a été réalisée, aboutissant à un fil moléculaire long de 11,6 nm.

L'ensemble des composés **nTBT** difonctionnalisés de cette famille homogène a été caractérisé par les techniques habituelles qui confirment leur structure. La figure ci-dessous résume l'ensemble des cibles élaborées en précisant l'échelle de leur préparation au laboratoire.

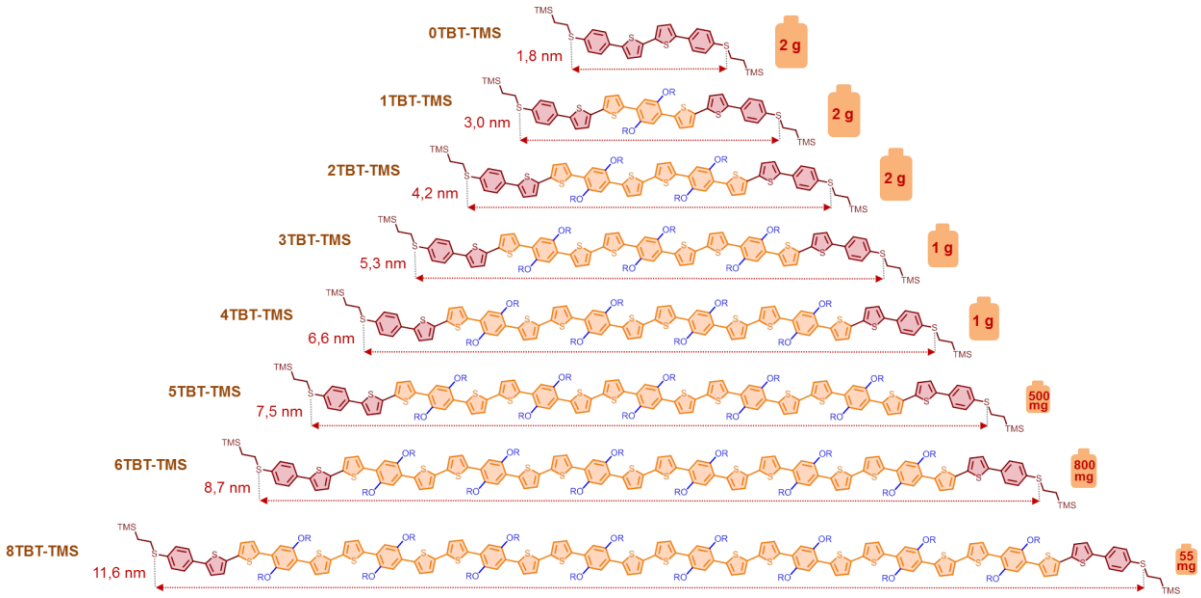


Figure 27 : Famille homogène d'oligomères nTBT difonctionnalisés par l'unité d'ancrage silylée.

Des caractérisations plus avancées des **nTBT** difonctionnalisés en spectroscopies RMN, d'absorption et d'émission ont été réalisées et corroborent des conclusions déjà formulées pour la famille des **nTBT** au chapitre 2.

L'étude de l'ancrage de ces fils moléculaires **nTBT** difonctionnalisés sur une surface d'or, qui simule une électrode de dispositif, a été mise en oeuvre. Tout d'abord, la diacétylation des **nTBT** bistriméthylsilylés a été explorée : pour les structures 1D les plus courtes, cette étape a été réalisée avec succès mais reste encore sans solution raisonnable pour les fils les plus longs, très probablement, pour des raisons de plus faible solubilité. Toutefois, une étude comparée de

l'affinité du **TBT** bistriméthylsilylé et du **TBT** diacétylé par microbalance à quartz a démontré un comportement analogue de ces composés : le greffage de nos systèmes sur or se fait par un atome de soufre de l'unité d'ancrage, quel que soit le précurseur acétylé ou triméthylsilylé y compris pour des fils moléculaires de plus grande taille.

Au terme de ce chapitre, nous sommes capables de proposer deux nouvelles familles homogènes de structures moléculaires 1D difonctionnelles capables d'être connectées à des nanoélectrodes métalliques d'or, pour déterminer leurs propriétés de conduction moléculaire. Ces deux séries sont dérivées de la famille des **nTBT** présentée au chapitre 2. Les composés de ces deux groupes portent deux fonctions thiols terminales substituées par des motifs éthyltrimétylsilane ou par des motifs thioacétyle : respectivement, huit composés constituent ce premier bouquet de nouvelles structures tandis que quatre produits originaux définissent la deuxième série. A nombre égal d'unités de répétition **TBT**, les termes des deux familles sont équivalents pour leur greffage sur des électrodes d'or.

Chapitre 4 : Mise au point d'outils moléculaires pour déterminer les propriétés de transport électronique au sein de fils organiques π-conjugués

A. Elaboration d'un photocommutateur organique insérable au sein d'un fil moléculaire π-conjugué nTBT 135

1. Etat de l'art et justification du motif choisi 135

2. Synthèse d'enchaînements incluant l'interrupteur moléculaire diaryléthène selectionné 141

a. Synthèse du précurseur diiodé 141

b. Insertion du motif photocommutable dans un fil moléculaire nTBT 143

c. Introduction d'unités d'ancrage aux extrémités du motif photocommutable 145

3. Etude physico-chimique des enchaînements incluant le motif photocommutable 145

a. Analyse RMN des composés **56**, **57** et **59** 145

b. Etude de la stabilité thermique de ces photocommutateurs 146

c. Mise en évidence de la photocommutation et de ses caractéristiques en solution 147

d. Mise en évidence de la photocommutation et de ses caractéristiques à l'état solide. 150

e. Mise en œuvre de la commutation à l'état solide : valorisation dans l'élaboration de microfabrications.. 150

f. Réalisation de monocouches auto-assemblées du photochrome **58** 152

i. Contexte de l'étude 152

ii. Résultats préliminaires sur l'autoassemblage 153

B. Elaboration de nanoparticules d'or (NPAus) comme outil d'évaluation des propriétés de transport électronique au sein de segments π-conjugués 163

1. Bref rappel bibliographique sur les NPAus 163

2. Définition des nanoparticules stabilisées insérables dans des nanogaps 164

3. Elaboration de NPAus monodisperses 166

a. Préparation du motif encombré 166

b. Synthèse des NPAus 167

c. Caractérisation des NPAUs synthétisées. 169

i. Spectroscopie d'absorption UV-visible 169

ii. Images de microscopie électronique à balayage (SEM) et de microscopie à transmission (TEM) 170

iii. Mesures de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light scaterring (DLS)) 172

4. Evaluation de propriétés de transport électronique du composé **49** : résultats préliminaires 172

C. Conclusion 175

A partir des résultats acquis dans les deux chapitres précédents, il semble évident d'introduire les oligomères difonctionnalisés par les fonctions d'ancrage dans des dispositifs adaptés comme jonctions moléculaires et de déterminer leurs propriétés de transport électronique. L'objectif du projet TRANSFILSEN (ANR-2009-BLAN-196-TRANSFILSEN) était de réaliser des nanotransistors équipés de gaps inter-électrodes contrôlés dont la longueur était de l'ordre de 10 nm. Des nanogaps contrôlés d'aussi petite taille restent à ce jour un défi technologique.

Au-delà du contrôle de la distance inter-électrodes, les longueurs des oligomères disubstitués par des fonctions d'ancrage varient de manière discrète entre 1,8 et 11,6 nm et il n'est pas certain, à ce jour, que le même concept de dispositif pour les mesures de transport puisse être appliqué à chaque oligomère des familles précédemment préparées. Certaines solutions techniques sont adaptées à des enchaînements organiques plutôt courts comme la lithographie « on wire » (OWL)[12,154] qui s'adresse à des enchaînements organiques de petite taille autour de 3 à 4 nm. D'autres techniques, en particulier celles qui prévoiront de ponter un gap inter-électrodes par un fil organique s'adresseront à des enchaînements plus longs.

Indépendamment de la conception du ou des dispositif(s) à élaborer à l'échelle de quelques nanomètres, leur réalisation et leur mise en œuvre, qui sont multi-paramètres, sont exigeantes à contrôler. La qualité des mesures fournies devient ainsi compliquée à valider.

La mise à disposition d'un photocommutateur moléculaire, adressable par un stimulus externe comme de la lumière, est un outil pertinent qui peut d'une part donner une preuve indirecte de la présence de la molécule dans la jonction ou d'autre part permettre, dans la même configuration physique de mesure, de comparer des paramètres électriques quand le commutateur est ON ou OFF.

Une autre alternative, d'ailleurs présentée dans le chapitre bibliographique, est le recours à l'utilisation de nanoobjets, tels que des nanoparticules d'or, au sein du gap inter-électrodes comme relais, réticulés par les oligomères conjugués.

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons l'élaboration d'un interrupteur moléculaire et évaluerons ses propriétés de commutation. Deux aspects de sa valorisation font l'objet de deux collaborations avec les équipes des Dr. L. Simon et J. P. Malval de l'IS_2M de Mulhouse et leurs résultats seront présentés. L'autoassemblage de nanoparticules d'or par des segments conjugués au sein de nanogaps sera étudié dans la deuxième partie du chapitre et on montrera comment cette voie peut être une première réponse à la détermination de propriétés de

transport électronique au sein d'un de nos fils conjugués. Ce deuxième aspect est un travail en collaboration avec l'équipe des Drs K. Leifer et A. Orthaber de l'Université d'Uppsala (Suède) chez qui j'ai fait un séjour de travail de sept semaines l'an dernier.

A. Elaboration d'un photocommutateur organique insérable au sein d'un fil moléculaire π-conjugué nTBT

1. Etat de l'art et justification du motif choisi

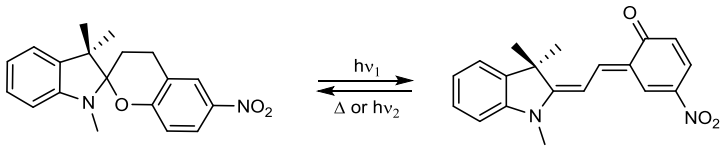
Les molécules qualifiées de photochromes sont des composés capables d'être le siège d'une transformation photoinduite réversible ou non.[155,156] Le rayonnement électromagnétique sollicité pour induire la transformation appartient à un domaine énergétique large allant de l'ultra-violet au proche infra-rouge. Ce passage d'un état A vers un deuxième état B est caractérisé par les différences des propriétés physico-chimiques de chacun des deux états de la molécule comme par exemple les spectres d'absorption, la constante diélectrique, la structure moléculaire, etc… Le retour de la forme B vers la forme A permet de distinguer deux types de photochromes : il est de type P si le retour a lieu par voie photochimique, de type T si le retour a lieu par voie thermique.[10]

Le premier phénomène de photochromisme a été rapporté par Fritzsche en 1867 lorsque celui-ci a mis en évidence la décoloration d'une solution de tétracène à la lumière du soleil, puis leur retour à la couleur initiale (orange) dans l'obscurité.[157] Par la suite, d'autres exemples ont été décrits dans la littérature[158,159] mais Markwald fut le premier à observer ce phénomène à l'état solide sur le 2,3,4,4'-tétrachloronaphtalèn-1-(4H)-one et nomma ce phénomène « phototropie ».[160] En 1950, Hirshberg a abandonné le terme de phototropie et a proposé le terme photochromisme [161], du grec « phos » signifiant lumière, et « chroma » signifiant la couleur, suite à des travaux sur des spiropyranes. Par la suite, le domaine de la lunetterie a utilisé des photochromes de type T durant les années 1970 et 1980.[162] Depuis le début des années 1990, les photochromes de type P ont principalement été développés grâce à leur utilisation dans le domaines du stockage de données et des interrupteurs moléculaires.[163]

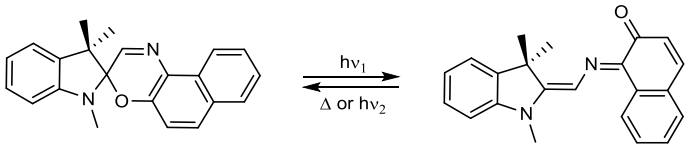
Il existe différents composés photochromes dans la littérature : des molécules organiques, des molécules inorganiques et des molécules biologiques. Tous ces composés impliquent des processus chimiques réversibles lors de leur irradiation. Les processus chimiques mis en jeu au cours de l'irradiation, qui conduisent au changement de couleur du composé, sont nombreux. Il peut s'agir par exemple de processus de transfert d'électrons, de processus de dissociation, de prototropie, d'isomérisations cis-trans ou de réactions de cyclisations intramoléculaires.

Les molécules organiques photochromes décrites dans la littérature sont nombreuses.[156,164] Elles sont rassemblées en familles parmi lesquelles on peut citer :

- les spiropyranes et les spirooxazines



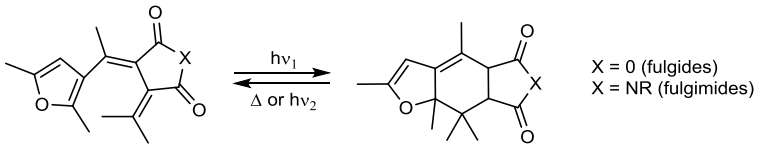
Spiropyranes



Spirooxazines

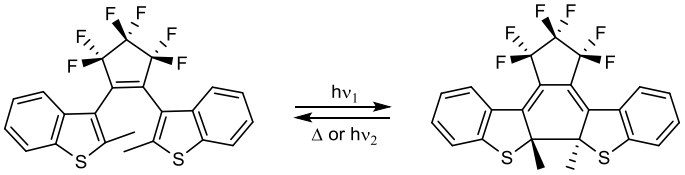
Ces deux familles donnent lieu à une inter-conversion entre une forme ouverte conjuguée obtenue par un processus photochimique et une forme fermée, issue d'une électrocyclisation activée photochimiquement ou thermiquement. Les principales applications de ces composés concernent les filtres et les mémoires optiques.

- les fulgides et les fulgimides



Ils ont été découverts par Stobbe au début du XXème siècle : ce sont des composés bistables qui ont été très pertinents pour développer des mémoires optiques effaçables et réinscriptibles. Cette bistabilité réversible est liée à l'électrocyclisation conrotatoire réversible de l'unité 1,3,5-hexatriène.

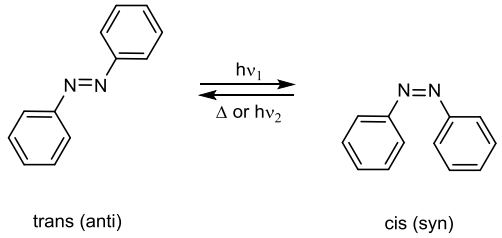
- les diaryléthènes



Parmi les photochromes photocommutables, les diaryléthènes retiennent beaucoup d'intérêt : le passage entre les formes ouvertes et fermées se fait par activations photochimiques : d'après la règle de Woodward Hoffmann basée sur les symétries des orbitales π, la cyclisation du 1,3,5-

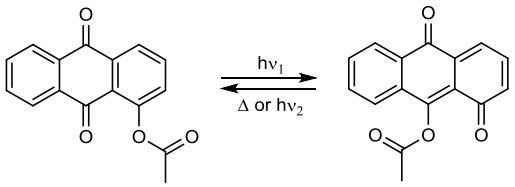
hexatriène se fait de manière conrotatoire sous activation photochimique et de manière disrotatoire sous activation thermique.[165]

- les dérivées de l'azobenzène



L'isomérisation *(Z/E)* d'azobenzènes, de stilbènes ou d'autres azines de ce type est activée photochimiquement ou thermiquement et est à rapprocher d'isomérisations présentes dans certains récepteurs biologiques photochromes présents dans des systèmes vivants.

- les quinones



La commutation entre les deux formes est activée photochimiquement et correspond à une permutation intra-moléculaire entre les fonctions cétone et ester sur les carbones 4 et 10.

Parmi ces nombreux modèles, nous devions choisir une structure moléculaire compatible avec nos modèles, photocommutable de manière réversible, photoadressable et stable thermiquement dans chacune de ses formes et offrant une excellente résistance à la fatigue donc capable de donner lieu à un grand nombre de cycles ouverture /fermeture sans perdre ses caractéristiques physico-chimiques. Après une étude bibliographique, notre choix s'est porté sur la famille des diaryléthènes, suscitant beaucoup d'intérêt.[166]

Les diaryléthènes sont des composés possédant deux cycles aromatiques reliés par une double liaison. La forme ouverte des diaryléthènes est généralement incolore tandis que la forme fermée est colorée : la fermeture du cycle contribue à augmenter la conjugaison du système π sur l'ensemble de la molécule et induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption. Les premiers exemples de diaryléthènes réversibles apparaissent en 1988 dans des travaux d'Irie et de Mohri.[167] Les diaryléthènes sont apparentés à des dérivés du cis-stilbène. Lors de l'irradiation lumineuse du « stilbène », il se produit une fermeture de cycle permettant la formation d'un

dihydrophénanthrène qui en présence d'oxygène s'oxyde de façon irréversible en phénanthrène par élimination de dihydrogène.[168]

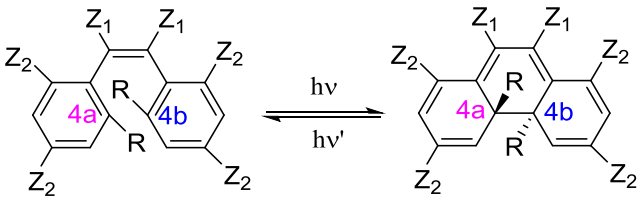


Figure 1 : Importance des substituants pour la photocyclisation réversible des diaryléthènes.

L'ajout de substituants R sur les carbones 4a et 4b des cycles phénylènes permet ainsi d'éviter la réaction d'élimination d'hydrogène et rend ainsi le système réversible (Figure 1). Néanmoins, des études ont montré que la durée de vie des formes fermées était très courte (t = 1,5 min)[167] mais pouvait être augmentée en remplaçant les phénylènes par des thiophènes.[169] Un grand nombre de motifs basé sur cette structure de diaryléthènes a été synthétisé et répertorié par Irie.[166] Dans ces motifs, la double liaison est substituée par différents groupements Z_1 y compris par des structures cycliques telles que le perfluorocyclopentène, le cyclopentène ou l'anhydride maléique. Ces substituants bloquent l'isomérisation *Z/E* de la double liaison et maintiennent la structure dans une configuration *Z* permettant la fermeture réversible du cycle grâce à la présence de substituants sur les carbones impliqués.

Les motifs diaryléthènes condensés avec un hétérocycle à 5 chaînons possèdent deux conformations qui sont en équilibre lorsque cette entité est sous sa forme ouverte : dans la forme parallèle, les deux noyaux aromatiques sont perpendiculaires au plan moyen du cyclopentène perfluoré et se positionnent en symétrie miroir tandis que dans la forme anti-parallèle les thiophènes sont dans le plan moyen de la molécule qui possède un axe de symétrie C_2.[167,170,171] Seule la forme anti-parallèle peut se fermer au cours de la réaction de photocyclisation (Figure 2).

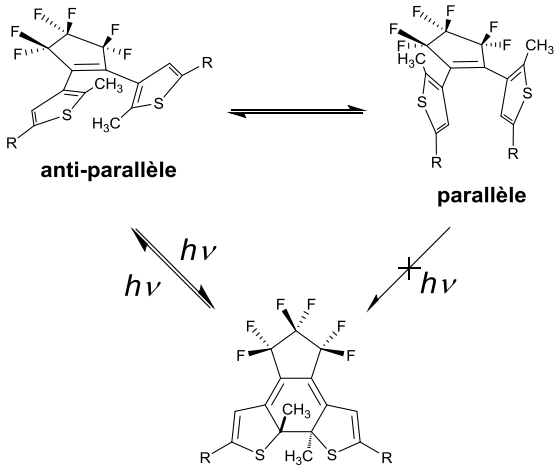


Figure 2 : Photocyclisation réversible de dithiényléthènes.

Des études ont aussi été menées pour étudier la stabilité thermique des formes fermés de ces systèmes.[165] En effet, par des calculs semi-empiriques MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), il a été montré qu'il était possible de déterminer la stabilité thermique en évaluant, à l'état fondamental, la différence d'enthalpie entre la forme ouverte et la forme fermée : plus cette différence est petite, plus la stabilité thermique de la forme fermée est grande. Les systèmes les plus stables ont été obtenus lorsque les noyaux aromatiques impliqués sont des furanes, des thiophènes, des sélénophènes ou des thiazoles. Cependant la présence des substituants électroattracteurs sur les dithiényléthènes tels que des dicyanoéthylènes ou des ions pyridinium diminue la stabilité thermique des formes fermées.[172,173]

La résistance à la fatigue des molécules photochromes est aussi un paramètre important à considérer pour le développement de ces systèmes. En effet, aux cours des interactions avec la lumière, des réactions indésirables peuvent avoir lieu au moment du réarrangement des liaisons dans la structure, limitant ainsi le nombre de cycles liés à l'ouverture-cyclisation du squelette moléculaire : un produit secondaire issu de la photodégradation d'une des deux formes peut apparaître. Même si le rendement quantique de cette réaction secondaire est petit, de l'ordre de 0,1%, 63% de la molécule dans sa forme initiale peut se décomposer après 1000 cycles.[166] Si on souhaite développer un système capable de réaliser 10000 cycles, il faut s'assurer que le rendement de photodégradation soit inférieur à 0,01%. Pour cela, on évaluera la fatigue du système en utilisant les spectres d'absorption des deux formes ouvertes et fermées qui sont différents. On dénombrera alors le nombre de cycles ouvert/fermé qui conduisent à une perte d'absorbance de 20% de l'espèce dans sa forme initiale. Dans le cas des diaryléthènes, Irie *et al.*[174] ont isolé et réussi à identifier par diffraction des rayons X, le produit de photodégradation des dithiénylèthènes aisément obtenu par l'irradiation de la forme fermée par de la lumière UV (Figure 3).

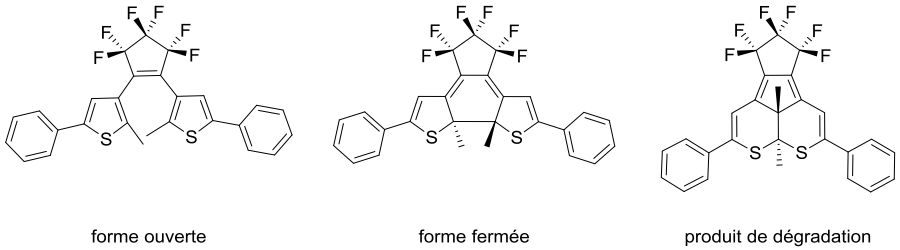


Figure 3 : Photocommutation de dithiényléthènes et produit de photodégradation associée.

Ces phénomènes de photodégradation ont ensuite pu être évités en substituant les positions 4 des thiophènes par des groupements méthyles.[174] Lorsque le thiophène est remplacé par un motif benzothiophène, le nombre de cycles ouverture/fermeture augmente de manière significative et excède 1300 changements dans le méthylcyclohexane.[171,175] Cette substitution du motif diaryléthène, condensé sur une unité perfluorocyclopentène, est peu impactée par la fatigue liée au réarrangement moléculaire quand on passe de la forme ouverte à la forme fermée et inversement.

Le diaryléthène porteur du substituant benzothiophène et condensé sur une entité perfluorocyclopentène possède toutes les caractéristiques pour être un bon photocommutateur. Avant d'arrêter définitivement notre choix sur cette structure, nous avons voulu vérifier si ce motif était bien compatible avec des réactions d'halogénation pour être inséré dans des enchaînements d'unités TBT, via des réactions de couplage de Stille.

Les premiers essais d'halogénation ont été réalisés sur cette molécule qui était disponible commercialement à un coût très élevé (TCI : 1 gramme, 500 euros). D'après la littérature[176], il nous était possible de disubsituter ce motif en utilisant un mélange de diiode et d'acide périodique avec un rendement de 70% (Figure 4).

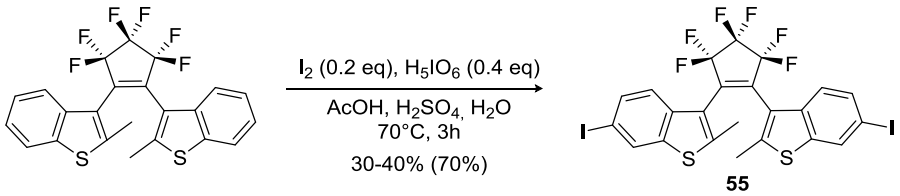


Figure 4 : Halogénation du motif photocommutable.

Malgré plusieurs essais, jamais ce rendement n'a été atteint, celui-ci ne dépassant pas 40%. Néanmoins, notre choix s'est arrêté sur ce motif diaryléthène mais face à ce prix très élevé la synthèse de ce précurseur a été explorée.

2. Synthèse d'enchaînements incluant l'interrupteur moléculaire diaryléthène selectionné

a. Synthèse du précurseur diiodé

Après une recherche dans la littérature,[175,177,178] la préparation du motif photocommutable a été tentée après trois réactions dont la séquence est résumée ci-dessous (Figure 5).

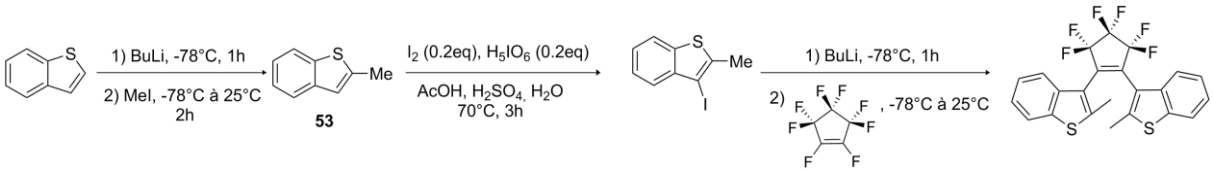


Figure 5 : Schéma réactionnel du switch photocommutable.

La première réaction est une alkylation en α du soufre du thiophène, qui débute par la réaction acido-basique sélective sur le proton en α du soufre grâce à un léger excès de *n*-butyllithium. L'anion formé est alors piégé par un léger excès d'iodométhane. Le produit **53** a été obtenu sous forme d'un solide blanc avec 97% de rendement et n'a pas nécessité de purification. La deuxième étape qui est l'étape de iodation en bêta du soufre du thiophène, a été réalisée en présence de diiode et d'acide periodique, en milieu acide. Le composé a été obtenu avec un rendement de 80 % sous la forme d'un solide blanc et n'a pas nécessité d'étape de purification. La dernière étape débute par un échange halogène/lithium qui est suivi par une double addition électrophile sur le cycloperfluoropentène. Les différentes synthèses ont conduit à la cible photochrome mais dans des proportions beaucoup plus faibles que celles décrites dans la littérature. Nous avons alors décidé de revisiter la synthèse de l'intermédiaire iodé à partir de **53**.

Lors de l'optimisation de l'étape de iodation, nous avons obtenu un deuxième produit, à l'issue de la réaction. L'analyse des spectres RMN du proton, a démontré l'existence d'un nouveau composé diiodé que nous avons identifié comme étant le 3,6-diiodo-2-methylbenzo[b]thiophene (**54**), jamais encore décrit. Après une optimisation des conditions expérimentales, nous sommes capables de proposer la synthèse de ce composé avec un rendement de 33% après une recristallisation dans l'éthanol à chaud.

L'intérêt de cet intermédiaire diiodé **54** est la présence idéale du deuxième atome d'iode sur le phénylène qui permet une utilisation future de la cible photochrome. Nous avons adapté les conditions de lithiation pour qu'elles soient parfaitement sélectives de la réduction de l'iode en β du soufre du cycle thiophénique sans adresser le site iodé du cycle phénylène. Après optimisation

des conditions expérimentales, la cible photochrome diiodée **55** a été obtenue avec un rendement de 54% après purification par flash chromatographie et a été isolé sous la forme d'un solide blanc cassé. Cette nouvelle voie de synthèse accédant directement au motif photocommutable diiodé, a nécessité de mettre au point un intermédiaire diiodé original **54** et permet surtout d'économiser une étape de synthèse par rapport au schéma réactionnel initial.

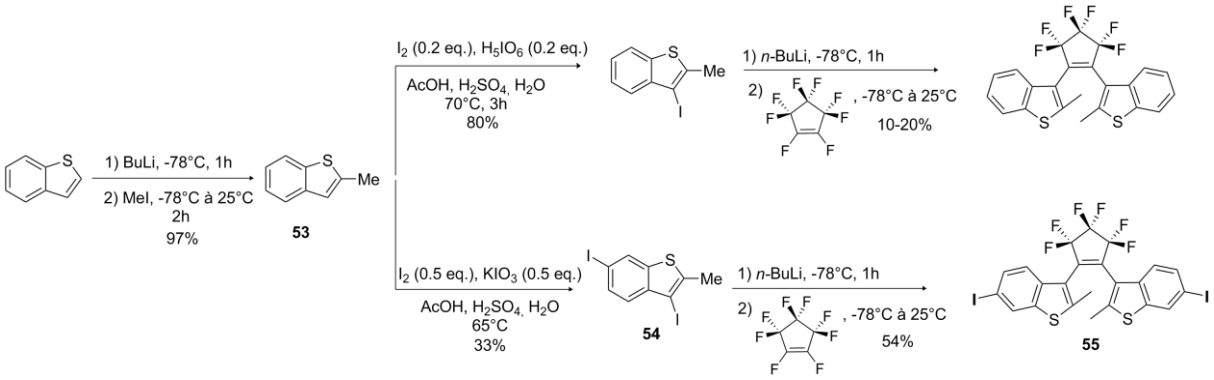


Figure 6 : Nouvelle voie de synthèse développée pour la cible photochrome diiodée 55.

La cible photocommutable **55** diiodée a été caractérisée en RMN du proton et les données expérimentales obtenues sont en parfait en accord avec celles de la littérature. En se référant à des données bibliographiques, la RMN du proton du produit en fin de réaction montre la présence dans le milieu d'une seule forme : la forme ouverte. Comme nous l'avons montré précédemment, cette forme ouverte possède deux isomères de conformation dépendant de la position des groupements méthyle. La forme anti-parallèle et la forme parallèle sont facilement attribuables (Figure 7) et, grâce à la courbe d'intégration, nous pouvons estimer qu'il y a 2/3 de forme antiparallèle et 1/3 de forme parallèle.

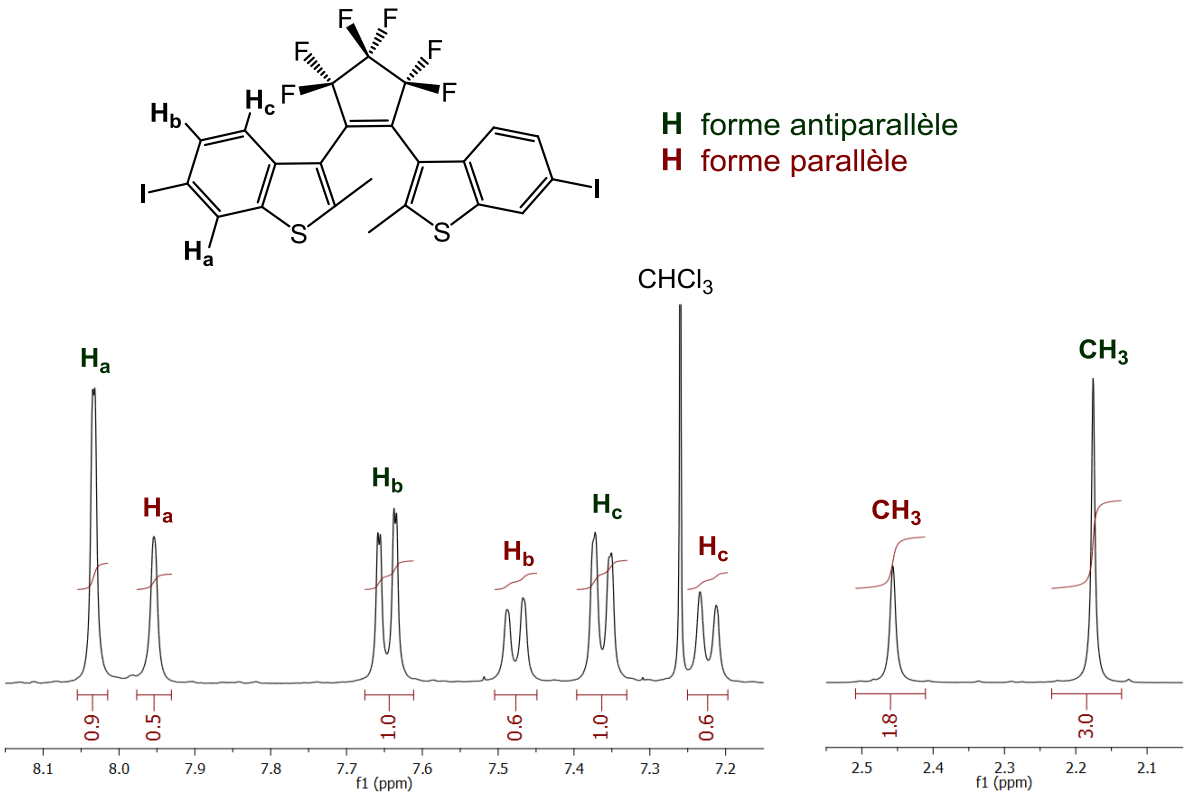


Figure 7 : RMN du proton du motif photocommutable diiodé 55.

Cet intermédiaire diiodé étant accessible de manière préparative, nous étions en mesure de l'intégrer dans de nouvelles architectures moléculaires linéaires afin qu'il apporte des fonctionnalités nouvelles aux fils moléculaires précédemment élaborés. Nous l'avons associé dans un premier temps à des unités TBT puis nous l'avons difonctionnalisé avec des motifs d'ancrage pour accéder à un modèle que l'on peut connecter à des électrodes métalliques.

b. Insertion du motif photocommutable dans un fil moléculaire nTBT

L'objectif de cette démarche est d'élaborer un fil moléculaire 1D au sein duquel l'entité photocommutable pourrait permettre ou interrompre le transport électronique sous commande lumineuse. Son élaboration a été réalisée en engageant dans une réaction de couplage croisé palladocatalysée de Stille deux équivalents de TBT monostannylé **7** et un équivalent d'intermédiaire diiodé **55**. Au bout de 24h de réaction à 80°C, en utilisant le palladium tétrakis triphénylphosphine comme catalyseur dans le mélange de solvants THF/DMF (1/1), le produit de couplage **56** été obtenu avec un rendement de 37% après purification par flash chromatographie (Figure 8). Ce composé a été isolé sous la forme d'un solide vert foncé, à l'aspect vitreux.

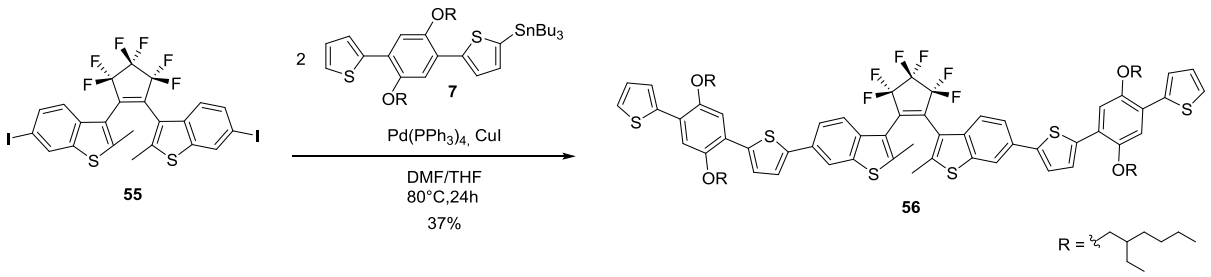


Figure 8 : Introduction de l'entité photochrome dans un fil moléculaire dérivé de TBT à chaînes ramifiées.

Cet enchaînement moléculaire intéressant nos partenaires physiciens pour une étude en microscopie à effet tunnel, il a fallu, pour leurs études, développer la synthèse d'un composé homologue à **58** selon une méthodologie identique, tel que les substituants de l'entité TBT soient des chaînes linéaires octyloxy à la place des chaînes ramifiées. Au laboratoire, la synthèse du motif TBT avec une chaîne linéaire octyloxy était déjà connue.[179]

Le composé monostannylé **57** a été préparé de la même manière que le réactif **7**. Contrairement au composé **7**, le composé **57** a été obtenu plus sélectivement avec un rendement de 70%. La réaction de couplage croisé de Stille a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, pour préparer **56**, permettant d'accéder à **58** avec un rendement de 28% après une purification par flash chromatographie. Ce composé a aussi été isolé sous la forme d'un solide vert foncé, à l'aspect vitreux (Figure 9).

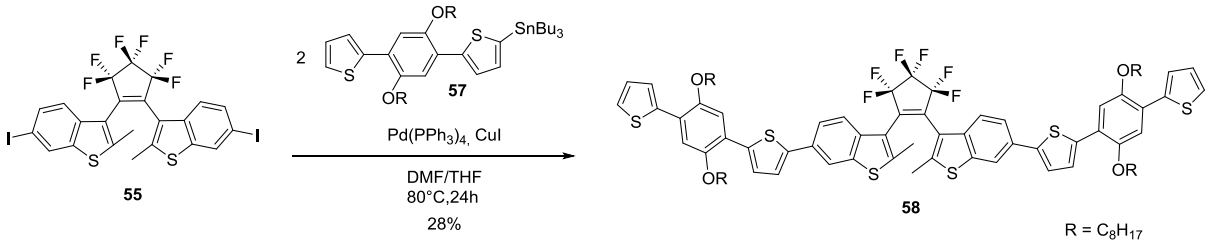


Figure 9 : Introduction de l'entité photochrome dans un fil moléculaire dérivé de TBT à chaînes linéaires.

Ce photocommutateur est compatible avec les structures des fils moléculaires déjà établies puisqu'il a pu être inséré entre deux motifs TBT. Il pourra, sous activation lumineuse, contribuer à permettre ou à interrompre le transport moléculaire. Les conditions d'ouverture-fermeture seront évaluées lors de la caractérisation de **56**.

c. Introduction d'unités d'ancrage aux extrémités du motif photocommutable.

La motivation de la difonctionnalisation de **55** avec deux unités d'ancrage à chaque extrémité est de créer un fil conjugué, encore court pour ce premier terme, de l'ordre de 2,9 nm de long, qui soit insérable entre deux nanoélectrodes métalliques. La réalisation de dispositifs à l'échelle de quelques nanomètres étant compliquée à contrôler, la validité des mesures électriques acquises n'est pas aisée à arbitrer. La photocommutation sous commande lumineuse au sein de cette jonction moléculaire peut être une preuve indirecte de l'insertion de la molécule entre les deux électrodes : si la commutation de l'interrupteur moléculaire conduit à une différence significative des paramètres électriques quand on compare les deux états, on pourra conclure de la présence de la molécule dans le dispositif et valider éventuellement la qualité de l'approche technologique de mesure mise en oeuvre.

Son élaboration a été réalisée en engageant dans une réaction de couplage croisé palladocatalysée deux équivalents d'unité d'ancrage monostannylée **29** et un équivalent d'intermédiaire diiodé **55**. Au bout de 24h de réaction à 80°C, en utilisant le palladium tétrakistriphénylphosphine comme catalyseur dans le mélange de solvants THF/DMF (1/1), le produit de couplage **59** été obtenu avec un rendement de 15% après purification par flash chromatographie. Ce composé a été isolé sous la forme d'un solide vert clair à l'aspect vitreux (Figure 10).

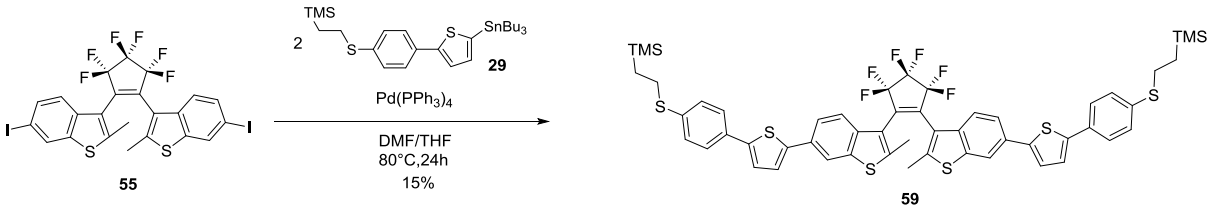


Figure 39 : Introduction de l'unité d'ancrage aux extrémités du motif photocommutable.

3. Etude physico-chimique des enchaînements incluant le motif photocommutable

a. Analyse RMN des composés 56, 57 et 59

En RMN du proton, deux domaines de résonnance retiennent notre intérêt : celui des groupements méthyle et celui des protons aromatiques où les signaux du motif photochrome et ceux de l'enchaînement conjugué se superposent (Figure 11). Pour chaque composé, la résonnance des groupements méthyle renseigne sur la présence de photochrome ouvert et/ou de photochrome

fermé. Les groupements méthyle des photochromes ouverts résonnent autour de δ = 2.5 ppm pour le conformère parallèle et autour de δ = 2.25 ppm pour le conformère antiparallèle. Les groupements méthyle des photochromes fermés résonnent autour de 2.07 ppm. La courbe d'intégration permet de chiffrer la proportion de photochrome ouvert/fermé et la proportion de conformation parallèle /anti-parallèle pour la forme ouverte. A l'issue des processus de préparation mis en œuvre, ces composés se présentent en forme ouverte. Quel que soit l'état du commutateur, l'étude RMN ^{1}H montre que toutes les molécules de commutateur ne se ferment pas et qu'il y a toujours une proportion non négligeable de photochrome ouvert. A l'inverse, quand on l'irradie de manière adaptée pour qu'il soit ouvert, toutes les molécules sont en forme ouverte.

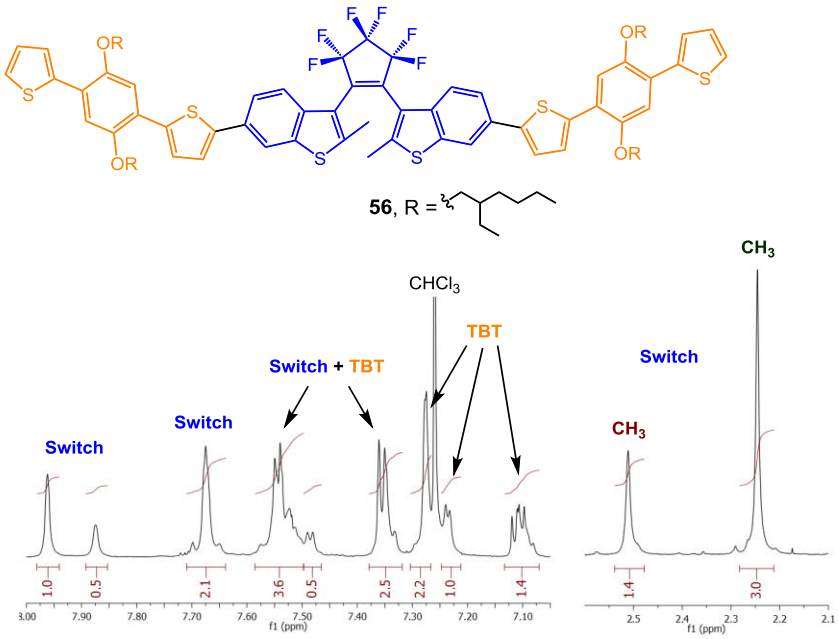


Figure 11 : Spectre RMN ^{1}H du photocommutateur 56 : domaine des protons aromatiques et des groupements méthyle.

En RMN du carbone (^{13}C), les spectres sont complexes et ne montrent pas de signatures certaines comme les spectres de RMN du proton. Les spectres enregistrés sont très complexes à cause des couplages de ces noyaux avec le proton (^{1}H) et avec le fluor (^{19}F).

b. Etude de la stabilité thermique de ces photocommutateurs

Les propriétés thermiques des trois photocommutateurs ont été analysées par analyse thermogravimétrique (ATG). Tous ces composés présentent des comportements analogues et en particulier l'analyse ATG conduite sous atmosphère d'azote montre que ces composés sont stables jusqu'à 325-350°C. Comme le montre l'enregistrement du graphe de l'ATG de **56** pris comme exemple (Figure 12), l'étape de décomposition qui rend compte d'une perte de masse de

55% a lieu entre 325 et 375°C. Comme précédemment il est raisonnable de penser que cette perte de masse correspond à la dégradation des chaînes latérales solubilisantes, la dégradation thermique du squelette conjugué intervenant à plus haute température. Les analyses thermiques d'ATG montrent que ces photocommutateurs sont stables thermiquement, paramètre très important sachant que ces molécules sont amenées à être le siège de réarrangements moléculaires quand on les actionne sous irradiation.

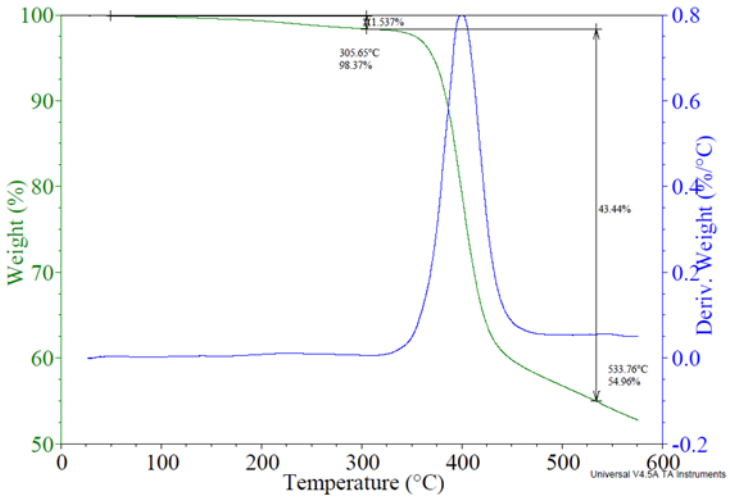


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du photocommutateur 56.

c. Mise en évidence de la photocommutation et de ses caractéristiques en solution

Ces études de photocommutation sont comparables pour les trois composés et font appel à une étude conjointe de spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'UV-visible et de RMN du proton. Cette étude permettra d'établir des longueurs d'onde de commutation d'un état à l'autre pour les trois composés : elles seront les mêmes pour **56** et **58** qui ont des enchaînements conjugués identiques ou très voisines pour **59** dont le segment conjugué diffère peu des deux précédents.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à partir d'une solution de concentration $C=10^{-5}$M dans l'hexane. Le spectre d'absorption de la forme ouverte **56-o** présente un maximum d'absorption à 390 nm (ε = 84480 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). L'analyse RMN ^{1}H de l'échantillon montre deux signaux autour de δ = 2.5 ppm pour le CH_3 du conformère parallèle et autour de δ = 2.25 ppm pour le CH_3 du conformère antiparallèle.

On irradie l'échantillon avec une lampe émettant à 365 nm : on voit alors croître une nouvelle bande d'absorption à 586 nm (ε = 5,0370 10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}) dont l'intensité est stabilisée à son maximum au bout de deux minutes. Cette nouvelle bande a été attribuée à la forme fermée **56-f** comme le confirme l'étude RMN ^{1}H de l'échantillon : en effet on enregistre trois signaux dans le domaine des groupements méthyle à δ = 2.5 ppm, δ = 2.25 ppm pour les conformères parallèle et antiparallèle de la forme ouverte et à δ = 2.07 ppm pour le groupement méthyle caractéristique de la forme fermée. Les spectres d'absorption et de RMN du ^{1}H s'accordent à dire qu'il y a toujours de la forme ouverte en présence de la forme fermée. La courbe d'intégration indique que la proportion de forme fermée n'excède pas 30% (Figure 13).

On irradie cet échantillon **56-o**+**56-f** avec une lampe à vapeurs de sodium (λ = 590 nm). Au bout de moins d'une minute, l'ouverture du commutateur a lieu : on assiste à la disparition des signaux caractéristiques de la forme fermée et au retour aux spectres initiaux, caractéristiques de la forme ouverte **56-o**.

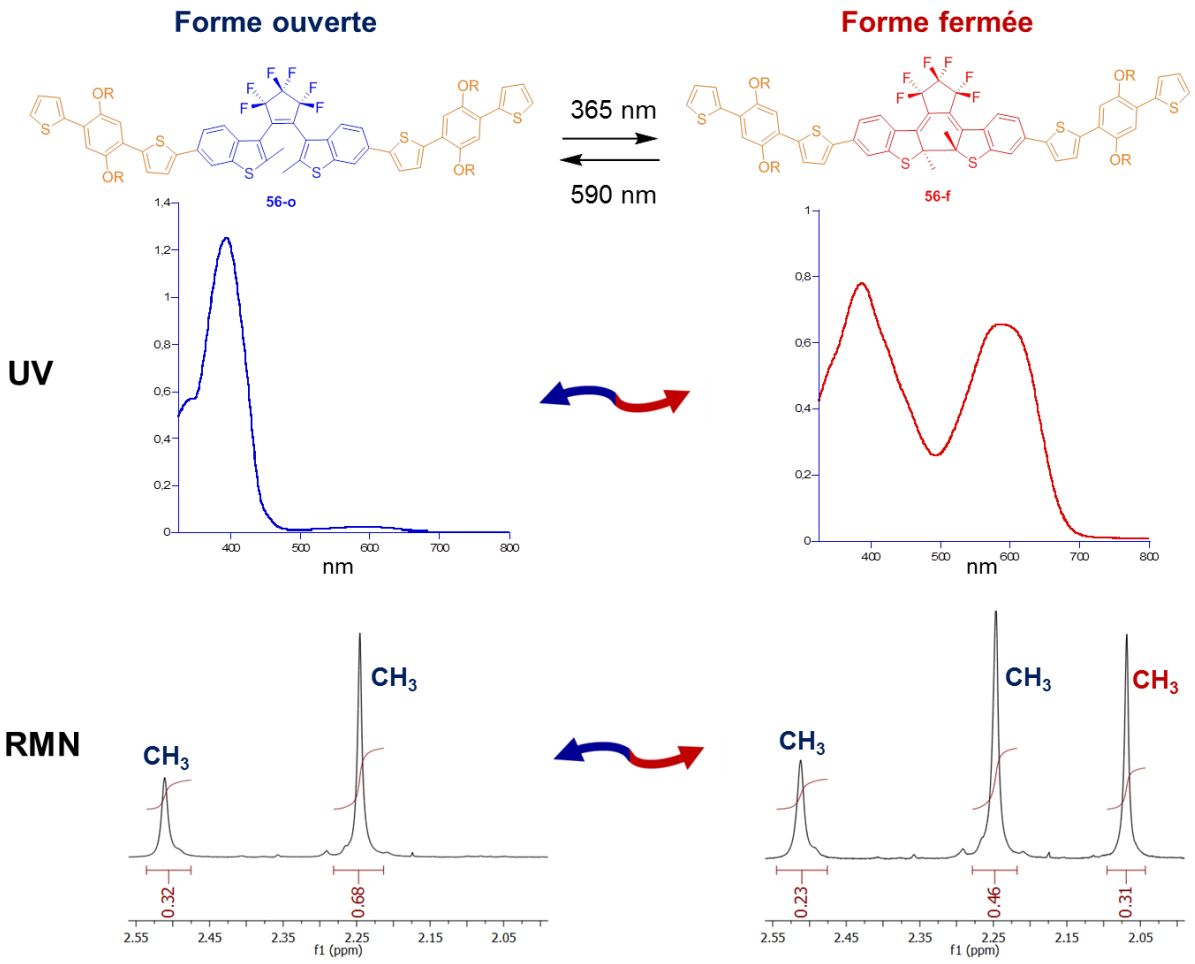


Figure 13 : Etude de la photocommutation de 56.

Nous avons réalisé aussi une étude cinétique de l'apparition et de la disparition de la forme fermée en fonction de l'irradiation. Dans tous les cas, le changement d'état est complet au bout de deux minutes.

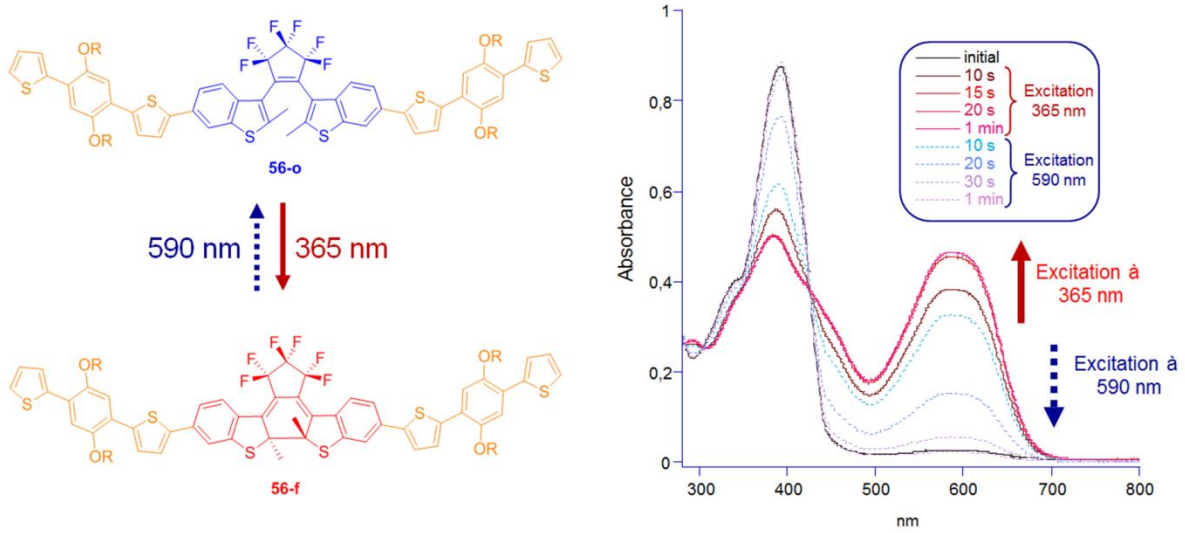


Figure 14 : Cinétique de la photocommutation de 56

Quand on excite **56** à son maximum d'absorption (λ=390nm), la molécule présente des propriétés de fluorescence qui ont été examinées en fonction de l'ouverture ou de la fermeture du photocommutateur. L'évolution de l'émission a été enregistrée au moment du passage de la forme ouverte à la forme fermée. Comme le montre la courbe de la figure 15, la photocyclisation de **56-o** s'accompagne d'une diminution significative de l'émission par fluorescence.

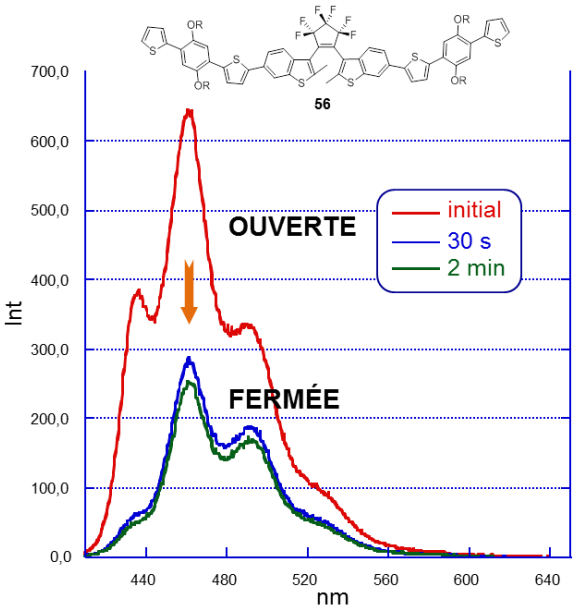


Figure 15 : Variation de la fluorescence en fonction de la position du photocommutateur.

d. Mise en évidence de la photocommutation et de ses caractéristiques à l'état solide.

Des films des photochromes **56** ont été élaborés à partir de solutions afin d'examiner des propriétés de photocommutation après cette mise en forme du matériau organique. Ces composés possèdent de très bonnes propriétés filmogènes sur verre (Figure 16).

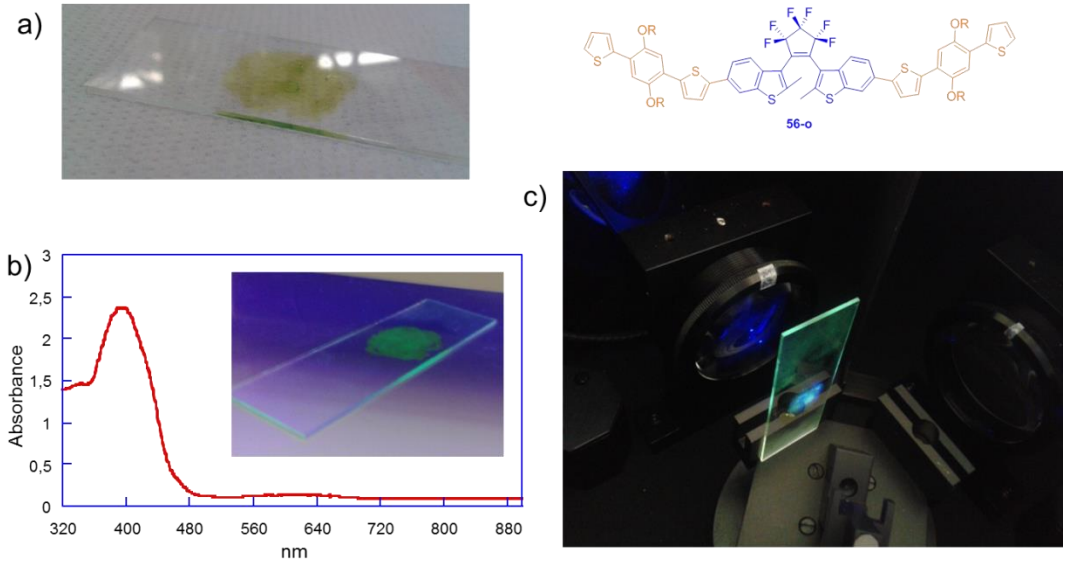


Figure 16 : Réalisation de films du composé 56.

La figure 16a rend compte du dépôt de la forme ouverte **56-o** sur lame de verre. Irradié à 365nm, on enregistre une absorption à 395 nm et on n'observe pas de photocommutation vers la forme fermée. Le dépôt présente une émission significative dans le vert (Figure 16b).

De même quand on irradie à 450 nm un film de **56-f,** y compris pendant 30 minutes ce qui représente un temps très long à l'échelle de la commutation, on n'observe pas le basculement de la forme fermée vers la forme ouverte (Figure 16c). Ces résultats montrent que le basculement ouvert/fermé ne se fait pas quand on dépose ces produits sous forme de films.

e. Mise en œuvre de la commutation à l'état solide : valorisation dans l'élaboration de microfabrications.

En dispersant le composé photochrome dans une résine photopolymérisable activable à un photon, il a été possible de structurer le matériau résultant à l'échelle micrométrique et de lui conférer des propriétés optiques. Ce travail a été réalisé par le Dr Jean-Pierre Malval de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse dans le cadre d'une collaboration.

Des plots de polymère ayant la forme d'octogones de 100 µm ont été réalisés par une photopolymérisation radicalaire rapide. Pendant la photopolymérisation le photochrome initialement en position ouverte bascule en position fermée au sein de la matrice polymère. Après rinçage à l'éthanol, les plots sont stables et le photochrome y est dispersé majoritairement dans sa forme fermée (Figure 17). La bande d'absorption autour de 600 nm confirme l'état fermé de l'interrupteur **56.**

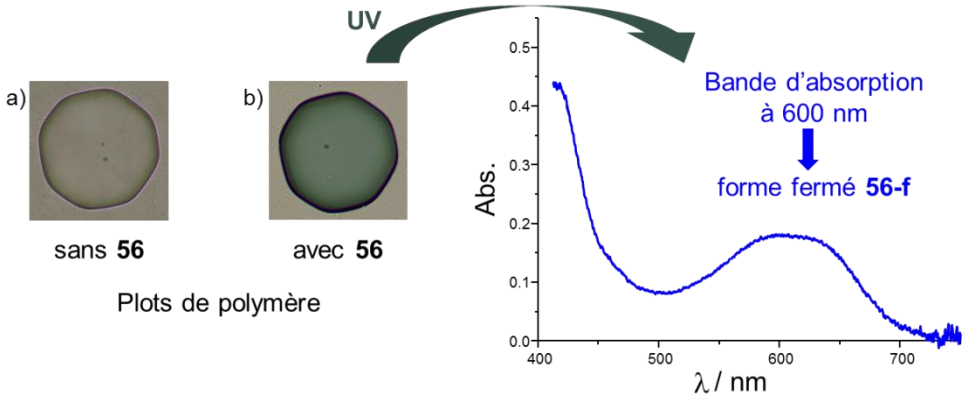


Figure 17 : Propriétés d'absorption des plots de polymère incorporant le photochrome 56.

Les cycles de commutation du photochrome **56** ont été étudiés en irradiant à 545 nm pour provoquer l'ouverture de l'interrupteur. Ces cycles sont très reproductibles et le temps de demi-commutation $t_{1/2}$ a été évalué à 100 secondes environ. (Figure 18).

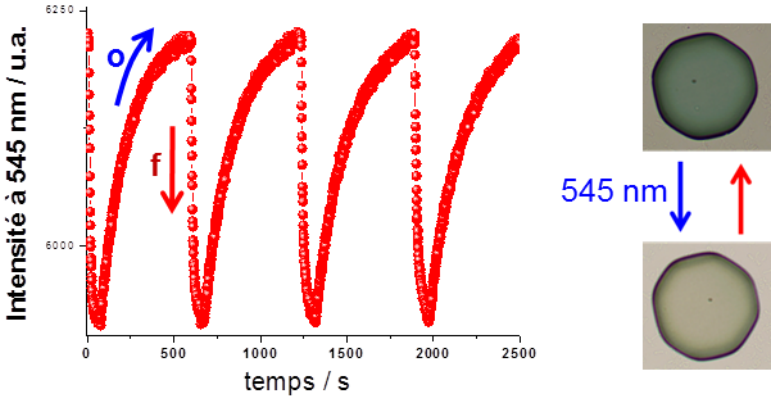


Figure 18 : Cycles de commutation sous irradiation à 545 nm provoquant l'ouverture de 56.

Il est possible de suivre la fermeture de l'interrupteur par absorption ou par fluorescence en irradiant un plot de polymère à 365 nm (Figure 19), la constante de temps de cette transformation ayant été évaluée à $t_{1/2}$ = 10s. Comme en solution, la fermeture de l'interrupteur provoque la croissance de la bande d'absorption autour de 600 nm et une diminution de l'intensité d'émission.

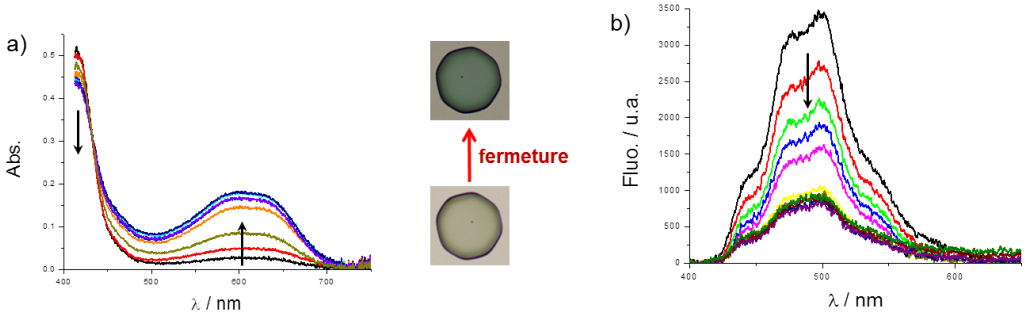


Figure 19 : Absorption et fluorescence d'un plot sous irradiation à 365 nm.

L'intérêt de ce travail est d'avoir proposé une mise en forme de cet interrupteur moléculaire par dispersion du photochrome dans une résine polymère. Les propriétés de commutation mises en évidence en solution sont exploitables à l'état solide et pourront être valorisées pour faire de la lecture optique. Des microfabrications biphotoniques qui exploitent l'absorption biphotonique des photocommutateurs sont actuellement en cours d'élaboration.

f. Réalisation de monocouches auto-assemblées de photochrome 58

i. Contexte de l'étude

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la réalisation et de l'étude de nanostructures fonctionnalisées à base d'assemblages supramoléculaires, telles que les surfaces intelligentes. Cela a fait l'objet d'un dépôt d'un projet ANR JCJC en 2012 porté par M. Cranney en partenariat avec notre équipe. M. Cranney travaille dans l'équipe de L. Simon de l'IS_2M, avec laquelle nous collaborons dans le cadre de l'ANR "Transfilsen" (ANR-2009-BLAN- 196-Transfilsen) depuis 2009.

Les surfaces intelligentes sont le sujet d'études scientifiques multidisciplinaires initiées par J.-M. Lehn[180], aussi bien pour la recherche fondamentale que pour des applications dans des domaines aussi variés que la microfluidique,[181] l'optoélectronique,[182] le stockage de données,[183] ou la synthèse de nouveaux matériaux fonctionnalisés.[184]

Les surfaces intelligentes sont basées sur l'assemblage de molécules fonctionnalisées sur un substrat et qui répondent de manière collective, réversible et stable (dans le temps et en température) à un stimulus extérieur. La formation d'un tel assemblage supramoléculaire est contrôlée par la compétition entre les interactions molécules-substrat et les interactions entre molécules. Seul l'auto-assemblage des molécules sur le substrat permet la réalisation de surfaces intelligentes. En effet, les molécules forment spontanément par auto-assemblage de grandes structures ordonnées sur le substrat impliquant uniquement des liaisons faibles mais nombreuses

entre les molécules : ces liaisons de faible énergie peuvent être par exemple des liaisons hydrogène, des interactions π, des interactions de van der Waals,…. Ainsi, seul le design de la molécule déterminera la structure de l'assemblage supramoléculaire sans aucune influence du substrat.

Le design moléculaire devra donc intégrer un groupement permettant l'auto-organisation ainsi qu'un groupement fonctionnalisé répondant à un stimulus spécifique et qui reste préservé lors de l'auto-assemblage. De même, le substrat doit satisfaire certains impératifs: il doit être inerte chimiquement afin de minimiser ses interactions avec les molécules et favoriser ainsi l'auto-assemblage sans induire d'inhomogénéités structurales et électroniques au sein du film moléculaire.

Par ailleurs, le substrat ne doit pas altérer les propriétés électroniques de la molécule : les substrats métalliques sont à proscrire tandis que des substrats de type graphène ou graphite de type HOPG (High Ordered Pyrolitic Graphite) restent donc de meilleurs choix.

L'équipe de L. Simon de l'IS2M a privilégié le graphène épitaxié sur SiC(0001) (EG-SiC) par rapport au HOPG, car sa surface qui a moins de défauts, est plus inerte chimiquement[116,185,186] et permet aussi d'avoir une plus grande latitude sur les méthodes de dépôt des échantillons. En outre, cette équipe a développé fortement depuis 2007 un axe de recherche autour de l'EG-SiC et de sa fonctionnalisation et en maîtrise aussi bien la production que la caractérisation fine, tant du point de vue structural que des propriétés électroniques.[187-191]

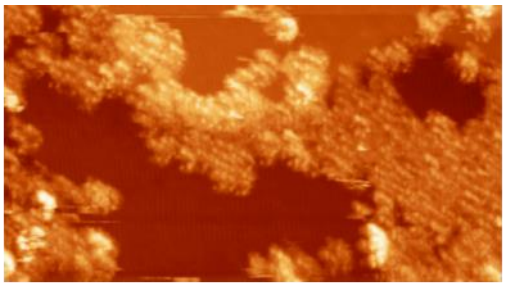
Les propriétés de photocommutation réversible des photochromes **56** et **58** à des longueurs d'onde assez éloignées entre elles ont retenu l'intérêt de l'équipe de L. Simon pour étudier la relation entre les propriétés d'auto-assemblage supramoléculaire 2D au sein d'une monocouche et les propriétés électro-optiques de ces systèmes. L'étude de l'assemblage supramoléculaire utilise les techniques de microscopie à champ proche STM (microscopie à effet tunnel) et AFM (microscopie à force atomique). Les résultats de cette étude ont été acquis dans des conditions ambiantes, l'échantillon étant en solution.

ii. Résultats préliminaires sur l'autoassemblage

Dès 2008, l'équipe de Laurent Simon s'est intéressée à la réalisation de surfaces intelligentes douées de propriétés de photocommutation et a débuté une étude de dépôt sur graphène du motif de photocommutation à l'issue de laquelle aucun autoassemblage n'a pu être observé sur la surface. Les oligomères de 3TBT donnant lieu à des assemblages supramoléculaires gouvernés

par des interactions de π-stacking entre les nanostructures (Chapitre 1), la substitution du motif de photocommutation central avec deux entités TBT était un facteur attractif pour aider à l'auto-assemblage des oligomères tels que **56** et **58** au sein d'une monocouche déposée sur EG-SiC.

Les premiers essais ont été réalisés sur **56** déposé sur EG-SiC et analysés par STM sous ultra-haut vide à basse température. Les molécules s'assemblent sous la forme d'îlots 3D où l'on devine une vague organisation mais où il est impossible de reconnaître l'une ou l'autre des conformations de la molécule de **56**. Le mode de dépôt par sublimation sous ultra haut vide ou alors la présence des chaînes alcoxyles ramifiées, connues pour généralement poser problème lors de processus d'auto-assemblage, peuvent être à l'origine de ces résultats décevants (Figure 20).



(100x56 nm², +2.7 V, 77 K, UHV-STM)

Figure 20 : Absence d'organisation au sein d'une monocouche de 56. Mise en évidence par STM sous ultra haut vide.

Afin de simplifier le système et d'obtenir des résultats plus rapidement pour identifier les différents obstacles à l'auto-assemblage, l'étude a été reprise sur **58** porteur de chaînes linéaires octyloxy et menée dans l'équipe de L. Simon. **58** a été déposé sur HOPG en solution dans du 1-phényloctane et l'étude a été faite à l'aide d'un STM à température et pression ambiantes.

Les images STM montrent que la surface de HOPG est totalement couverte de molécules de **58**, celles-ci s'auto-assemblant en ligne et formant des îlots 2D dans une couche non-ordonnée de molécules de 1-phényloctane.[192] (Figure 21). Cette ségrégation entre les molécules de **58** et celles du solvant nous montre que les interactions entre le photocommutateur et le substrat HOPG et/ou les interactions entre molécules de **58** elles-mêmes sont suffisantes pour former et stabiliser un film auto-assemblé sur HOPG.

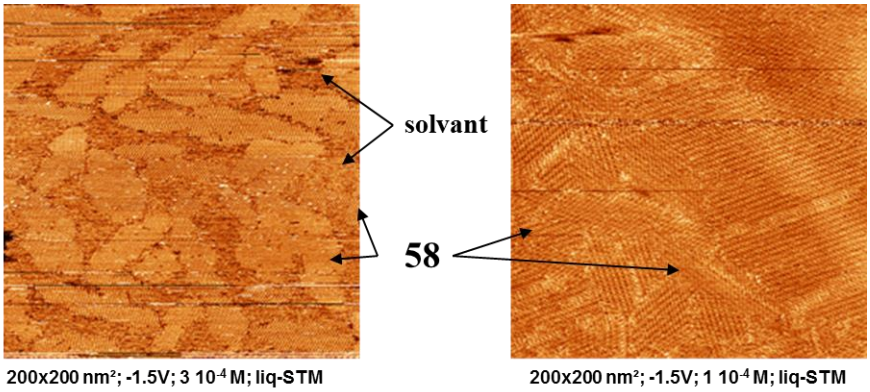


Figure 21: Mise en évidence par STM d'un film auto-assemblé de 58 sur HOPG à partir d'une solution.

De plus, sur l'image STM de la figure 22, on constate qu'il existe au moins deux types de domaines de molécules auto-assemblées de **58** sur HOPG:

- le premier domaine, entouré en vert, est formé de lignes continues parallèles très rapprochées : il a été peu exploré car, d'une part, de tels domaines sont moins fréquents et moins étendus et, d'autre part, les lignes parallèles rapprochées sont moins stables sous la pointe.
- le deuxième domaine, entouré en bleu, a une maille cristalline monoclinique 2D : ce domaine a seul fait l'objet des investigations essentielles.

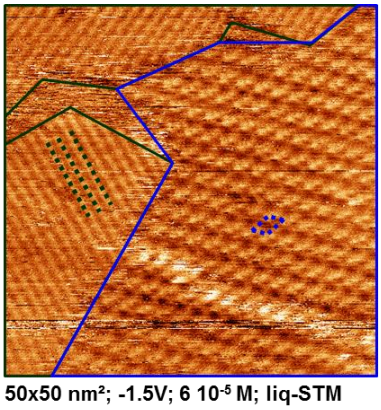


Figure 22 : Modes d'assemblage de 58 sur HOPG.

La figure 23 est une image STM particulièrement bien résolue de ce domaine à maille monoclinique. On remarque que la structure de répétition sur cette image se compose de paires de points lumineux d'où partent quatre branches. La distance mesurée entre les deux points lumineux est de 10.2 Å et cette valeur correspond à la longueur du motif de commutation de **58**. Cette image visualise cette organisation moléculaire de **58** avec une résolution sub-moléculaire. La présence de deux points tend à prouver que les molécules sont en conformation ouverte, les électrons π de la molécule restant localisés au niveau des noyaux benzothiophène du motif de

commutation. Si la molécule était en position fermée, on visualiserait de la délocalisation électronique des électrons π le long de la molécule. Nous avons déterminé les distances et angles de la maille cristalline au sein de laquelle s'organisent les molécules de ce domaine : la distance moyenne entre les lignes moléculaires a été évaluée à 3.54±0.25 nm et donne le paramètre a de la maille cristalline (Figure 23B) tandis que la distance entre les molécules à l'intérieur d'une ligne de 2.49±0.05 nm permet de déterminer le deuxième paramètre cristallographique b (Figure 23C). L'angle α a été mesuré et vaut 50°±8.

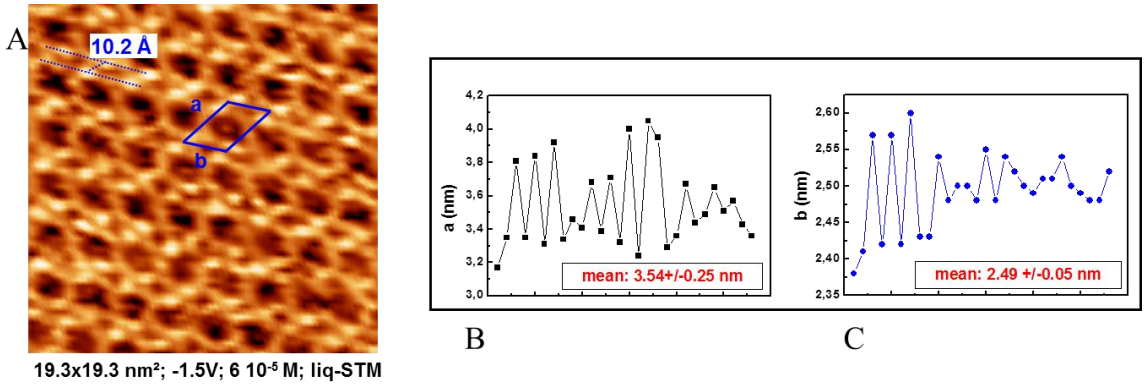


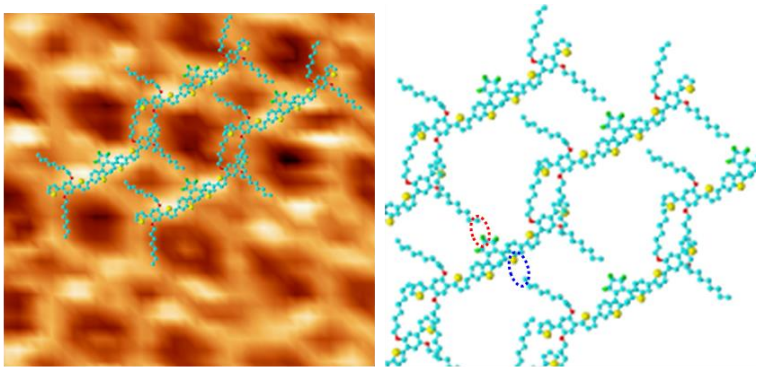
Figure 23 : Arrangement dans le domaine monoclinique : détermination des paramètres cristallographiques de la maille monoclinique.

Ces images représentent un arrangement des molécules de **58** à plat sur la surface de HOPG qui donc sont en conformation ouverte anti-parallèle. Il n'a pas été possible d'imager la position de **58** par rapport aux atomes du substrat HOPG, et de déterminer ainsi les interactions entre **58** et le HOPG. En appliquant sur l'image STM un schéma de **58** à l'échelle, il est possible d'émettre des hypothèses concernant la formation de ces domaines (Figure 24).

Les interactions intermoléculaires gouvernant l'auto-assemblage seraient de deux types :

- des liaisons non covalentes F…H entre les atomes d'hydrogène des groupements méthyles terminaux des chaînes octyloxy et les atomes de fluor du cycloperfluoropentène de l'interrupteur (entourés en rouge dans la figure 24),

- des liaisons hydrogène S…H entre les atomes de soufre des benzothiophènes et les atomes d'hydrogène des groupements méthyles terminaux des chaînes octyloxy –CH3 (entourés en bleu dans la figure 24).



10.0x9.53 nm²; -1.5V; 6 10⁻⁵ M; liq-STM

Figure 24 : Visualisation des interactions intermoléculaires susceptibles de gouverner l'autoassemblage.

A ce stade, l'étude STM réalisée par l'équipe de L. Simon a montré que les molécules **58** pouvaient, comme souhaité, s'auto-assembler sur une surface de HOPG le dépôt étant fait en solution. Elles s'auto-assemblent sous la forme de lignes formant des domaines, qui évoluent dans le temps sous la pointe STM. L'un de ces domaines est dû à l'auto-assemblage provoqué par des interactions de types liaisons hydrogènes intermoléculaires de **58** en position ouverte et en conformation anti-parallèle, à plat à la surface du HOPG. Les résultats présentés ici sont préliminaires et nécessitent encore confirmation expérimentale avant d'aborder l'étude de la commutation directement au sein de la couche autoassemblée.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons montré que l'on était capable d'élaborer un motif organique photocommutable, de manière honorable. Cette sous-structure est stable et offre une bonne résistance à la fatigue. Ce motif peut être introduit au sein de l'enchaînement conjugué afin de permettre ou d'interrompre les propriétés de transport électronique. Cet interrupteur moléculaire peut également être difonctionnalisé par des fonctions d'ancrage et pourra être connecté à deux surfaces métalliques d'or afin d'assurer une jonction moléculaire. Les enchaînements 1D élaborés et évalués dans ce chapitre sont des composés originaux et constituent des outils moléculaires complémentaires qui peuvent être mis en œuvre pour aider à la détermination du transport électronique intramoléculaire.

Les propriétés de photocommutation ont été précisées en solution à partir d'études structurales et optiques conjointes. Pour un développement non restreint à la problématique d'électronique moléculaire, la mise en évidence à l'état solide de ses propriétés de commutation a été envisagée à deux échelles très différentes :

- à l'échelle micrométrique ce photochrome peut être valorisé dans des microfabrications qui peuvent être destinées à de la lecture optique
- à l'échelle moléculaire, l'autoassemblage d'oligomères porteurs de cet interrupteur moléculaire a été démontré avec une résolution submoléculaire. Ce premier résultat doit être complété par la mise en évidence de la photocommutation des objets moléculaires sous irradiation lumineuse pour accéder à une surface que l'on pourrait interroger par une irradiation appropriée.

Dans la mise en perspective de ces résultats, on pourrait imaginer introduire ce motif photocommutable dans des enchaînements TBT plus longs avec 2 ou 3 unités de répétition à chaque extrémité pour élaborer des fils longs dont les longueurs pourraient avoisiner 10 nm. Au-delà du défi de synthèse que cela représente, il faut évaluer la pertinence de la démarche sachant que lorsque l'interrupteur est inclus dans un enchaînement très conjugué, l'électrocyclisation réversible devient moins efficace[166]: une modélisation préliminaire par des calculs théoriques pourrait être pertinente.

Dans le chapitre 1, des solutions recensées dans la littérature pour évaluer de manière plus ou moins directe la conductivité électronique intramoléculaire au sein de fils moléculaires ont été présentées. Elles proposent souvent une alternative à une mesure directe de la conductance d'un dispositif immédiat où un fil moléculaire ponterait un gap inter-électrodes, d'or la plupart du temps. Les tailles de la grande majorité des objets moléculaires varient entre 1 et 10 nm et l'introduction de molécules de cette longueur entre deux électrodes présuppose que l'on sache réaliser de manière contrôlée des gaps inter-électrodes inférieurs à 10 nm. Même si l'électromigration peut dans certains cas permettre d'accéder à des gaps très petits de 3 à 5 nm entre les surfaces d'or, leur morphologie est très souvent mal contrôlée et l'introduction de molécules dans des gaps de ce type reste hasardeuse (Figure 25).

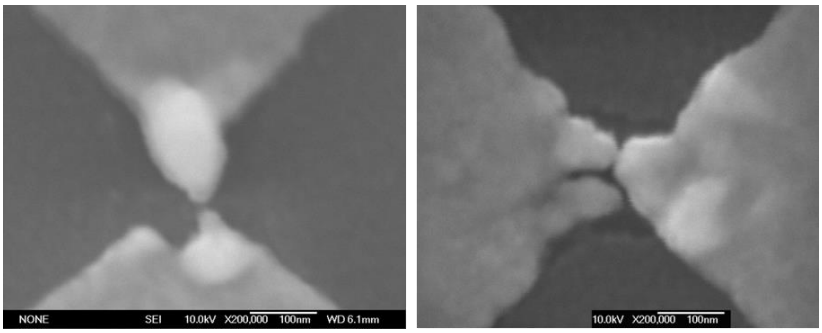


Figure 25 : Exemples de gap réalisés par électromigration (LPM Nancy ; équipe Pr M. Hehn).

La réalisation de gaps de 10 nm de morphologie parfaitement contrôlée où les surfaces des électrodes d'or sont en vis-à-vis de manière régulière, reste un défi technologique qui n'est pas encore relevé, à ce jour. En revanche, il existe peu de solutions technologiques bien maîtrisées pour réaliser des gaps réguliers, où la tranchée entre les électrodes d'or permet de mettre les deux surfaces bien en regard l'une par rapport à l'autre (Figure 26).[193]

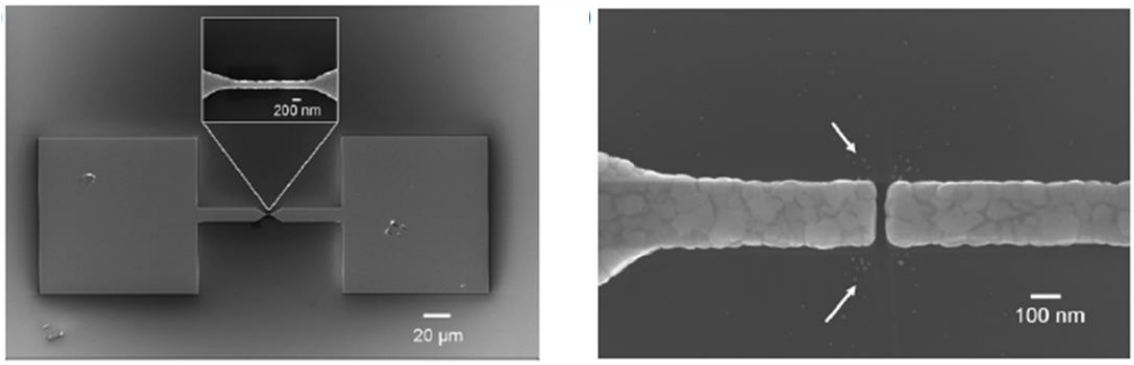


Figure 26 : Nanogap de 26 nm réalisé par FIB.[193]

L'utilisation d'un faisceau focalisé d'ions (FIB), en l'occurrence d'ions du gallium (Ga^+), est un outil idéal pour la fabrication de nanogaps précisément définis en termes d'espace inter-électrodes et de morphologie de cet espace. La nanofabrication de gaps par ce procédé est bien maîtrisée dans une large gamme d'espaces inter-électrodes jusqu'à des distances de l'ordre de 15 à 20 nm. Cette fabrication est rapide, efficace et reproductible avec une précision de 2,4 nm. L'espace inter-électrodes est bien un espace vide présentant une résistance élevée de l'ordre de 1300 TΩ. Le suivi de la fabrication de ces gaps peut être fait par microscopie à balayage (SEM) et la détermination de leurs caractéristiques I=f(V) est parfaitement maîtrisée (Figure 27).

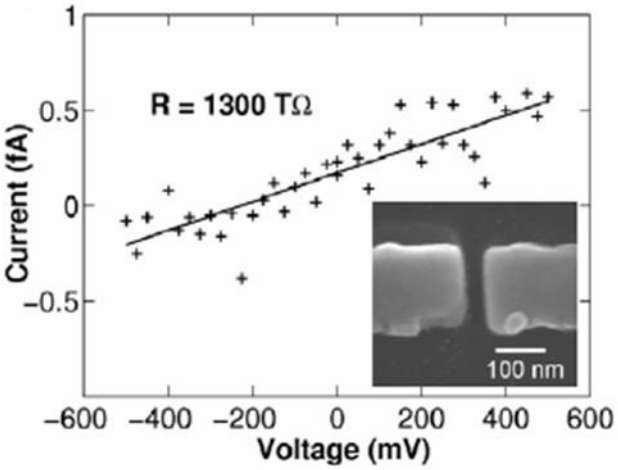


Figure 27 : Caractéristiques électriques de nanogaps de 40 nm réalisés par FIB.[193]

Afin d'évaluer le transport électronique au sein d'objets moléculaires plus courts que l'espace inter-électrodes dans des gaps élaborés par une technique précise, le recours à des nanoobjets, de taille nanométrique contrôlée, que l'on introduirait dans le gap comme relais électroniques est une solution judicieuse. En effet, des nanoparticules d'or (NPAu)s peuvent être piégées dans les gaps élaborés ci-dessus par FIB comme le montrent les images de microscopie SEM (Figure 28).[194]

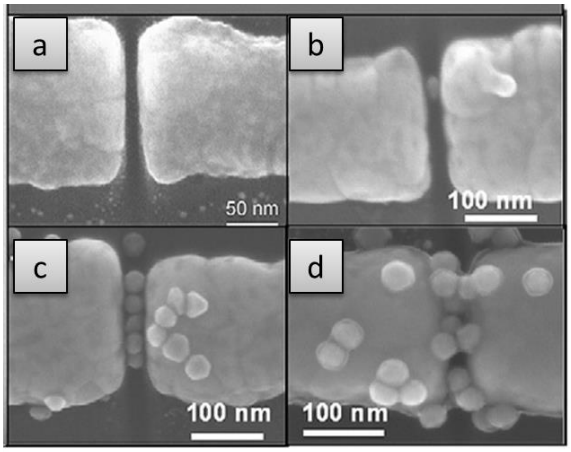


Figure 28: Images SEM de nanogaps réalisés par FIB piégeant : aucune NPAu (a), une NPAu (b) cinq NPAus (c), 8-10 NPAus (d).[194]

Les NPAus piégées dans le gap sont des nanoparticules d'or de 5 à 10 nm de diamètre qui sont stabilisées par des alcanethiols. Elles vont servir à connecter les fils moléculaires dont on veut connaître les propriétés de transport (Figure 29). Après avoir piégé les NPAus dans le gap, les caractérisations électriques de ces gaps peuvent être mises en œuvre en comparant les mesures de résistance en présence ou en l'absence des fils moléculaires ciblés.[194]

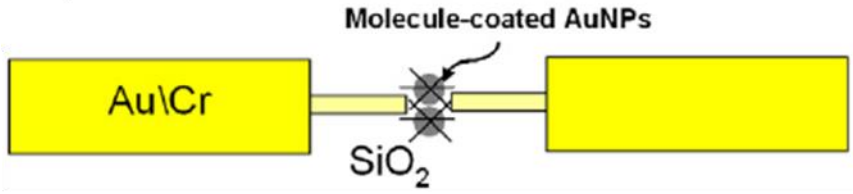


Figure 29 : Représentation de la jonction métal-molécule impliquant des NPAus.[194]

Compte tenu de l'éventail de longueurs des fils moléculaires, que nous avions préparé, de 2,6 à 11,6 nm, nous avons été attirés par cette démarche pour avoir une première évaluation des propriétés de transport des fils moléculaires présentés au chapitre 3. K. Leifer *et al.*[195] a démontré que cette approche permettait d'évaluer les propriétés de transport au sein d'un biphényle disubstitué en para par des thiols.

Nous avons établi une collaboration avec l'équipe du Dr K . Leifer, à l'Université d'Uppsala (Suède) qui a mis la technique de FIB au point pour réaliser les nanogaps contrôlés. Cette équipe de physiciens collabore avec des collègues chimistes pour l'élaboration de nanoparticules adaptées.

La Chaire Total du Pôle Balard soutient des bourses à la mobilité à destination des doctorants pour des séjours de travail. J'ai pu bénéficier d'une de ces bourses pour un séjour de sept semaines afin de développer la synthèse de nanoparticules adaptées à notre problématique et de participer à l'évaluation de nos systèmes conjugués.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du travail conjointement réalisé à Uppsala et à Montpellier sur l'élaboration contrôlée de nouvelles nanoparticules d'or adaptées aux mesures de transport des fils moléculaires **nTBT** difonctionnalisés par les fonctions d'ancrage. Des mesures très préliminaires de transport qui mettent en œuvre l'utilisation des NPAus dans le gap ont également été réalisées.

B. Elaboration de nanoparticules d'or (NPAus) comme outil d'évaluation des propriétés de transport électronique au sein de segments π-conjugués

1. Bref rappel bibliographique sur les NPAus

Les nanoparticules de métaux nobles du fait de leur grande variété de forme et de taille présentent des propriétés intrinsèques fascinantes. Parmi elles, les NPAus ont suscité un fort intérêt : en 2013, on dénombrait plus de 70 000 publications. Ces nanoparticules d'or (NPAus) interviennent dans divers domaines tels que la catalyse, la biologie, les applications médicales telles que la délivrance de médicaments, l'optique, les nanotechnologies mais aussi l'électronique moléculaire.[196-199] Le terme de nanoparticules d'or n'est employé que lorsque les aggrégats d'atomes d'or excèdent la taille de 1 nm. Lorsque cette taille est inférieure à 1 nm, il est préférable d'utiliser le terme « cluster d'or ». En outre, il arrive que le terme de « colloïde » soit parfois utilisé pour parler des NPAus. Un colloïde est considéré comme une solution sous forme de liquide ou de gel contenant des particules submicrométriques réparties de manière homogène.

Le début de la chimie des colloïdes date du milieu du XIXème siècle (1857) lorsque Michael Faraday effectue la synthèse de nanoparticules d'or en réduisant le tetrachloroaurate par le phosphore blanc en présence de sulfure de carbone CS_2. Au début du XXème siècle, Wilhelm Ostwald contribue au développement de la science des colloïdes d'or en démontrant que les propriétés des nanoparticules diffèrent de celles des matériaux massifs et sont principalement déterminées par les atomes de surface.[200] Après ces premiers travaux, de très nombreuses préparations de NPAus avec des tailles et des formes contrôlées émergeront pendant la deuxième moitié du XXème siècle. En 1951, Turkevich obtient des nanoparticules par une méthode utilisant des citrates[201] qui sera améliorée par Frens au cours des années 1970.[202] En 1993, Mulvaney rapporte la première synthèse de NPAus stabilisées par des fonctions thiolates[203] qui sera suivie l'année suivante par la publication d'une méthode développée par le groupe de Schiffrin, permettant la formation de NPAus stabilisées par des fonctions thiolates en suivant un protocole en milieu biphasique.[199] Les propriétés intrinsèques des nanoparticules étant dépendantes de la taille, la préparation et l'obtention de NPAus de taille uniforme a été primordiale pour leurs applications dans les domaines précédemment cités. Les deux méthodes (Turkevich et Brust-Schiffrin) ont été à la base de ces nombreux travaux d'optimisation de synthèses des NPAus. Aujourd'hui, les synthèses développées suivant l'approche bottom-up permettent d'obtenir un excellent contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules.[204,205]

La préparation des NPAus par voie chimique s'articule autour de deux étapes essentielles[199] :

- une étape de réduction d'un sel d'or stable souvent $HAuCl_4$, $3H_2O$: cette étape se fait par l'introduction dans le milieu d'un agent réducteur tel que des borohydrures, des aminoboranes, des hydrazines, du formaldéhyde, une hydroxylamine et permet la nucléation des atomes d'or.
- une étape de stabilisation de ces atomes d'or qui s'aggrègent en nanoparticules : cette stabilisation peut se faire avec des thiols ou avec des polymères qui évitent que l'or ne précipite.

Aujourd'hui, la synthèse de nanoparticules protégées par des fonctions thiols dans les solvants organiques est possible en utilisant des organosilanes comme agent réducteur du complexe initial de l'or. Cette méthode est une évolution du procédé de Brust-Schiffrin et permet ainsi d'éviter l'utilisation d'agents de transfert de phase utilisés dans les systèmes biphasiques, qui imposent des étapes de purification.[206] L'intérêt des organosilanes réside d'une part dans le caractère réducteur plus doux que les hydrures classiques, issus de borohydrures ou de complexes amines boranes par exemple, et dans la mise en oeuvre de la réaction en phase homogène. Cette méthode de préparation de NPAus stabilisées par des thiols, en milieu organique, dans des conditions douces qui utilisent du triéthylsilane comme réducteur, permettent d'obtenir des NPAus monodisperses, de taille inférieure à 10 nm et de morphologie pseudo-sphérique. Ces nanoparticules sont obtenues après une étape de précipitation dans l'éthanol. Nous avons été très intéressés par cette approche que nous avons adaptée pour proposer une nouvelle préparation de nanoparticules d'or possédant des fonctionnalités utiles lors de leur insertion dans des nanogaps.

2. Définition des nanoparticules stabilisées insérables dans des nanogaps

Des travaux précédemment réalisés par l'équipe d'Uppsala proposaient des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des alcanes dithiols dont les terminaisons sont protégées par des groupements triphénylméthyles.[195] Ces groupements encombrés ont été choisis pour obtenir des nanoparticules individualisées, éloignées les unes des autres de manière régulière (Figure 30).

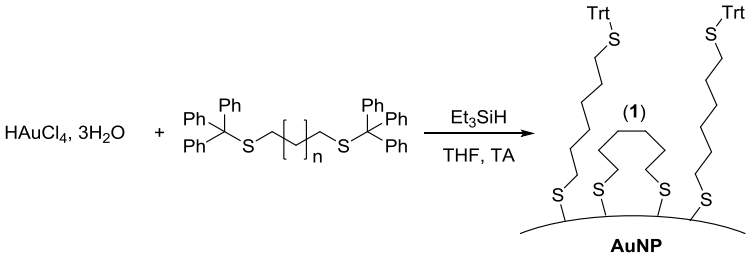


Figure 30 : Méthode de synthèse de NPAus initialement mise en œuvre à Uppsala.[195]

La réduction du sel d'or ($HAuCl_4$, $3H_2O$) par le triéthylsilane conduit à la formation d'$Au^{(0)}$ qui réagit sur le soufre en tant qu'acide de Lewis, permettant la rupture hétérolytique de la liaison S-trityle qui conduit à la formation d'une liaison S-Au. A partir de ce précurseur difonctionnel, la formation de liaisons S-Au est mal contrôlée et engendre une fonctionnalisation irrégulière sur la nanoparticule. En particulier, la déprotection des deux fonctions thiols peut avoir lieu et conduire à des boucles à la surface de l'or (Figure 30). Les nanoparticules obtenues présentent toutefois des tailles uniformes de l'ordre de 5 nm et sont manipulables dans différents solvants organiques.

Ces nanoparticules peuvent être introduites dans des nanogaps de 20 nm réalisés par la technique de FIB évoquée ci-dessus *(vide supra).* A ce stade, deux statégies peuvent être exploitées :

- la première possibilité consiste en la déprotection des fonctions trityles libres par l'acide trifluoroacétique et du triéthylsilane, afin de réticuler les NPAus et de les connecter aux électrodes du nanogap permettant ainsi une mesure de conductance.
- la deuxième possibilité réside en l'introduction d'une cible organique conjuguée possédant deux fonctions thiols dont on souhaite connaître la conductivité. Ce fil moléculaire interconnecte les NPAus et les réticule : la mesure de la résistance du nanogap renseignera sur les propriétés de transport de l'oligomère introduit. L'équipe d'Uppsala nomme cette méthode « place exchange ».

L'évaluation des conductances de ces nanogaps repose sur des nanoparticules de taille régulière, stables, bien individualisées et espacées les unes des autres. Pour cela, l'emploi de dithiols précédemment employés n'est pas complètement pertinente : il est difficile de contrôler la déprotection d'une seule fonction thiol à la première étape. Ceci induit une irrégularité de la couronne stabilisante autour de la NPAu et peut conduire à des NPAus polydisperses dont la réticulation et la connexion peuvent être compromise.

Pour optimiser la qualité des NPAus dévolues à cette application, nous avons proposé d'élaborer de nouvelles NPAus à partir de précurseurs ne possédant qu'une seule terminaison sulfure. Dans cette stratégie, deux types d'alcanes thiols sont utilisés : un alcane thiol linéaire à longue chaîne

(C_{10}, C_{12}, C_{18}) et un alcane thiol en C_{11} terminé par un groupement très encombré dérivé du 4-(tris(4-(tert-butyl)phényl)méthyl)phénol (Figure 31). La méthodologie proposée ci-dessous fait l'hypothèse que la fonction thioacétate de **63,** qui réagira dans les conditions acides du milieu pour donner le thiol correspondant, aura une réactivité comparable à celle des alkylthiols engagés.

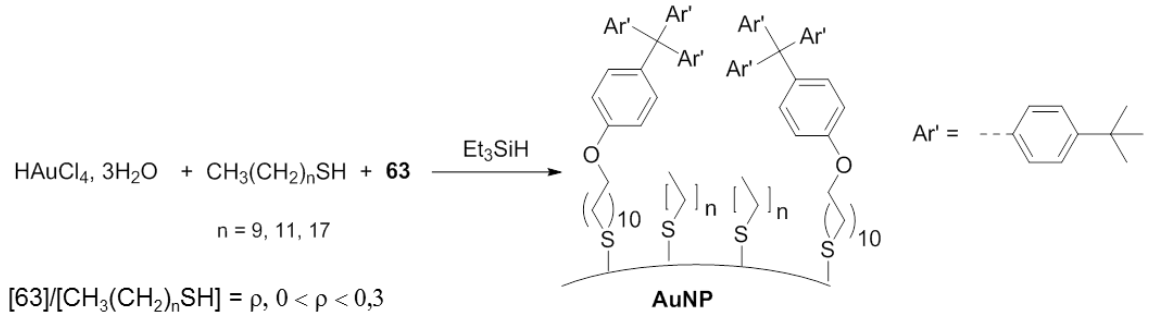


Figure 31 : Elaboration de NPAus monodisperses.

3. Elaboration de NPAus monodisperses

Le travail de synthèse a été amorcé pendant mon séjour à Uppsala et développé à Montpellier.

a. Préparation du motif encombré

La synthèse tire parti d'un motif encombré surnommé « stoppeur » car il est très utilisé en chimie supramoléculaire pour servir de bouchon de caténanes. Il s'agit du motif 4-(tris(4-(tert-butyl)phényl)méthyl)phénol.[207,208] Sa synthèse a été reproduite avec succès.

La préparation de ces « stoppeurs » fonctionnalisés avec un groupement thioacetate s'effectue en deux étapes (Figure 32).

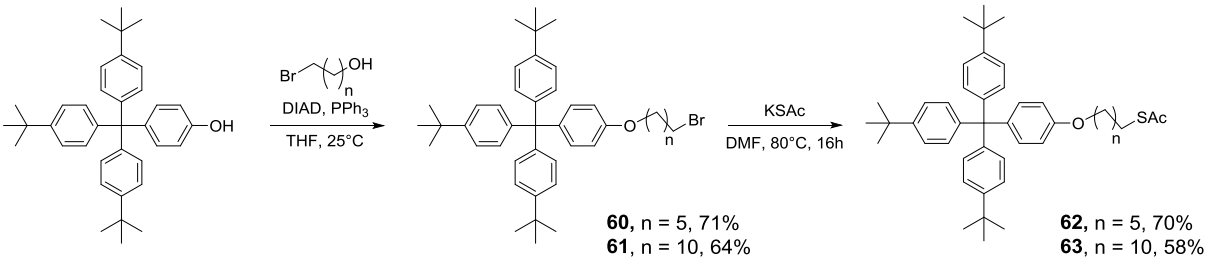


Figure 32 : Schéma réactionnel des composés 62 et 63.

Au cours de la première étape, l'ajout d'une longue chaîne avec un brome terminal est réalisé grâce à une réaction de Mitsonobu.[209,210] Dans cette réaction, le DIAD, introduit goutte à goutte et à basse température, réagit tout d'abord sur la triphénylphophine pour former un intermédiaire amidure qui permet la déprotonation de l'espèce nucléophile (l'unité phénol). Il y a donc

formation d'un adduit zwitterionique ($DIAD^{-}$-PPh_3^{+}) qui va permettre d'activer la fonction alcool (qui est un mauvais groupe partant) du bromohexanol ou du 1-bromo-undecanol, et ainsi permettre une réaction de type SN_2 avec l'entité phénolate pour obtenir l'éther **60** ou **61**. Après purification sur colonne de silice, on obtient un rendement de 71 et 64% respectivement. Au cours de la seconde étape, le brome terminal a été substitué par un groupement thioacétate permettant l'obtention des composés **62** et **63** avec un rendement de 70 et 58% respectivement.

b. Synthèse des NPAus

La synthèse des NPAus a été développée suivant la méthode discutée ci-dessus, décrite par Sugie *et al*.[206] Dans notre cas, la synthèse a été initiée par l'introduction, dans un pilulier, du sel d'or sous la forme $HAuCl_4$, $3H_2O$ solubilisé dans du THF sec et d'alcane thiols dans des proportions équimolaires. Différents pourcentages de **63** sont introduits, variant de 0 à 30%. Cette solution est laissée sous agitation pendant trois heures durant lesquelles les atomes d'or se lient aux thiols.[211] L'introduction goutte à goutte de triéthylsilane provoque alors la formation des NPAus qui s'accompagne d'un changement immédiat de couleur de la solution : la solution passe du jaune au violet foncé. La solution est ensuite laissée sous agitation durant 5 heures. Cette durée est nécessaire pour obtenir une meilleure homogénéité dans la taille des NPAus. Les NPAus sont alors précipitées dans l'éthanol absolu et récupérées après des étapes de lavage et de centrifugation sous la forme d'une poudre noire.

Lors de l'ajout du triéthylsilane, il y a formation des nanoparticules : c'est une étape décisive pour définir la taille et la forme des NPAus. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la tempéature lors de cette addition, de même que l'ajout de différentes proportions de **63**. Dans le tableau ci-dessous sont résumées les différentes conditions de synthèse et les caractéristiques des échantillons obtenus.

La stabilité de différents échantillons a été évaluée en solution et à l'état solide en les soumettant à plusieurs cycles de dispersion dans le THF et de séchage. Aucun signe de décomposition n'a été observé ce qui montre qu'aucune aggrégation ne se produit dans l'étape de séchage.

Réaction	**Alcanethiol**	**63** (mol%)	**T** [°C]	**DLS Taille (%)**	**TEM** Taille (nm)
NPAu-c(0)	$C_{10}H_{21}SH$	0	0-5°C	7.0±0.9(100) 85.2±6.2(<1)	
NPAu-c(2)	$C_{10}H_{21}SH$	2	0-5°C	7.0±1.4(100) 121.1±13.4(-)	
NPAu-c(5)	$C_{10}H_{21}SH$	5	0-5°C	10.4±3.9	
NPAu-c(0)	$C_{10}H_{21}SH$	0	RT	7.2±1.5(100) 147.8±20.3(-)	
NPAu-c(2)	$C_{10}H_{21}SH$	2	RT	6.5±1.2(100) 47.1±5.6(<1)	
NPAu-c(5)	$C_{10}H_{21}SH$	5	RT	8.5±2.2(100) 221.8±36.9(<1)	
NPAu-d(0)	$C_{12}H_{25}SH$	0	0-5°C	8.9±2.3(100) 182.0± 42.0(-)	
NPAu-d(2)	$C_{12}H_{25}SH$	2	0-5°C	9.8± 2.3(100) 169.2± 36.8(<1)	
NPAu-d(5)	$C_{12}H_{25}SH$	5	0-5°C	10.1±2.1(100) 181.1± 40.2(<1)	
NPAu-d(0)	$C_{12}H_{25}SH$	0	RT	9.7±3.4(100) -	6.3±0.3 1.8±0.4
NPAu-d(2)	$C_{12}H_{25}SH$	2	RT	10.8±3.2(100) -	-
NPAu-d(5)	$C_{12}H_{25}SH$	5	RT	10.5±2.3(100) 188.0± 43.3(<1)	6.7±0.7 2.0±0.4
NPAu-d(15)	$C_{12}H_{25}SH$	15	RT	12.2±4.0(100) -	5.1±0.7 1.6±0.3
NPAu-d(30)	$C_{12}H_{25}SH$	30	RT	9.2±2.1(100) 369.5±52.96(<1)	6.3±0.9 1.6±0.3

Tableau 1 : Récapitulatif des conditions opératoires de préparation et des caractéristiques des NPAus obtenues

Le composé **63** étant trop encombré pour permettre une couverture suffisante qui assure la stabilité de la nanoparticule, l'alcane thiol linéaire est introduit pour créer assez de liaisons S-Au qui stabilisent le nanoobjet. Les longueurs du bras espaceur de **63** et celle des chaînes alkyles linéaires (C_{10}, C_{12}) sont comparables et contribuent à préserver la stabilité de la nanoparticule. Afin de chiffrer le rendement de cette voie de synthèse, plusieurs essais ont été réalisés sur 100 mg de $HAuCl_4$, $3H_2O$. Toutes ces expérimentations convergent vers un rendement de l'ordre de 90% alors que les résultats de la littérature avec des approches de synthèse similaires indiquent

des rendements de 7%[195] à 30%.[206,212] Cette méthode de synthèse des NPAus se révèle performante directe, rapide et reproductible.

c. Caractérisation des NPAUs synthétisées.

Toutes ces caractérisations ont été faites à Uppsala par l'équipe des Dr. K. Leifer et A. Orthaber.

Le tableau 1 ci-dessus qui récapitule les différentes caractéristiques des échantillons de NPAus en regard du mode de préparation, montre que les différentes conditions opératoires interfèrent assez peu sur les nanoparticules d'or préparées.

i. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Une des principales différences entre un métal à l'état massif et une nanoparticule métallique, outre la taille, est le confinement des électrons imposé par l'échelle nanométrique. Il est à l'origine de l'amplification de l'absorption ainsi que de l'apparition d'une résonnance appelée plasmon de surface. Cette résonance est visible sur le spectre d'absorption UV-visible avec la présence d'une bande appelée « bande plasmon ». La position et la largeur de cette bande varient en fonction de la taille, la forme et des propriétés diélectriques du milieu dans lequel se trouve la nanoparticule.[213]

Toutes les NPAus synthétisées au cours de ce travail ne présentent qu'une seule bande d'absorption positionnée à 524 nm indiquant d'après la littérature[195] que tous les échantillons contiennent des nanoparticules de petite taille et de morphologie sphérique (Figure 33). Ces mesures identiques montrent que les conditions expérimentales de synthèse mises en œuvre n'influencent ni la taille ni la forme des NPAus.

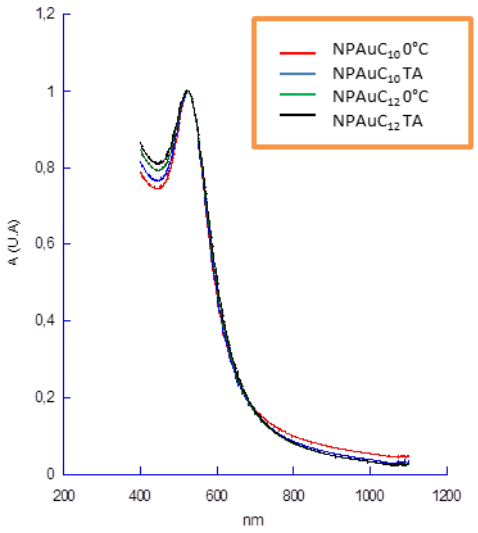


Figure 33 : Spectres d'absorption normalisés de NPAus en solution dans le THF.

ii. Images de microscopie électronique à balayage (SEM) et de microscopie à transmission (TEM)

Des observations rapides par SEM (MERLIN Carl Zeiss Instuments) des NPAus obtenues ont été effectuées avec une résolution de 2 nm. Les nanoparticules ont été déposées à partir de solutions dans le toluène sur une grille de Cu de 3 mm et séchées par un courant de gaz inerte. Sur les images, on distingue deux types de populations de nanoobjets: des nanoparticules bien isolées et des agglomérats organisés de manière bidimensionnelle et ordonnée (Figure 34 gauche). Cette organisation présente parfois des arrangements linéaires ou des arrangements hexagonaux compacts (Figure 34 droite). A partir du faible contraste de ces clichés et de la résolution insuffisante des mesures, les tailles précises de ces nanoparticules d'or qui sont petites sont difficilement mesurables.

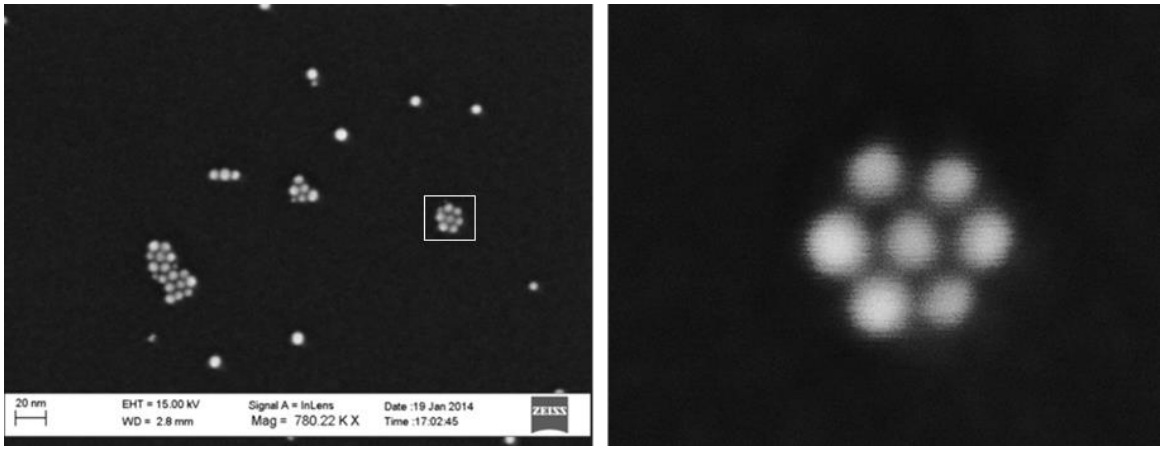


Figure 34 : Images de NPAus obtenues au microscope électronique à balayage (SEM), figure de droite : grossissement de la zone encadrée.

Pour cela, une étude complémentaire en TEM haute résolution a été réalisée sur quelques échantillons sur un appareil Tecnai F30 utilisée en mode image sur « fond clair ». Les résultats confirment la formation de petites nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 7 nanomètres avec une faible polydispersité (Figures 35 et 36).

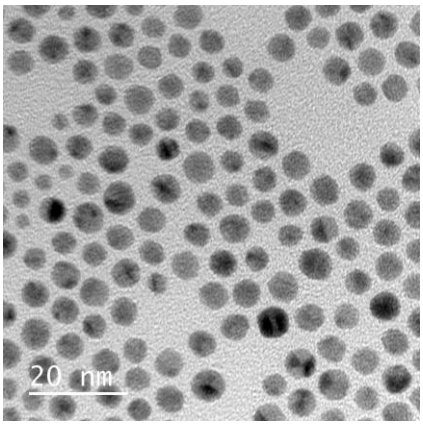


Figure 35 : Image TEM haute résolution de NPAu-d(15) préparées avec 15% de 63.

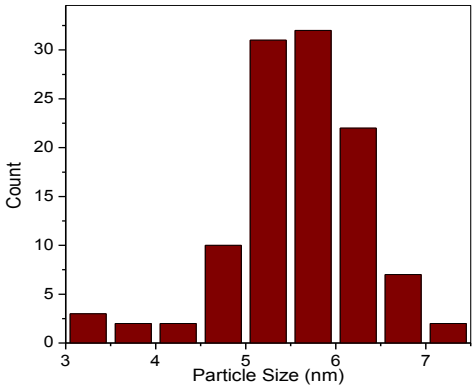


Figure 36 : Distribution des tailles des nanoparticules déterminées par TEM haute résolution.

Des informations complémentaires ont pu être déduites des agglomérats denses précédemment évoqués concernant les distances entre les nanoobjets. L'étude préliminaire présentée ici a été réalisée sur seulement 70 mesures et montre que la distance inter-particulaire moyenne est faiblement influencée par la présence de **63**, engagé lors de la préparation des échantillons. Pour confirmer ce résultat, d'autres mesures doivent être réalisées. Quand le thiol encombré **63** participe à la stabilisation de la particule, la distance inter-particulaire est inférieure à la somme des longueurs de deux molécules de thiol: on peut conclure qu'il y a interdigitation entre les chaînes des thiols engagés qui contribue au processus d'auto-assemblage des nanoparticules individuelles.

iii. Mesures de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light scaterring (DLS))

Les mesures de DLS indiquent qu'une très petite partie des nanoparticules est agrégée en solution, ce qui conforte l'hypothèse que l'agrégation, qui conduit parfois à des arrangements hexagonaux compacts observés ci-dessus en SEM, et également en TEM, a lieu pendant l'évaporation lente du solvant. La détermination de la taille des nanoobjets par DLS inclut généralement l'enveloppe des ligands autour de la nanoparticule. Ainsi, cette technique tend à surestimer les tailles des NPAus et conduit à des valeurs comprises entre 6,6 et 10,8 nm. En outre, en nous référant aux différents modes de préparation des nanoparticules (Tableau 1), certaines conditions favorisent la formation de plus gros aggrégats de quelques centaines de nanomètres mais en très faibles proportions (<1%).

A l'issue de cette étude, nous proposons une méthode efficace, impliquant des ligands originaux pour stabiliser et obtenir des nanoparticules d'or de taille et de forme régulières. Par rapport à notre projet initial, ces nanoparticules sont destinées à être insérées dans des nanogaps pour réaliser des mesures de transport électronique des fils moléculaires selon la méthode de « place exchange » décrite ci-dessus. Leur évaluation par rapport à cette application est actuellement en cours à Uppsala.

4. Evaluation de propriétés de transport électronique du composé 49 : résultats préliminaires

L'équipe du Dr K. Leifer a inséré le plus petit terme de la série des fils avec des motifs d'ancrage, élaborés au chapitre précédent, dans des nanogaps de géométrie contrôlée de 10 à 30 nm, élaborés par FIB. L'étude a mis en œuvre la méthode de « place exchange » sur des nanoparticules d'or, à sa disposition. Ces nanoparticules étaient stabilisées par des ligands ω-trityl-octane dithiols discutés au paragraphe B.2. de ce chapitre (Figure 37). La taille des NPAus et la distance inter-particulaire conditionnent l'insertion dans le nanogap de ces nanoobjets. Afin d'éviter les court-circuits dans le gap, les mesures électriques sont réalisées en appliquant une tension peu élevée à ce dispositif.

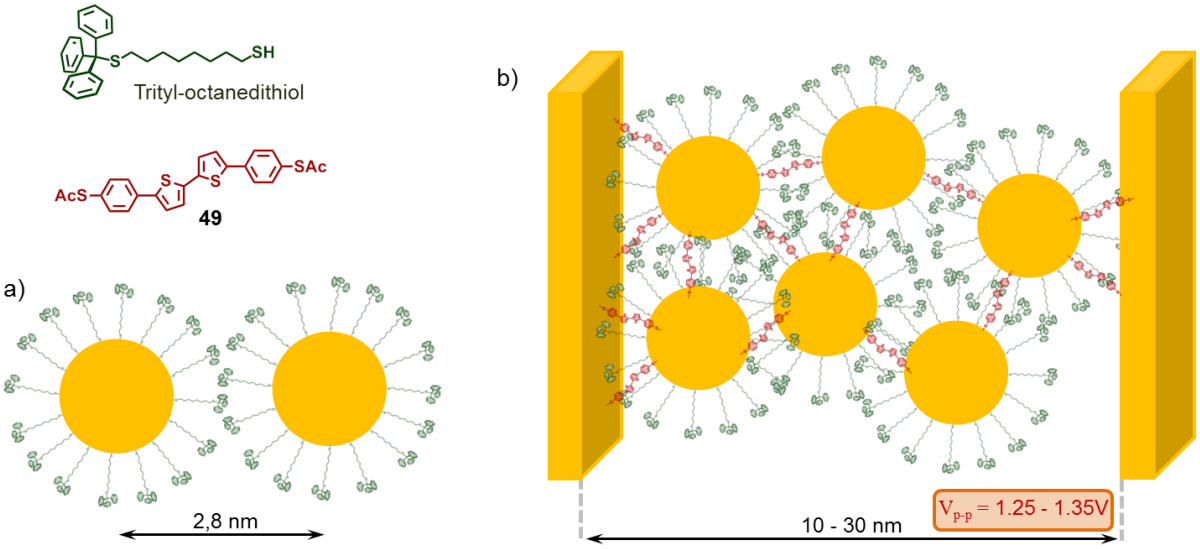


Figure 37 : Représentation schématique de la détermination des propriétés de transport de 49. -a) Nanoparticules stabilisées par les ligands trityl-octanedithiol -b) Réticulation des NPAus par 49 au sein de l'espace interélectrode.

Les caractéristiques électriques des dispositifs réalisés consistent en l'évaluation de la résistance des nanogaps réalisés et sont rassemblées sur la Figure 38. On compare la résistance du nanogap où les nanoparticules sont interconnectées par de l'octanedithiol à celle du dispositif où **49** a été inséré. L'insertion de **49** induit une augmentation très significative de la conductance de 3 à 4 ordres de grandeur (Figure 38b). Ce résultat préliminaire correspond à l'évaluation des propriétés de transport attribuables à l'enchaînement conjugué phénylène-bithiophène-phénylène présent entre les deux atomes de soufre dans l'oligomère **49**.

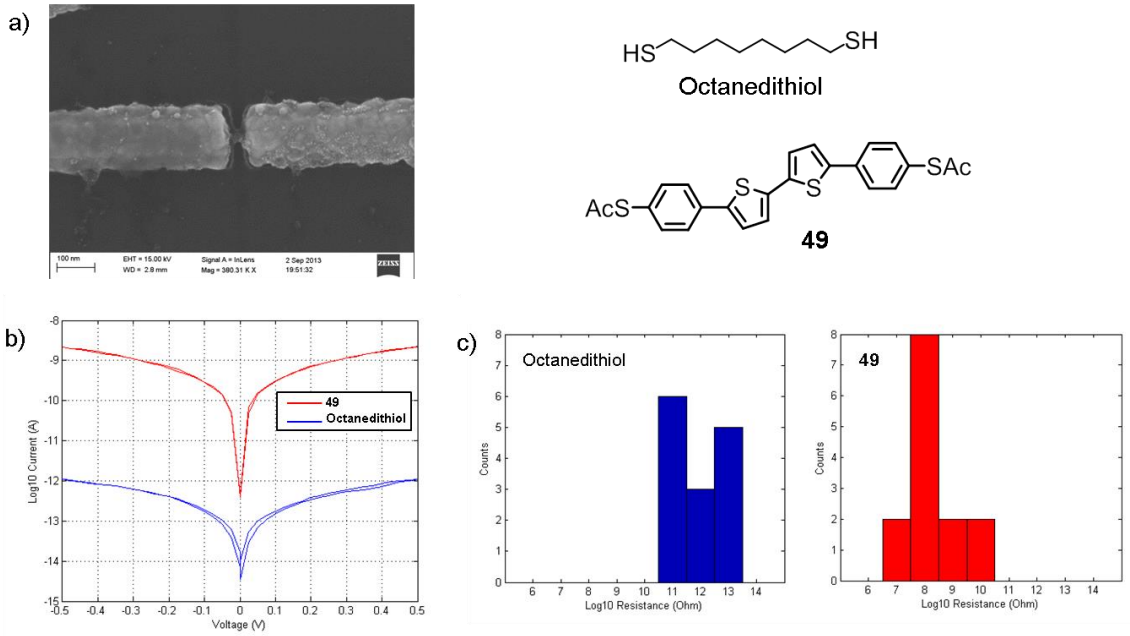


Figure 38 : Caractérisations électriques comparées de nanogaps interconnectés par de l'octanedithiol et par l'oligomère 49. -a) gap interélectrodes de 20 nm -b) comparaison de la résistance des nanogaps connectés par de l'octanedithiol et par l'oligomère 49 -c) étude statistique

Plusieurs essais d'études comparées, dans les mêmes conditions ont eté effectués et on a pu procéder à une étude statistique sur 14 dispositifs, significative pour les physiciens, qui confirme les propriétés de transport électronique au sein de **49** (Figure 38 c). La valeur moyenne de la résistance des nanogaps où l'octanedithiol réticule les nanoparticules d'or est 10^{12} Ω tandis qu'elle est de 10^{8} Ω lorsque c'est l'oligomère **49** qui interconnecte les nanoobjets. L'équipe d'Uppsala avait préalablement fait le même type d'étude comparative entre l'octanedithiol et le 4,4'-dithiobiphényle. L'apport de 2 phénylènes dans la structure diminuait la résistance de 2 à 2,5 ordres de grandeur par rapport à l'octanedithiol. On peut donc conclure que la diminution supplémentaire de la résistance de ces nanogaps par rapport aux mesures sur le 4,4'-dithiobiphényle est attribuable à la sous-structure centrale bithiophène de **49**.

Actuellement, l'équipe d'Uppsala est en train de confirmer ces résultats préliminaires très attractifs. L'insertion des nanoparticules dont nous avons proposé une nouvelle préparation est actuellement évaluée dans des mesures similaires. Les autres oligomères terminés par des unités d'ancrage sont actuellement explorés dans des études analogues.

C. Conclusion

L'élaboration d'outils moléculaires complémentaires pour faciliter l'évaluation des propriétés de transport au sein des fils **nTBT** difonctionnalisés par des fonctions d'ancrage a fait l'objet du développement de ce quatrième chapitre.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la définition et à l'élaboration d'un motif photocommutable que nous avons inséré entre deux unités TBT : pour cela nous avons développé une synthèse efficace et originale du motif intermédiaire diiodé qui permet la photocommutation. Les performances de photocommutateur de ce composé ont été mises en évidence en solution par des études conjointes de spectroscopies RMN^{1}H et d'absorption UV-visible. Ces performances ont été valorisées dans deux domaines très différents, dans le cadre de deux collaborations avec deux équipes de l'IS$_2$M de Mulhouse. A l'échelle micrométrique, les qualités de photocommutation de ce composé très résistant à la fatigue ont été mises à profit en dispersant ce composé photoactif dans une matrice polymère aboutissant ainsi à un matériau photochrome utilisable pour de la lecture optique. A l'échelle moléculaire, ce composé retient l'intérêt pour élaborer des surfaces intelligentes que l'on peut interroger optiquement. Pour cela l'auto-assemblage de ce composé déposé sur HOPG en monocouche a été mis en évidence par STM avec une résolution submoléculaire. L'arrangement supramoléculaire du dépôt de ce composé sur HOPG a été attribué à des interactions de faible énergie parfaitement identifiées. Le deuxième aspect qui consiste à mettre en évidence la commutation de cet oligomère est toujours à l'étude.

Dans la démarche initiale d'outil d'évaluation de propriétés de transport, l'allongement de l'oligomère photo-actif présente a priori de l'intérêt qu'il convient de confronter à ses qualités de photocommutateur : sachant qu'une conjugaison étendue nuit aux propriétés de photocommutation, un travail théorique préalable dans notre cas précis mériterait d'être abordé pour une première évaluation des propriétés d'interrupteur d'un oligomère homologue plus long.

Le deuxième aspect abordé dans ce chapitre est un travail réalisé en collaboration avec des chimistes et des physiciens suédois. Il concerne l'élaboration de nanoparticules d'or que l'on peut assembler dans un gap inter-électrodes parfaitement défini mais de trop grande taille pour être ponté par les fils moléculaires **nTBT** développés. Une nouvelle synthèse très préparative en phase homogène et à température ambiante a été mise au point pour élaborer des nanoparticules d'or stables, sphériques, monodisperses dont le diamètre est compris entre 5 nm et 7 nm. Cette méthode est directe et la caractérisation de ces nanoobjets par différentes méthodes est cohérente. Ce travail est actuellement soumis pour publication. Le dernier volet de cette deuxième partie concerne les premiers travaux préliminaires d'évaluation des propriétés de transport du plus petit

des fils conjugués élaborés au chapitre 3 : les premiers résultats sont très attractifs et mettent en évidence du transport électronique très significatif, dû au système conjugué. Ces résultats doivent être confirmés et étendus à des termes supérieurs de ce fil moléculaire. D'après les dimensions relatives des nanoparticules du gap et des fils moléculaires, il se peut que cette technique ne soit pas adaptée aux systèmes les plus longs. Ce travail se poursuit actuellement à Uppsala.

Chapitre 5 : Optimisation des propriétés de transport : construction d'enchaînements moléculaires à faible écart HOMO-LUMO

A. Intérêt des séquences π-conjuguées à faible écart HOMO-LUMO. 181
B. Oligomères “low band gap” incorporant le motif thiéno[3,4-b]pyrazine. 185
1. Démarche scientifique 185
2. Développement de ces modèles 187
a. Résultats théoriques 187
i. Résultats obtenus pour le modèle 1 187
ii. Résultats obtenus pour le modèle 2 188
iii. Résultats obtenus pour le modèle 3 189
b. Synthèse des cibles 191
3. Etudes des propriétés électroniques des oligomères 68 et 69 195
a. Spectroscopie d’absorption UV-visible et de fluorescence 195
b. Voltampérométrie cyclique 196
4. Introduction du motif méthylènemalonitrile 197
C. Oligomères “low band gap” incorporant le motif benzothiadiazole 198
1. Démarche scientifique 198
2. Développement de la cible 199
a. Résultats théoriques 199
b. Synthèse de la cible 200
3. Etudes des propriétés électroniques de 73 201
a. Spectroscopie d’absorption UV-visible et fluorescence. 201
b. Voltampérométrie cyclique 202
4. Introduction de l’entité méthylènemalonitrile 202
a. Résultats théoriques 202
b. Synthèse 203
D. Conclusion 205

Les chapitres précédents étaient consacrés au développement d'enchaînements π-conjugués dévolus à l'évaluation de propriétés de transport de charges relevant du domaine de l'électronique moléculaire.

Les motifs moléculaires développés s'appuyaient sur une bonne connaissance, au laboratoire, des propriétés de conjugaison de l'unité de répétition bisthiénylène-1,4-dialcoxybenzène, riche en électrons et facilement oxydable. On a démontré que la répétition de cette unité de construction contribuait à augmenter le niveau d'énergie de l'orbitale frontière HOMO ; l'allongement de ces structures au-delà de quatre à cinq unités TBT ne permet plus de diminuer le gap ΔE(H/L), paramètre clé pour améliorer les propriétés intrinsèques de transport au sein des systèmes conjugués.

Avec le développement important que connaît le domaine des cellules photovoltaïques organiques, depuis une dizaine d'années environ, émerge le développement d'enchaînements moléculaires au sein desquels l'écart HOMO-LUMO le plus petit possible pour ces semi-conducteurs organiques est recherché. Deux leviers peuvent être adressés pour réduire cette barrière énergétique à savoir l'augmentation du niveau de l'orbitale HOMO et l'abaissement de l'orbitale LUMO des systèmes moléculaires. Afin de relever ce défi et d'aboutir à une solution efficace, cette modulation des niveaux énergétiques doit se faire conjointement et peut être réalisée en associant des systèmes donneurs et des systèmes accepteurs d'électrons.

Dans ce chapitre, nous allons explorer comment élaborer de nouvelles séquences conjuguées à faible écart HOMO-LUMO en utilisant l'unité TBT, sous-structure riche en électrons, et en l'associant à de nouvelles entités pertinentes, connues pour être accepteurs d'électrons. Afin de développer de manière efficace de nouvelles séquences moléculaires, nous nous appuierons sur les résultats de calculs théoriques prédictifs nous aidant à sélectionner les fragments les plus pertinents qu'il convient d'associer.

Après avoir rappelé l'intérêt et présenté les différentes applications possibles des systèmes à faible écart HOMO-LUMO, nous justifierons les choix de deux types de motifs accepteurs d'électrons retenus – les thiéno[3,4-b]pyrazines, et les benzothiadiazoles – et synthétiserons au mieux des séquences moléculaires en relation avec les résultats issus de la chimie théorique. Alors que l'approche « polymères » est très illustrée dans la littérature, notre contribution s'inscrit dans la perspective d'élaboration d'oligomères de structure parfaitement définie pour élaborer de nouveaux systèmes où la conjugaison électronique est beaucoup plus étendue. La méthodologie

de travail choisie permettra de confronter l'évaluation expérimentale des propriétés électroniques des systèmes moléculaires élaborés aux prédictions théoriques.

A. Intérêt des séquences π-conjuguées à faible écart HOMO-LUMO.

Les applications des matériaux π-conjugués sont multiples : en particulier, ils retiennent l'intérêt pour développer de nombreux dispositifs en électronique organique tels que les diodes électroluminescentes, les transistors à effets de champ, les cellules photovoltaïques y compris les cellules Grätzel, les dispositifs électrochromes, les capteurs, les photoémetteurs,… Pour que ces dispositifs soient très performants et deviennent très compétitifs, il est important de développer de nouveaux matériaux organiques conjugués dont l'écart HOMO-LUMO (gap) est le plus petit possible et n'excède pas 1,5 eV. Par rapport à la grande diversité des structures moléculaires et macromoléculaires existantes, cette nouvelle classe de matériaux recherchés, à faible écart HOMO-LUMO, est qualifiée, par la communauté scientifique impliquée, de matériaux organiques « low band gap ». Le contrôle de l'écart HOMO-LUMO de ces nouveaux systèmes est le paramètre clé de leur conception[214] mais d'autres facteurs tels que la stabilité, la facilité de mise en forme et le transport des charges sont aussi importants pour leur développement.

Par exemple, dans le cas des cellules solaires, l'utilisation de matériaux « low band gap » est justifiée car ils sont susceptibles de collecter des photons dont la longueur d'onde est décalée vers le proche infrarouge et l'infrarouge (Figure 1) : cette gamme de longueurs d'ondes correspond à une part importante du rayonnement solaire et permettra ainsi d'accroître l'impact de ces dispositifs.[215,216]

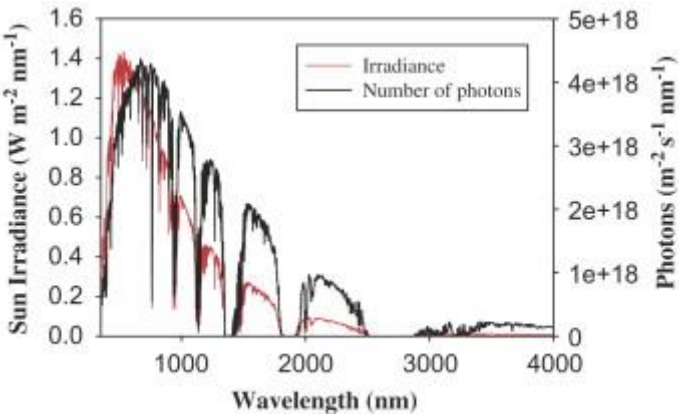


Figure 1 : Spectre solaire à la surface du globe terrestre.[215]

Egalement, dans le domaine de l'électronique organique et plus précisément dans celui des transistors organiques ambipolaires de type n ou de type p, l'utilisation de matériaux à faible gap

permet d'obtenir de très bons candidats caractérisés par des mobilités de trous ou d'électrons particulièrement intéressantes.[217]

Concernant les cellules électrochromes, les matériaux « low band gap » peuvent posséder deux états : un état fondamental coloré, donc opaque, et un état oxydé ou dopé transparent. Ces deux états permettent d'obtenir alors des dispositifs commutables avec la possibilité d'absorber dans l'infrarouge lorsque ces matériaux sont dopés.[218]

Ces matériaux « low band gap » utilisés dans le domaine des diodes électroluminescentes permettent d'élaborer des dispositifs émissifs dans le rouge et l'infrarouge.

L'efficacité et les propriétés de cette classe de matériaux à faible écart HOMO-LUMO sont donc corrélées au contrôle des niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Ce contrôle est possible et envisageable par l'optimisation de la conjugaison et la rigidification des motifs π-conjugués dans des conformations planes. Ceci peut être réalisé d'une part par des liaisons covalentes ou des interactions non covalentes et d'autre part en impliquant des motifs donneurs et accepteurs le long du squelette π-conjugué.[219] Ces motifs, donneur (D) ou accepteur (A), ont des niveaux HOMO et LUMO qui leur sont propres. Si l'on admet que les niveaux électroniques du système AD résultent des niveaux des fragments A et D, l'orbitale HOMO de AD sera celle du motif D et la LUMO sera celle du motif A. L'orbitale HOMO de AD sera haute en énergie et l'orbitale LUMO sera de basse énergie. Ainsi, l'écart HOMO-LUMO sera très petit (Figure 2).

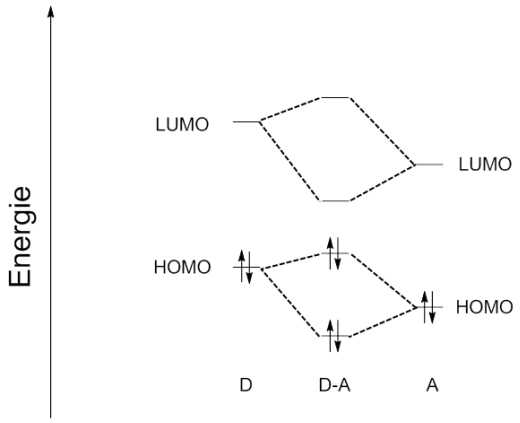


Figure 2 : Niveaux énergétiques d'un enchaînement donneur-accepteur D-A à partir des fragments.

L'association d'un motif A avec un motif D pour élaborer AD est intéressante grâce au large éventail de modèles accessibles. [216,219-222] De nombreux motifs accepteurs et donneurs ont été proposés dans la littérature et ont fait l'objet d'ouvrages et de revues. [216,219-224] Parmi les matériaux organiques reportés dans la littérature pour le développement de matériaux « low band gap », le

poly(3-alkyl)thiophène est encore aujourd'hui le polymère de référence. La comparaison par rapport au gap de ce dernier permet d'évaluer l'apport de motifs donneurs et accepteurs dans l'élaboration d'un nouveau polymère π-conjugué. Dans le tableau suivant (Tableau 1), des exemples de motifs essentiellement accepteurs sont reportés. L'introduction de motifs accepteurs d'électrons dans l'enchaînement conjugué contribue à abaisser considérablement l'écart HOMO-LUMO du système conjugué résultant. Parmi ces entités, les motifs benzothiadiazoles qui semblent contribuer plus modestement retiennent beaucoup l'intérêt.[225-227] Les thiéno[3,4-b]pyrazines, qui permettent d'atteindre un gap beaucoup plus réduit, sont connues depuis les années 1990, et ont été largement étudiées par la suite.[220]

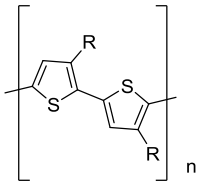
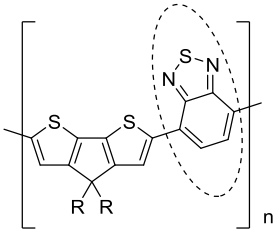
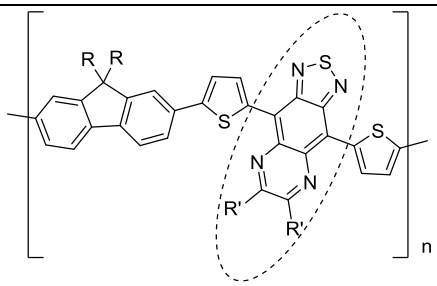
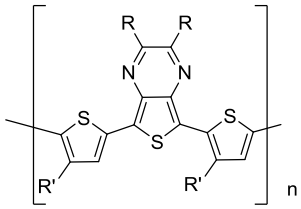
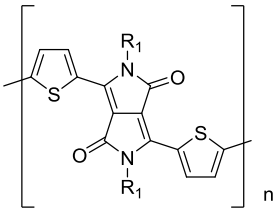
Structure	Ecart HOMO-LUMO (eV)	Nom du motifs
 P3HT, R = hexyl	1,9	polyalkythiophène
 PCPDTB, R = 2-éthylhexyl	1,7	benzothiadiazole
	1,3	1,2,5-thiadiazolo-3,4-quinoxaline
	1,3 (1,2)	thiéno[3,4 b]pyrazine
	1,3	dicétopyrrole

Tableau 1 : Exemples de motifs accepteurs et donneurs

Comme le montre le tableau 1, ces valeurs de gaps sont obtenues pour des polymères dont la synthèse ne permet pas de contrôle sur les masses molaires, sur les indices de polydispersités ou sur les natures des bouts de chaînes. L'élaboration d'oligomères de types DAD ou ADADA, parfaitement définis, permettant ainsi de s'affranchir des problèmes rencontrés lors des synthèses des polymères, représente aujourd'hui un défi synthétique. C'est dans cette perspective que s'inscrit notre contribution pour élaborer de nouveaux systèmes où la conjugaison électronique est beaucoup plus étendue que dans les séries **nTBT** précédemment élaborées et étudiées. Nous

chercherons à combiner des systèmes très donneurs que sont les unités **TBT** avec des motifs accepteurs tels que les thiéno[3,4-b]pyrazines.

B. Oligomères "low band gap" incorporant le motif thiéno[3,4-b]pyrazine.

1. Démarche scientifique

Les thiéno[3,4-b]pyrazines [219,220]et les thiénothiadiazoles[228] sont des motifs pertinents pour aboutir à des systèmes à conjugaison étendue « low band gap ». En effet en 2012, Bäuerle *et al.*[229] ont publié la synthèse et la caractérisation d'oligomères de type ADADA incluant ce type de sous-structures (Figure 3).

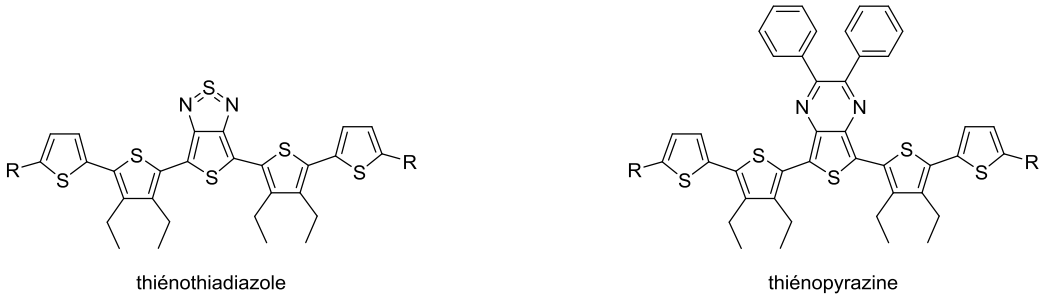


Figure 3 : Oligomères conjugués incluant des motifs thiadiazole et thiéno[3,4-b]pyrazine.[229]

Ces oligomères plutôt courts, n'enchaînant que cinq cycles aromatiques, possèdent des maxima d'absorption supérieurs à 570 nm. Comparativement le **2TBT** (**11**) qui est une structure quasi-plane et conjuguée à 6 cycles aromatiques n'absorbe qu'à 425 nm. Sur de petits enchaînements, ces motifs attracteurs d'électrons contribuent à un déplacement bathochrome très important.

En outre, quand on substitue les cycles thiophéniques terminaux par des groupements R très attracteurs d'électrons comme des entités méthylènemalonitrile, on assiste dans les deux cas à des déplacements des maxima d'absorption vers le rouge de 40 nm environ (Tableau 2). Cette fonctionnalisation contribue à diminuer le gap de manière significative.

	thiénothiadiazole		thiéno[3,4-b]pyrazines
R	λ_{max}	R	λ_{max}
-CHO	669 nm	-CHO	573 nm
-CH=C(CN)$_2$	707 nm	-CH=C(CN)$_2$	620 nm

Tableau 2 : Variations des maxima d'absorption observées après substitution par une entité méthylènemalonitrile.[229]

Avant mon arrivée au laboratoire, la synthèse d'oligomères « low band gap » avait déjà été amorcée dans le but d'obtenir des « petites molécules » pouvant absorber jusque dans le proche IR. Une brique moléculaire possédant un cœur thiéno[3,4-b]pyrazine avait été développée. L'introduction de l'unité méthylènemalonitrile sur la thiéno[3,4-b]pyrazine avait été réalisée avec succès (Figure 4). La fonctionnalisation s'effectue en deux étapes : une réaction de Vilsmeier a permis de diformyler le composé en α des atomes de soufre des thiophènes terminaux puis une condensation de Knoevenagel a été mise en œuvre pour accéder aux fonctions méthylènemalonitrile. Toutefois, les produits obtenus sont peu solubles et difficilement caractérisables.

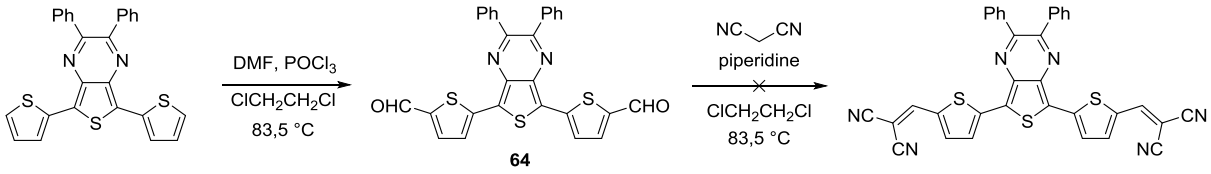


Figure 4 : Schéma de synhèse d'un oligomère tétracyané dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine.

L'accès à des oligomères « low band gap » exploitables nécessite donc l'introduction de chaînes solubilisantes. L'introduction de motifs **TBT**, substitués avec des chaînes 2-éthylhexyloxy, de part et d'autre du cœur thiéno[3,4-b]pyrazine devrait permettre à la fois d'obtenir une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels et également de diminuer le gap HOMO-LUMO par l'apport du caractère donneur du motif **TBT**.

Afin d'optimiser le temps et l'effort de synthèse, nous avons envisagé des calculs de modélisations en variant les substituants sur le cœur thiéno[3,4-b]pyrazine (Figure 5).

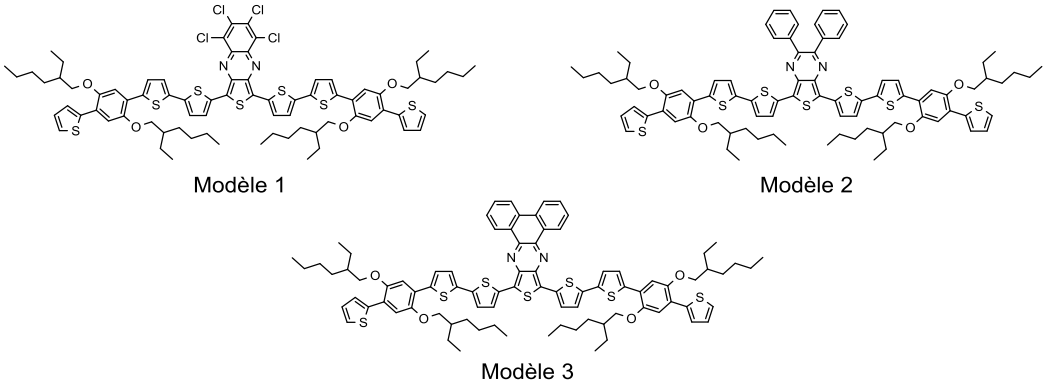


Figure 5 : Présentation des oligomères « low band gap » proposés.

La pertinence des trois modèles a été évaluée par des études prédictives basées sur l'évaluation des niveaux des orbitales HOMO et LUMO par des calculs utilisant la fonctionnelle de densité B3LYP/6-31G. Ce travail s'est fait dans le cadre d'une collaboration avec les Dr. J.-M.

Sotiropoulos et K. Miqueu de l'IPREM de l'Université de Pau. Les résultats présentés ont été obtenus après une optimisation des paramètres géométriques des molécules.

2. Développement de ces modèles

a. Résultats théoriques

i. Résultats obtenus pour le modèle 1

Les calculs théoriques de cette structure ont montré que la molécule était quasiment plane. Les deux entités 1,4-dialcoxyphénylènes et le plan des thiophènes terminaux font un angle de 11° par rapport au phénylène voisin. Les motifs donneurs d'électrons sont rigidifiés dans une conformation quasi-plane par les interactions soufre-oxygène non négligeables dues à la faible contribution orbitalaire (2,7 kcal.mol^{-1}) et à la contribution électrostatique significative : q_S = + 0,49 et q_O = -0,53. Pour l'interaction intramoléculaire S···N, il existe aussi une petite contribution orbitalaire de 0,8 k.cal.mol^{-1} entre les atomes de soufre et d'azote. L'interaction électrostatique est aussi présente, bien que moins importante. Ce résultat corrobore les conclusions de Özen *et al.* sur des systèmes très proches.[230] Ces interactions non covalentes attractives permettent la rigidification du système conjugué dans une conformation favorable à une conjugaison plus étendue du système π. De plus, les calculs théoriques donnent un gap HOMO-LUMO de 1,158 eV faisant de lui un très bon candidat pour les systèmes à faible gap.

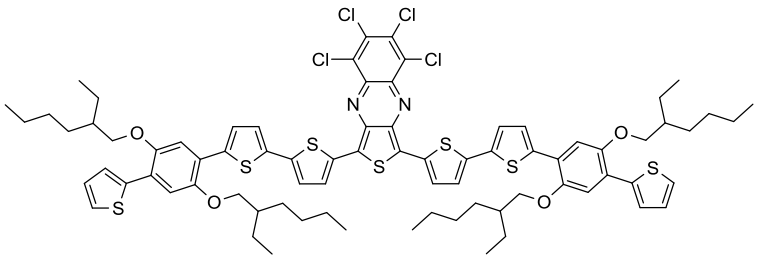
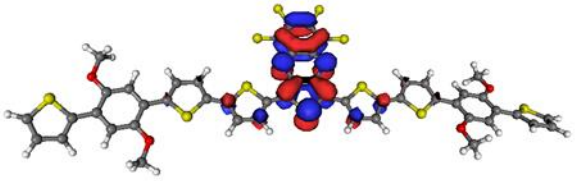
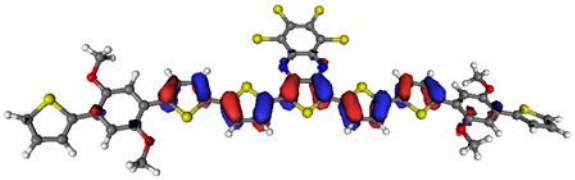


Figure 6 : Structure de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine tétrachlorée (modèle 1).

Les orbitales HOMO et LUMO sont représentées dans la figure suivante. Sur ces représentations, nous pouvons constater que l'orbitale HOMO est délocalisée sur l'ensemble des cinq thiophènes centraux tandis que l'orbitale LUMO est concentrée sur le motif thiéno[3,4-b]pyrazine ce qui permet de justifier l'association des motifs donneurs et accepteurs (Figure 7). De plus, grâce à ces dernières, nous pouvons écarter la mise en garde de J. Roncali qui a constaté dans un enchaînement ADADA, un déficit d'électrons sur les motifs D et une concentration sur les motifs A, ce qui provoque alors la dégradation de la conduction le long du système conjugué.[214]



LUMO



HOMO

Figure 7 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine tétrachlorée.

ii. Résultats obtenus pour le modèle 2

Les calculs théoriques de cette molécule ont montré qu'elle était plane au niveau du cœur central. En revanche, les deux phényles substituant le cycle azoté ne sont pas dans le même plan, à cause d'interactions de type van der Waals. Ces résultats montrent aussi un angle de torsion de 40° entre le cœur étendu aux cinq noyaux thiophéniques centraux et les extrémités phénylènes-thiénylènes. Le gap HOMO-LUMO est de 1,8 eV. Même si cette valeur semble un peu élevée, son utilisation en tant qu'oligomère « low band gap » est envisageable.

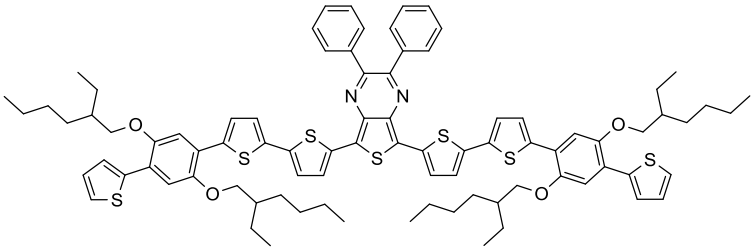


Figure 8 : Structure de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine disubstituée (modèle 2).

De plus, d'après les orbitales HOMO et LUMO représentées dans la figure suivante, nous pouvons constater que l'orbitale HOMO est également délocalisée sur l'ensemble des cinq thiophènes centraux tandis que l'orbitale LUMO est concentrée sur le motif thiéno[3,4-b]pyrazine (Figure 9).

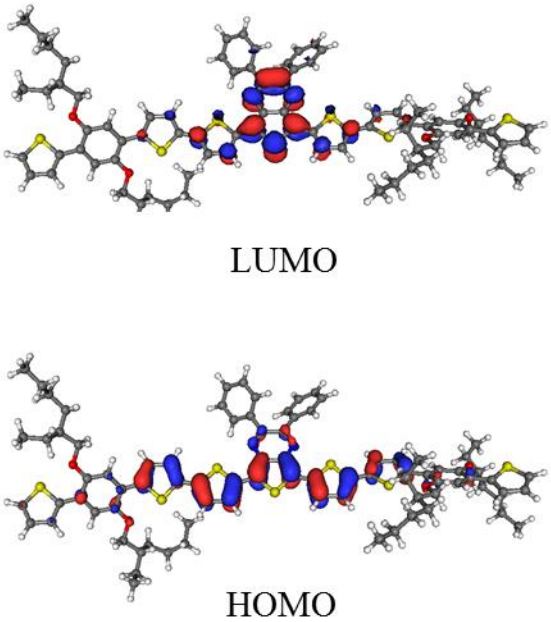


Figure 9 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine disubstituée (Ph).

iii. Résultats obtenus pour le modèle 3

Les calculs théoriques ont montré que ce modèle est plan sur l'ensemble du cœur de la molécule à cause de la liaison C-C entre les deux phénylènes substituant le cycle azoté qui la rigidifie. Les calculs théoriques évaluent le gap HOMO-LUMO à 1,6 eV et cette valeur permet de le considérer comme un bon candidat pour les systèmes à faible écart HOMO-LUMO.

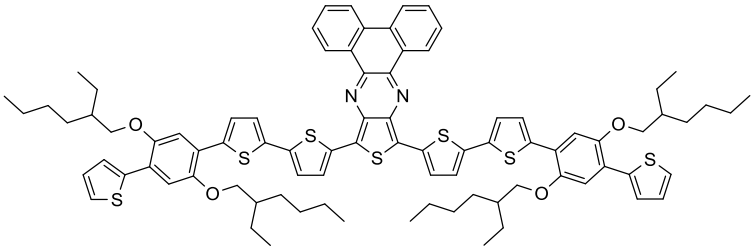
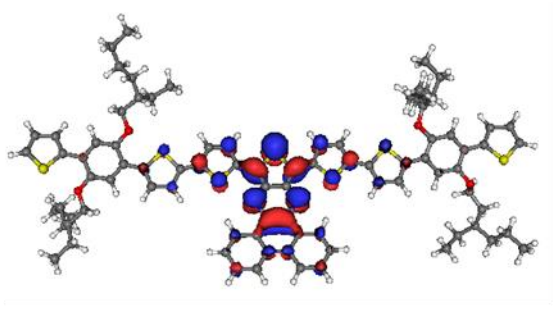
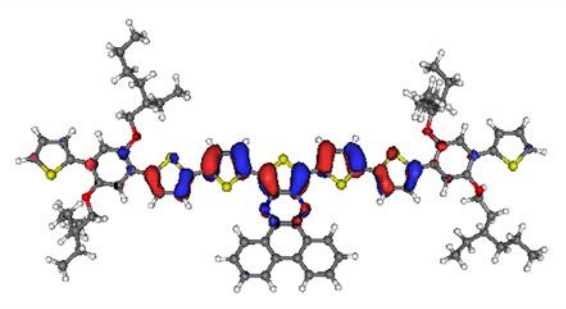


Figure 10 : Structure de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine disubstituée (modèle 3).

En outre, comme dans les cas précédents, nous pouvons constater, d'après les orbitales HOMO et LUMO représentées dans la figure suivante, que l'orbitale HOMO est délocalisée sur l'ensemble des cinq thiophènes centraux tandis que l'orbitale LUMO reste concentrée sur le motif thiéno[3,4-b]pyrazine (Figure 11).



LUMO



HOMO

Figure 11 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'oligomère dérivé de la thiéno[3,4-b]pyrazine disubstituée (phénanthrène)

D'après les informations obtenues sur les trois modèles que nous venons de présenter, nous avons constaté que l'orbitale HOMO n'est délocalisée que sur les cinq thiophènes centraux. Il nous est apparu intéressant alors de déterminer si les thiophènes et phénylènes terminaux pouvaient avoir une incidence sur les niveaux d'énergies des orbitales frontières. Un autre calcul théorique a donc été réalisé sur le motif sans les phénylènes et thiophènes terminaux : la structure est représentée sur la figure ci-dessous (Figure 12).

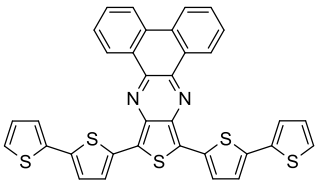


Figure 12 : Sous-structure centrale du modèle 3.

D'après les résultats obtenus, cette entité est plane et l'angle dièdre entre les thiophènes est inférieur à 0,05°. Le gap HOMO-LUMO calculé est de 1,75 eV. La répartition des densités électroniques sur les orbitales HOMO et LUMO est semblable à celles enregistrées sur le modèle 3 (Figure 13). Cette étude montre que les orbitales HOMO et LUMO du modèle 3 sont déstabilisées par rapport à celles de la sous-structure centrale. L'orbitale HOMO est déstabilisée

de 0,3 eV tandis que le niveau de la LUMO ne varie que de 0,1 eV. Malgré l'angle de torsion, les motifs phényl-thiophène terminaux exercent leur effet inductif donneur justifiant ces variations des niveaux d'énergie.

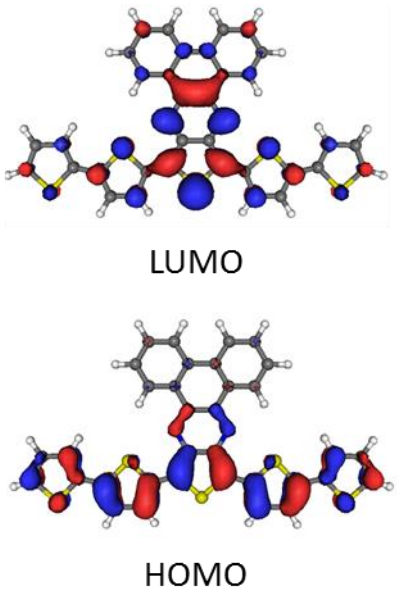


Figure 13 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la sous-structure centrale.

A partir des résultats encourageants de ces études théoriques, nous avons envisagé la préparation des trois modèles ci-dessus.

b. Synthèse des cibles

Comme nous l'avions conclu au paragraphe B.1, notre objectif est d'apporter de la solubilité à l'unité thiéno[3,4-b]pyrazine en la substituant par deux unités **TBT**. Ces unités peuvent être introduites par un couplage de Stille en utilisant deux équivalents de **TBT** monostannylé et un équivalent de dérivé thiéno[3,4-b]pyrazine dihalogénée.

Nous avons utilisé la brique moléculaire **65** dont la synthèse avait été développée avant le début de cette thèse. Nous en présentons succinctement dans la figure ci-dessous le schéma de synthèse (Figure 14).

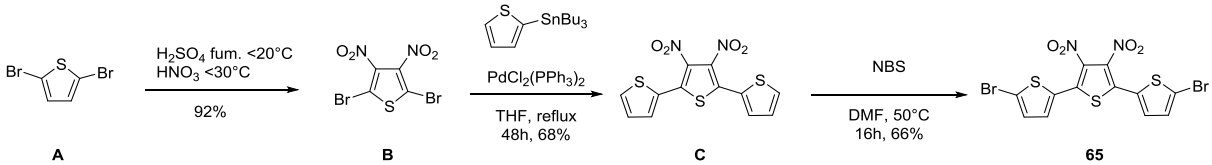


Figure 14 : Synthèse du précurseur 65.

La première étape est une réaction de nitration en présence d'acide sulfurique fumant et d'acide nitrique concentré, réalisée en contrôlant la température. Elle permet la préparation du 2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophène **B** avec un rendement de 92%.[231] Lors de la deuxième étape, un double couplage de Stille pallado-catalysé est effectué en présence de deux équivalents de 2-tributylstannylthiophène, au reflux du THF. Le produit de réaction **C** est obtenu après 48 heures de réaction et une recristallisation dans l'éthanol à chaud est réalisée avec un rendement de 68%. La dernière étape consiste en la dibromation de **C** dans le DMF par deux équivalents de N-bromosuccinimide.[232] Le composé dibromé **65** est alors obtenu avec un rendement de 66%, après 16 heures de réaction et une simple filtration sur Büchner du solide orange obtenu.

A partir de cette brique moléculaire, deux chemins de synthèse sont possibles pour élaborer nos modèles : l'introduction du substituant Z sur le motif de la thiéno[3,4-b]pyrazine est suivie par celle du groupement **TBT** ou inversement.

La première voie de synthèse avait déjà été explorée avant mon arrivée au laboratoire. Le schéma réactionnel est résumé dans la figure ci-dessous (Figure 15). La première étape nécessitait de réduire chimiosélectivement les groupements nitro en amines, sans toucher les atomes de brome. Cette réaction a été possible en présence de limaille de fer dans l'acide acétique.[232] Cette réaction était rapide (30 minutes) mais la faible stabilité de la diamine n'a pas permis de purifier et de caractériser cet intermédiaire. L'étape de condensation de la 1,2-dicétone apportant les différents substituants a lieu dans l'acide acétique à 60°C et s'est faite « in situ ». Le composé dibromé est isolé par précipitation puis engagé dans un double couplage de Stille avec 2 équivalents de **TBT** monostannylé (**7**), en présence de $Pd(PPh_3)_4$ et de CuI à 65°C pendant 24 heures dans un mélange THF/DMF.

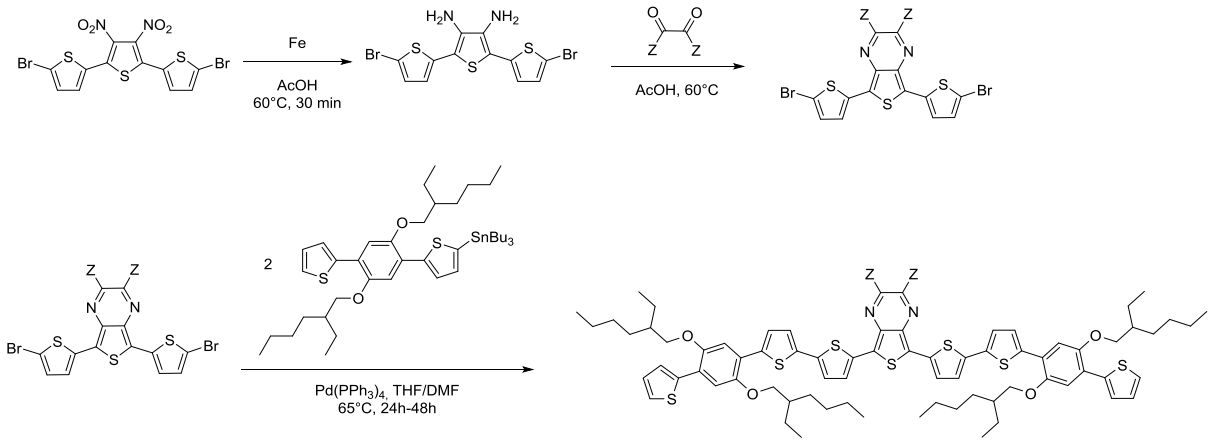


Figure 15 : Première voie de synthèse des modèles 1 à 3.

Par cette voie, seul le modèle 2 a été obtenu avec un rendement de 50%. Pour le modèle 1 qui porte le motif thiéno[3,4-b]pyrazine tétrachlorée, l'étape de condensation avec la dicétone n'a pas donné le produit voulu. Pour le modèle 3, la réaction de Stille ne permet pas d'accéder à la cible: on obtient des produits de dégradations très insolubles. Ce schéma de synthèse ne permettant pas d'obtenir les différents modèles souhaités, nous avons alors étudié une deuxième voie de préparation dont le schéma est représenté dans la figure suivante (Figure 16).

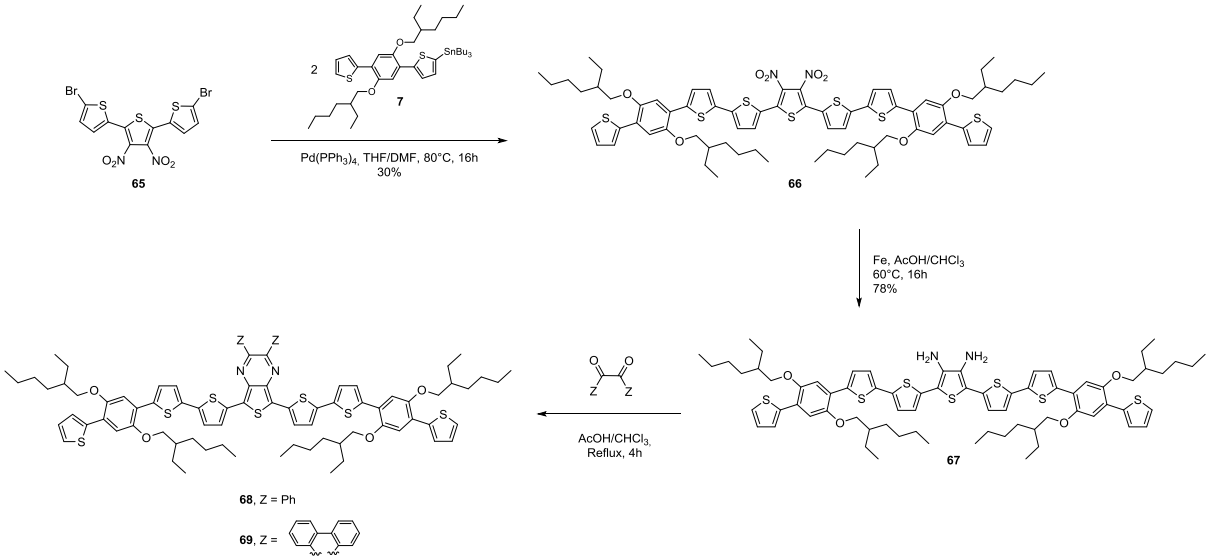


Figure 16 : Deuxième voie de synthèse des modèles 1 à 3.

La première étape consiste en un double couplage de Stille entre un équivalent de **65** et deux équivalents de **TBT** monostannylé (**7**) dans les conditions classiques déjà mises en œuvre dans les précédents chapitres. **66** a été obtenu après une purification par flash chromatographie avec un rendement de 30%. Lors de la deuxième étape, nous avons effectué la réduction des groupements nitro par de la limaille de fer dans l'acide acétique en utilisant le même protocole (*vide supra*). Néanmoins, afin d'obtenir un milieu plus homogène, nous avons rajouté du chloroforme pour améliorer la solubilité du milieu. La diamine n'étant pas très stable, nous avons seulement effectué, après évaporation des solvants, une filtration afin d'éliminer l'excédent de fer. Après concentration, sous pression réduite, l'oligomère substitué a été obtenu avec un rendement de 78% et utilisé directement dans l'étape suivante sans autre purification. L'étape de condensation avec les 1,2-dicétones portant les différents substituants a été réalisée en présence d'acide acétique et de chloroforme, au reflux, pendant quatre heures. Ce chemin réactionnel a été mis en œuvre pour obtenir les trois modèles attendus. Seuls les modèles 2 (**68**) et 3 (**69**), portant respectivement les substituants phényles et le phénanthrène, ont été obtenus avec des rendements de 52% et de 28% (Tableau 3).

La synthèse avec la thiéno[3,4-b]pyrazine tétrachlorée n'a pas été efficace malgré différents essais. Il semblerait que le produit ne se forme pas lors de l'étape de condensation ; nous n'obtenons que des produits de dégradations. Parallèlement, sur des substrats plus petits, la condensation entre la dicétone tétrachlorée et le 1,2-diamino-4,5-diméthylbenzène conduit aux mêmes conclusions.

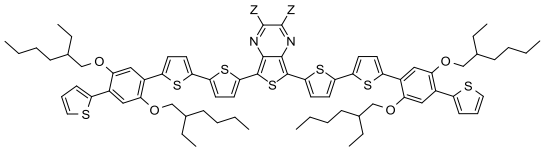
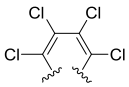
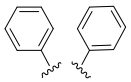
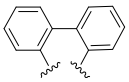
			
Z			
Numéro	-	**68**	**69**
Rendement	-	52%	28%

Tableau 3 : Elaboration d'oligomères linéaires possédant la séquence DAD.

Le produit **69** est un produit original qui n'a jamais été référencé dans la littérature. L'analyse détaillée du spectre RMN du proton dans le benzène deutéré nous a permis d'interpréter tous les signaux (Figure 17). La présence de l'unité phénanthrène est particulièrement marquée par le doublet de doublets très déblindé à 9.03 ppm, à cause de l'effet mésomère électroattracteur de la liaison C=N : ce signal correspond au proton H_{10} ; le proton H_{13} correspondant au doublet à 7.84 ppm, est aussi influencé par l'effet de la liaison C=N, mais dans une moindre mesure que le proton H_{10} car il se trouve décalé d'une liaison. Le déplacement chimique des deux autres protons du phénanthrène H_{11} et H_{12} a dû être déterminé avec l'aide d'un spectre de RMN 2D COSY. Nous remarquons que ces deux protons ont un déplacement chimique proche (7.28, 7.36 ppm) et apparaissent sous forme de pseudo triplet plutôt que de doublet dédoublé car les deux constantes de couplage *ortho* sont très proches. Les trois protons $H_{1\text{-}3}$ des deux unités thiophènes placées aux extrémités du système π ainsi que les deux protons $H_{4\text{-}5}$ de l'unité phénylène, ont un déplacement chimique proche de la molécule de TBT de référence, facilitant l'assignation de ces protons. En revanche, les déplacements chimiques des autres protons thiophéniques ($H_{6\text{-}9}$) sont relativement espacés à cause de l'influence d'une part du groupement donneur 1,4-dialcoxy-phénylène et d'autre part de l'unité acceptrice d'électrons thiéno[3,4-b]pyrazine : l'assignation de ces signaux a nécessité l'étude du spectre RMN 2D COSY.

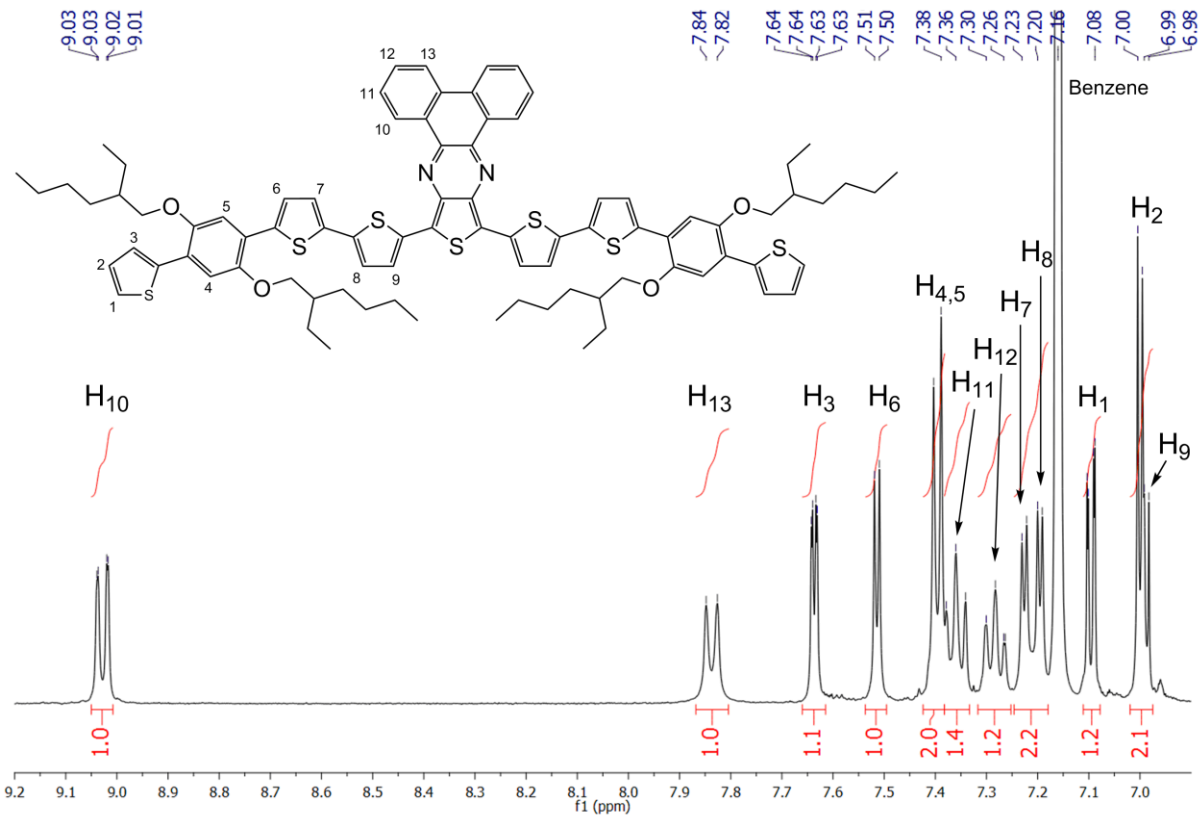


Figure 17 : Spectre RMN ^{1}H du composé 69 dans le benzène-d^{6}, zone des protons aromatiques.

3. Etudes des propriétés électroniques des oligomères 68 et 69

a. Spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence

Les oligomères **68** et **69** ont été examinés en solution dans le chloroforme. Ces composés, irradiés à leur maximum d'absorption, ne présentent pas de propriétés de fluorescence : sans doute la forte proportion d'atomes de soufre, au nombre de 7, contribue à l'extinction des propriétés d'émission. Nous reportons dans le tableau ci-dessous (Tableau 4) les données expérimentales obtenues et les valeurs théoriques calculées par la méthode de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TDDFT).

	Valeurs Expérimentales λ_{max} (nm)	Valeurs Calculées λ_{max} (nm)
composé	Absorption	Absorption
68	648	797
69	739	914

Tableau 4 : Propriétés d'absorption des composés 68 et 69.

En comparant les valeurs, on s'aperçoit que la TDDFT telle qu'elle a été paramétrée surévalue les valeurs des maxima d'absorption de 150 nm pour **68** et de 175 nm pour **69**. De récents travaux de Salzner discutent de la validité de cet outil de calcul dans le cas d'oligomères où la conjugaison π est étendue et permettent de l'adapter à des systèmes comme les nôtres. Un nouveau calcul doit être envisagé en modifiant l'outil de calcul de manière adaptée.[233]

b. Voltampérométrie cyclique

Des mesures de voltampérométrie cyclique ont aussi été réalisées afin de déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO (voir chapitre 2). Le même dispositif de mesures que dans les chapitres 2 et 3 a été utilisé. Les mesures ont été réalisées dans une solution (0,1 M) de $TBAPF_6$ dans le dichlorométhane en utilisant une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les données électrochimiques nous ont permis d'accéder aux niveaux HOMO et LUMO grâce aux formules semi-empiriques présentées dans les chapitres 2 et 3 : les valeurs sont reportées dans le tableau suivant ainsi que les valeurs des niveaux HOMO et LUMO calculées par la méthode de la fonctionnelle de densité (Tableau 5).

Composé	Niveaux d'énergie (eV)		$\Delta E(H/L)_{electroch.}$ (eV)	$\Delta E(H/L)_{opt}$ (eV)
	HOMO	LUMO		
68	- 4,49	- 2,67	1,82	1,9
(calculé)	(- 4,46)	(- 2,61)	(1,84)	
69	- 4,54	- 2,99	1,55	1,7
(calculé)	(- 4,37)	(- 2,77)	(1,6)	

Tableau 5 : Propriétés électroniques des composés 68 et 69.

Les valeurs expérimentales trouvées sont en accord avec les résultats des calculs théoriques. On peut néanmoins noter une variation plus importante pour le composé **69** : la lecture de potentiels se faisant graphiquement, l'évaluation des niveaux se fait donc avec une certaine marge d'erreur. La méthode DFT apparaît comme une excellente solution pour prédire les propriétés électroniques de ces composés. Possédant maintenant des oligomères relativement solubles, il nous est apparu envisageable d'introduire les fonctions méthylènemalonitriles aux extrémités des oligomères. L'accès à ces terminaisons nécessite la présence de fonctions aldéhydes aux extrémités, introduites via une réaction de Vilsmeier.

4. Introduction du motif méthylènemalonitrile

La réaction de Vilsmeier a été tentée sur l'oligomère **69** car ce dernier présentait les propriétés les plus intéressantes associées à son gap ΔE(H/L), le plus petit.

Pour l'introduction de la fonction aldéhyde de manière symétrique en α du soufre du thiophène, nous avons préparé le réactif de Vilsmeier, obtenu par l'introduction d'un fort excès de $POCl_3$ (5eq) dans du DMF à température ambiante. Celui-ci est alors ajouté goutte à goutte à une solution de **69** dans du dichloroéthane et le milieu est laissé sous agitation pendant 16h à température ambiante. Le produit voulu n'a pas été obtenu avec ce protocole. Toutefois, une optimisation de la réaction a été mise en œuvre : la préparation du réactif de Vilsmeier été effectuée à 0°C puis le milieu est laissé sous agitation pendant 2 heures ; après introduction de ce réactif, le milieu réactionnel est chauffé à 60°C pendant les 16 heures de réaction. Un produit ne possédant qu'une fonction aldéhyde a pu être isolé. L'analyse des autres produits du milieu montre que l'on obtient des produits de dégradations issus du motif thiéno[3,4-b]pyrazine.

Face à ces difficultés, nous avons abandonné la brique de construction thiéno[3,4-b]pyrazine. Nous nous sommes alors intéressés au motif benzothiadiazole qui est aussi un motif pertinent pour élaborer des oligomères « low band gap ». Notre objectif a donc été de remplacer le cœur thiéno[3,4-b]pyrazine de notre système DAD par un cœur benzothiadiazole, assez facile à synthétiser (Figure 18).

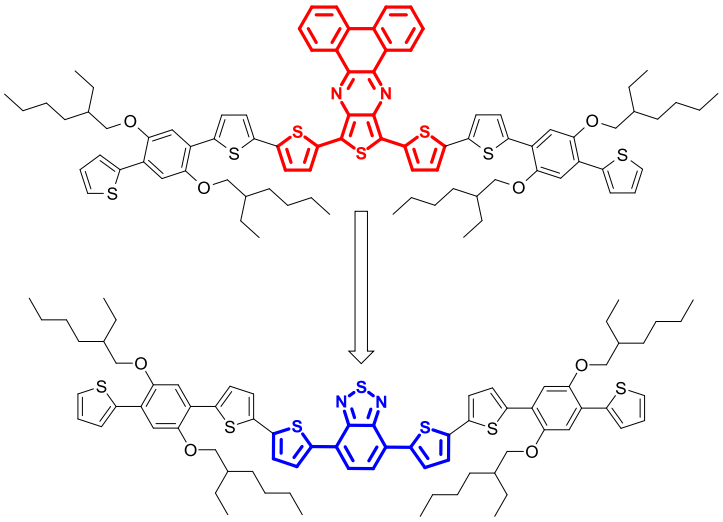


Figure 18 : Changement du cœur accepteur d'électrons pour élaborer des oligomères « low band gap ».

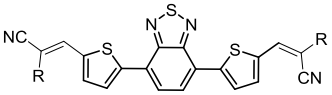
Comme cela était le cas pour la thiéno[3,4-b]pyrazine disubstituée par du thiophène, les calculs théoriques ont montré que le disubstitution du benzothiadiazole maintenait une géométrie plane

de la sous-structure accepteur d'électrons. Les gaps électrochimiques calculés sont de 2,02 eV pour le cœur thiéno[3,4-b]pyrazine et de 2,7 eV pour le cœur benzothiadiazole. Effectivement, le gap de ce nouveau cœur est plus élevé mais l'introduction des unités **TBT** contribuera à le diminuer afin d'envisager une application de ces futures cibles comme oligomères à faible écart HOMO-LUMO.

C. Oligomères "low band gap" incorporant le motif benzothiadiazole

1. Démarche scientifique

Les benzothiadiazoles ont aussi été des unités largement étudiées pour l'élaboration d'enchaînements « low band gap ». Comme pour le cœur thiéno[3,4-b]pyrazine, des études ont montré des déplacements vers de plus grandes longueurs d'onde d'absorption après l'introduction de différents substituants attracteurs d'électrons (Tableau 6).[225-227]



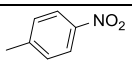
R	λ_{max}
-H	448 nm
-COOH	455 nm
	477 nm
	478 nm
	650 nm

Tableau 6 : Longueurs d'ondes des maximas d'absorption des dérivés vinyliquesdu benzothiadiazole.[225-227]

Des calculs théoriques réalisés sur ce cœur benzothiadiazole substitué par deux thiophènes et portant aux extrémités une fonction méthylènemalonitrile montrent une diminution du gap de 2,7 à 2,3 eV. L'ensemble de ces résultats nous a confortés dans le développement de ce modèle.

2. Développement de la cible

a. Résultats théoriques

Les calculs théoriques ont montré que cette cible était quasiment plane entre les deux entités 1,4-dialcoxyphénylènes ; le plan des thiophènes terminaux fait un angle de 20° par rapport au phénylène voisin. Les motifs donneurs d'électrons **TBT** sont rigidifiés dans une configuration quasi-plane par les interactions non covalentes soufre-oxygène. Le gap HOMO-LUMO calculé est évalué à 1,96 eV.

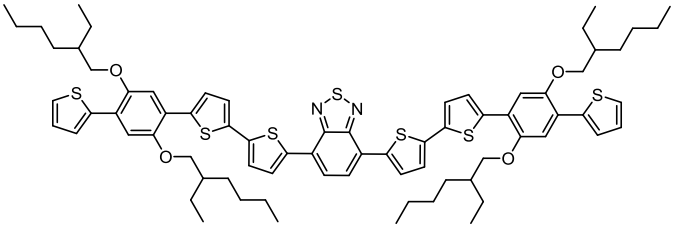
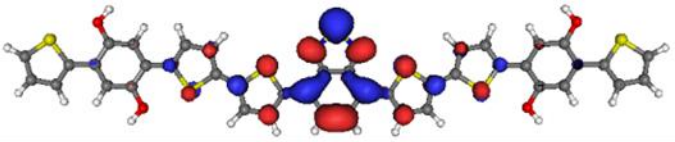


Figure 19 : Structure de l'oligomère dérivé du benzothiadiazole.

Sur les représentations des orbitales HOMO et LUMO (Figure 20), l'orbitale HOMO est délocalisée sur l'ensemble des cinq thiophènes centraux tandis que l'orbitale LUMO est concentrée sur le motif benzothiadiazole, ce qui permet de justifier l'association des motifs donneurs et accepteurs. Cette description est similaire à la répartition électronique observée pour les oligomères bâtis sur un cœur thiéno[3,4-b]pyrazine.



LUMO

HOMO

Figure 20 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'oligomère dérivé du benzothiadiazole.

b. Synthèse de la cible

La synthèse du cœur benzothiadiazole étant bien décrite dans la littérature, il nous a été facile d'élaborer le schéma réactionnel suivant pour aboutir au composé souhaité (Figure 21).

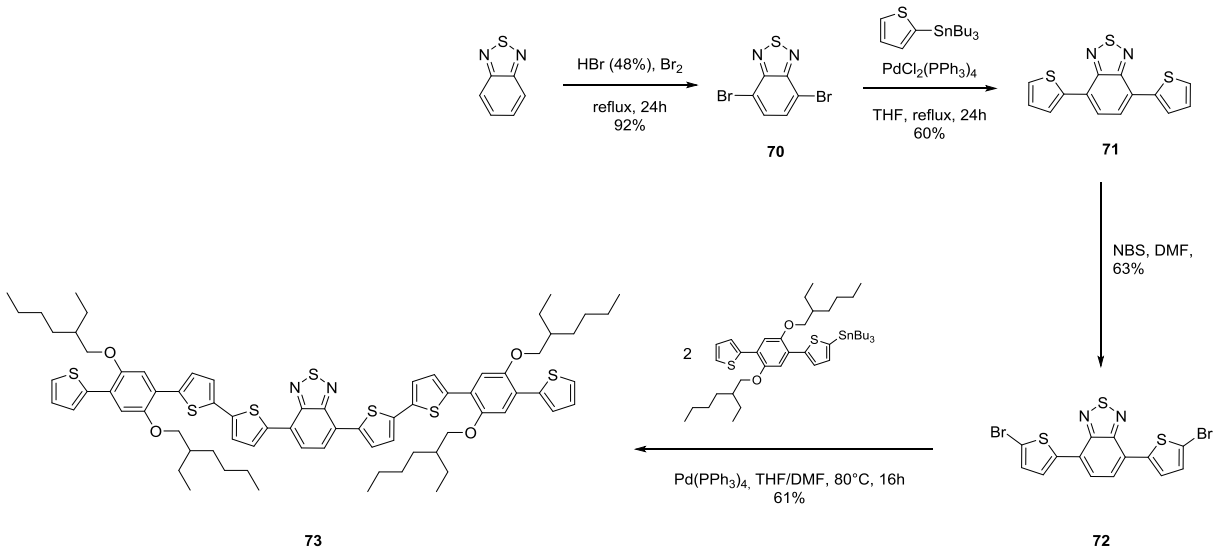


Figure 21 : Préparation de l'oligomère 73 à conjugaison étendue dérivé du benzothiadiazole.

La première étape est une étape de dibromation rendue possible par l'ajout goutte à goutte de brome dans une solution de benzothiadiazole dans HBr aqueux (48%).[234,235] Le milieu est alors porté au reflux pendant 24 heures. Après les étapes de traitements permettant d'éliminer l'excès de brome, le produit **70** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 92% et n'a pas nécessité d'étape de purification. Dans la deuxième étape, nous réalisons un double couplage de Stille pallado-catalysé effectué au reflux du THF pendant 24 heures en présence d'un équivalent de **70** et de deux équivalents de 2-tributylstannylthiophène. Le produit **71** a été obtenu avec un rendement de 60% sous la forme d'un solide orange après une étape de purification par flash chromatographie. La dibromation de **71** a été possible en présence de N-bromosuccinimide et de DMF.[236] **72** est obtenu après 3 heures de réaction avec un rendement de 63% après une étape de recristallisation dans le DMF. Il existe dans la littérature un grand nombre de possibilités pour dibromer le motif **71**[237-240] mais les meilleurs rendements ont été obtenus avec les conditions décrites précédemment. La dernière étape est le couplage classique croisé de Stille entre un équivalent du composé dibromé **72** et deux équivalents du composé monostannylé **7**. **73** a été obtenu après une étape de purification par flash chromatographie sous la forme d'un solide violet avec un rendement de 61%.

Comme le composé « low-band gap » **68**, le composé **73** est un produit original qui n'a jamais été référencé dans la littérature. L'analyse détaillée du spectre RMN du proton dans le benzène deutéré nous a permis d'assigner tous les protons aromatiques (Figure 22). La présence de l'unité benzothiadiazole est marquée par le singulet à 7.42 ppm, caractéristique du proton H_{10}. Les trois protons $H_{1\text{-}3}$ des deux unités thiophènes, placés aux extrémités du système π, ainsi que les deux protons $H_{4\text{-}5}$ de l'unité phénylène, ont un déplacement chimique proche de ceux de la molécule de TBT de référence, facilitant ainsi l'assignation de ces protons. En revanche, les deux protons du thiophène proches du benzothiadiazole ($H_{8,9}$) subissent un très fort effet électroattracteur. Les déplacements chimiques sont donc très déblindés et valent 8.01 ppm pour le proton H_9 et 7.51 ppm pour le proton H_8.

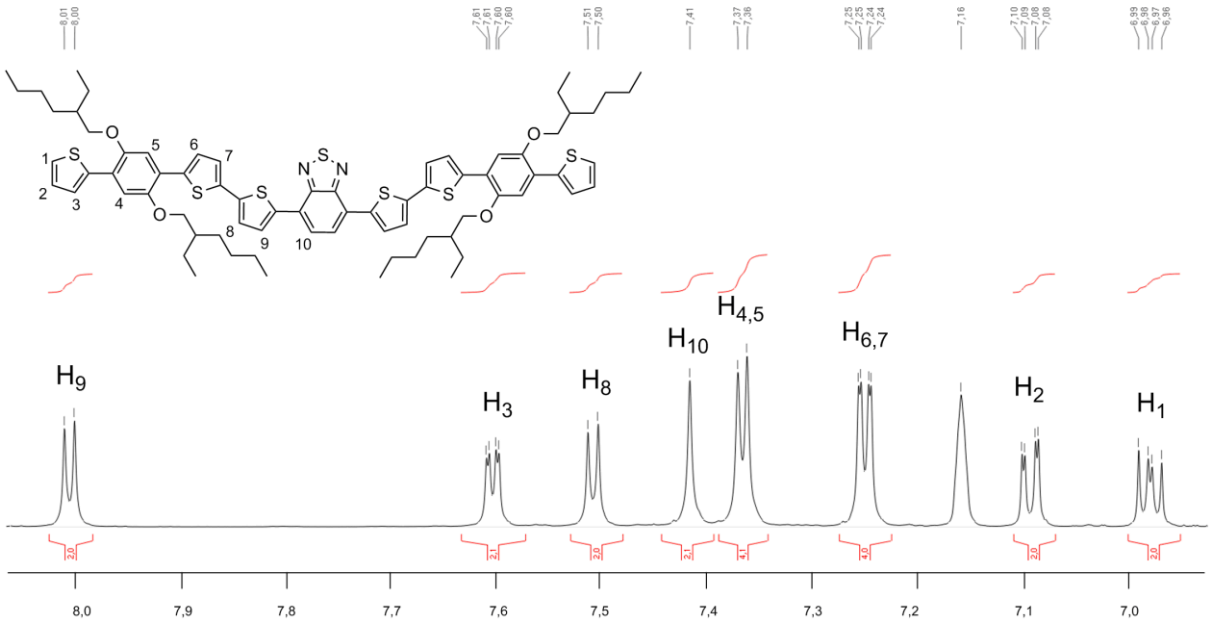


Figure 22 : Spectre RMN ^{1}H du composé 73 dans le benzène-d^6, zone des protons aromatiques.

3. Etudes des propriétés électroniques de 73

a. Spectroscopie d'absorption UV-visible et fluorescence.

La molécule **73** a été examinée en solution dans le chloroforme. Irradiée à 541 nm, cette molécule ne présente pas de propriétés de fluorescence : le nombre élevé d'atomes de soufre, considérés comme des atomes lourds dans la structure moléculaire, peuvent contribuer à la perte des propriétés d'émission. Le calcul de TDDFT est en cours au moment de la rédaction de ce mémoire.

b. Voltampérométrie cyclique

Des mesures de voltampérométrie cyclique ont aussi été réalisées afin de déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Les conditions opératoires sont identiques à celles présentées dans le paragraphe B.3. Les valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau suivant ainsi que les valeurs des niveaux HOMO et LUMO calculées par la méthode de la fonctionnelle de densité (Tableau 7).

Composé	Niveaux d'énergie (ev)		$\Delta E(H/L)_{elec}$	$\Delta E(H/L)_{opti}$
	HOMO	LUMO		
73	- 4,74	- 2,78	1,96	2,3
(calculé)	(- 4,63)	(- 2,67)	(1,96)	

Tableau 7 : Propriétés électroniques du composé 73.

Comme pour les oligomères possédant un cœur thiéno[3,4-b]pyrazine, les valeurs expérimentales trouvées sont en accord avec les résultats théoriques, confirmant la pertinence de l'utilisation de la méthode de DFT pour prédire les propriétés électroniques de ces composés.

73 étant soluble, nous avons cherché à introduire les fonctions méthylènemalonitriles aux extrémités de cette molécule.

4. Introduction de l'entité méthylènemalonitrile

a. Résultats théoriques

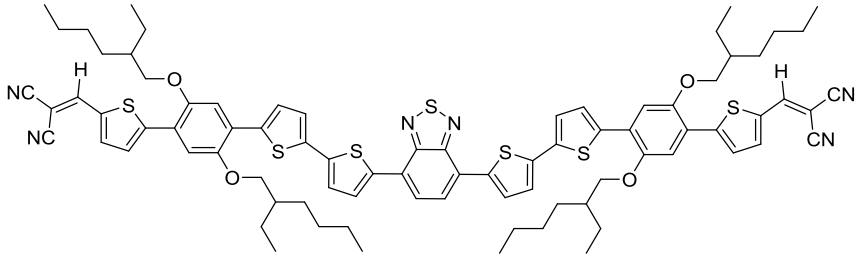


Figure 23 : Disubstitution de l'oligomère 73 par les entités méthylènemalonitriles.

Les calculs théoriques sur ce modèle ont montré que la molécule était très plane sur la totalité de l'oligomère. Grâce à l'introduction des fonctions méthylènemalonitriles, le plan des thiophènes terminaux ne fait plus qu'un angle de 3° par rapport au phénylène voisin. Cependant, les calculs théoriques donnent un gap HOMO-LUMO de 1,96 eV. Il n'y a donc pas de variation du gap par

rapport au composé non substitué **73**. Les orbitales HOMO et LUMO sont représentées ci-dessous (Figure 24) et les niveaux des deux orbitales frontières sont abaissés de 0,41 eV par rapport à ceux de **73** ; ceci est cohérent avec les effets électroniques inductifs (-I et -M) des substituants méthylènemalonitriles. Les deux niveaux étant abaissés, l'introduction des substituants n'apporte pas de gain en termes de gap électronique.

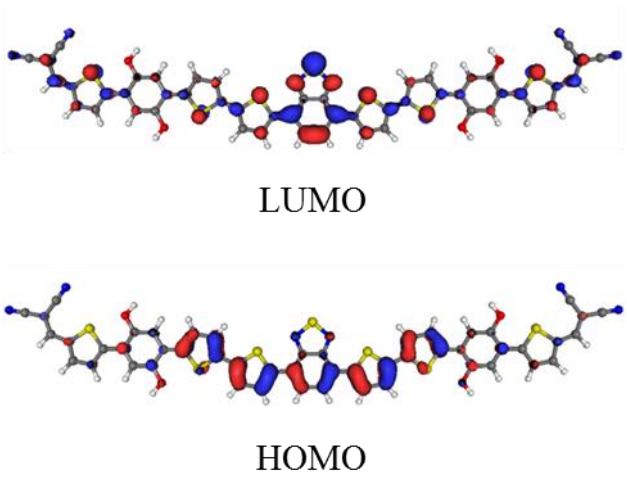


Figure 24 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'oligomère dérivé du benzothiadiazole disubstitué par les fonctions méthylènemalonitriles.

b. Synthèse

Comme nous l'avons déjà expliqué, l'introduction de ces terminaisons méthylènemalonitriles nécessite la présence de fonctions aldéhydes aux extrémités de l'oligomère.

Nous avons donc réutilisé le protocole déjà élaboré lors de l'obtention des fonctions aldéhydes sur le composé avec le cœur thiéno[3,4-b]pyrazine. Nous avons introduit un excès de $POCl_3$ (5 éq) à basse température (0°C) puis laissé ce milieu sous agitation pendant 2 heures. Nous avons alors ajouté ce réactif goutte à goutte à une solution de **73** dans le dichloroéthane ; la réaction est laissée sous agitation pendant 16 heures à 60°C. Après les étapes de traitements et une purification par flash chromatographie, nous avons pu isoler avec succès le produit diformylé **74**. Celui-ci a été obtenu sous la forme d'un solide violet foncé avec un rendement de 57%.

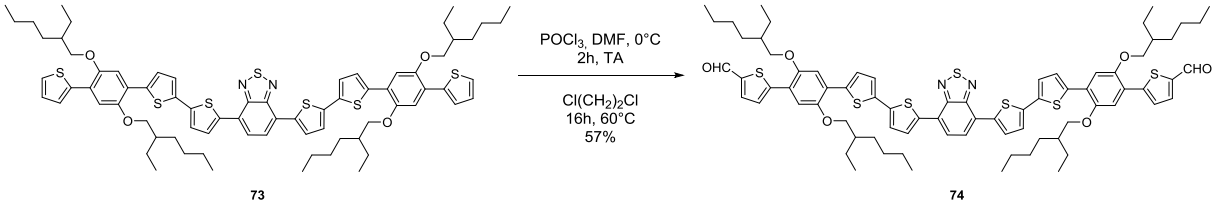


Figure 25 : Synthèse du composé diformylé 74.

Un seul essai de condensation avec le méthylènemalonitrile a pu être réalisé au moment de la rédaction de ce mémoire. Lors de cet essai, nous avons fait réagir à reflux pendant 3 heures le produit solubilisé dans le dichloroéthane avec un fort excès de méthylènemalonitrile (50 eq.) et de pipéridine.[229] A l'issue de la réaction, nous avons introduit du cyclohexane et le produit solide obtenu a été récupéré après centrifugation.

Ce composé est très peu soluble dans les solvants usuels. Il n'a donc pas subi d'étape de traitement ou de purification supplémentaire et il n'a pas été possible de le caractériser en spectroscopie RMN. Néanmoins, plusieurs résultats confirment l'obtention de ce composé cible : un pic caractéristique en spectroscopie de masse (MALDI) apparaît à 1444,5 correspondant [M^+], la valeur calculée étant 1444,5. Le spectre infra-rouge de l'échantillon montre une bande d'absorption caractéristique d'une liaison –C≡N à 2195 cm^{-1}(Figure 26). Le spectre d'absorption de ce composé en solution très diluée dans le chloroforme montre une bande d'absorption à 545 nm : le faible déplacement bathochrome de 3 nm enregistré en introduisant les deux substituants méthylènemalonitrile corrobore le résultat théorique d'absence de diminution du gap ΔE(H/L).

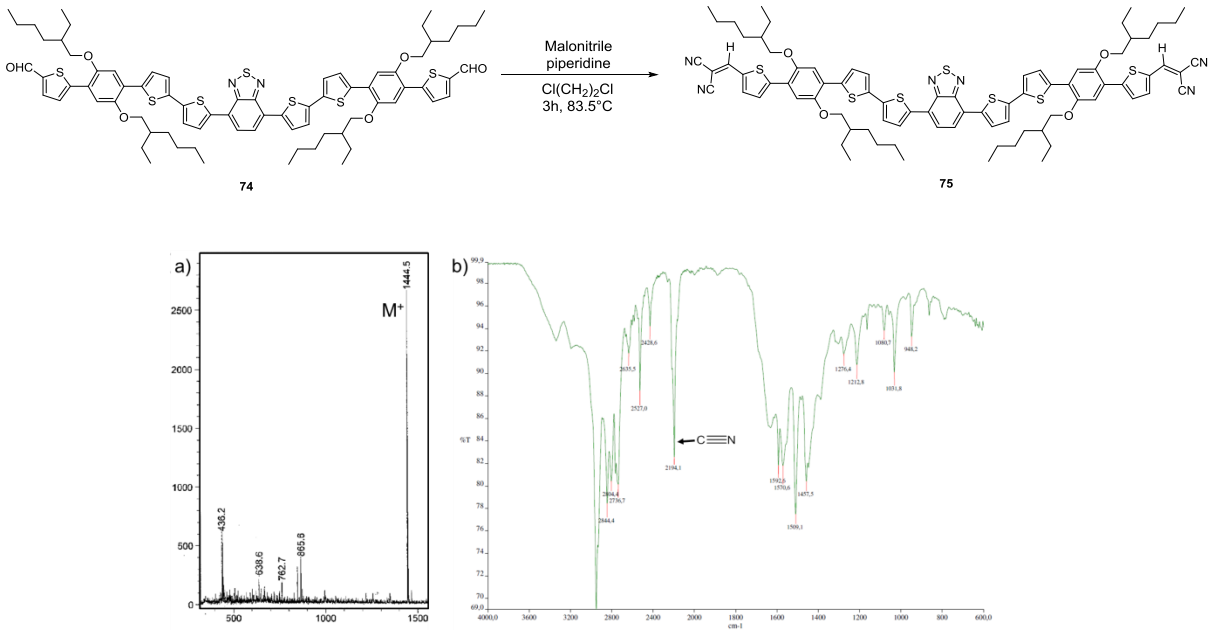


Figure 26 : Synthèse et caracterisation du composé75 (spectre de masse (a) et spectre IR(b)).

Ces résultats préliminaires nous encouragent à poursuivre la synthèse et l'optimisation de cette dernière étape.

D. Conclusion

Ce chapitre a démontré qu'il était possible d'accéder à de nouveaux segments conjugués possédant des écarts HOMO-LUMO plus faibles que ceux des segments conjugués **nTBT** de longueurs équivalentes. Ainsi nous avons vu au chapitre 2 que le **3TBT** avait un écart HOMO-LUMO de 2,57 eV, valeur très supérieure à celles mesurées pour les molécules à cœur thiéno[3,4-b]pyrazine (1,55 eV) et benzothiadiazole (1,96 eV) que nous avons synthétisées.

Ces séquences enchaînent des briques moléculaires donneurs-accepteurs. Le motif TBT a été valorisé comme entité donneuse d'électrons, le niveau d'énergie élevé de son orbitale HOMO le rendant très pertinent par rapport à cet objectif. Concernant le motif accepteur d'électrons, des calculs théoriques de DFT établis de manière prédictive nous ont conduit à sélectionner deux sous-entités thiéno[3,4-b]pyrazine et benzothiadiazole et à les associer à l'entité TBT pour aboutir à des enchaînements très conjugués.

La construction donneur-accepteur-donneur (DAD) a été conçue comme si l'on remplaçait dans la structure du **3TBT** (**14**) le 1,4-dialcoxyphénylène central par un motif benzothiadiazole ou par un motif thiéno[3,4-b]pyrazine pour aboutir au composé **73** ou aux cibles **68** et **69** respectivement.

L'introduction du motif benzothiadiazole aboutit à une diminution très significative du gap $\Delta E(H/L)$ de 2,63 eV à 1,96eV quand on compare les propriétés électroniques de **14** et de **73**. Si on compare les valeurs des maxima d'absorption de **14** (λ=450 nm) et de **73** (λ=545 nm), on assiste à un déplacement bathochrome est de 95 nm par la modification chimique d'une seule unité conjuguée. En suivant la même logique lorsque l'on remplace le phénylène central de **14** par la sous-structure thiéno[3,4-b]pyrazine, on accède aux composés **68** et **69** dont le gap est respectivement de 1,8 et de 1,6 eV et dont les maxima d'absorption de plus basse énergie sont de 648 nm et 739 nm. Les déplacements respectifs de 198 nm et de 269 nm vers le proche infra-rouge sont très significatifs. Cette simple modification chimique dans l'enchaînement des entités aromatiques aboutit à une diminution extrêmement importante du gap de 0,8 et 1 eV respectivement. La différence entre les deux motifs thiéno[3,4-b]pyrazine centraux provient de l'aptitude de ces composés à générer des sous-unités dont la conjugaison propre dépend de leur rigidité. Il est important de noter le bon accord des résultats expérimentaux et théoriques concernant l'évaluation des propriétés électroniques de ces systèmes « low band gap » de type ADA.

Ces résultats révèlent la pertinence et confortent l'utilisation de la méthode théorique DFT B3LYP 6-31G pour décrire des séquences conjuguées de ce type.

Concernant l'amplification de la diminution du gap ΔE (H/L) en poursuivant l'alternance des entités donneuses et acceptrices d'électrons, la disubstitution des précédents enchaînements ADA pour conduire à des séquences ADADA est encore peu efficace malgré les travaux attractifs de la littérature qui ont été mentionnés. Ces travaux n'en sont qu'à leur début et actuellement se heurtent à deux types de difficultés suite aux tentatives d'introduction de motifs méthylènemalonitriles :

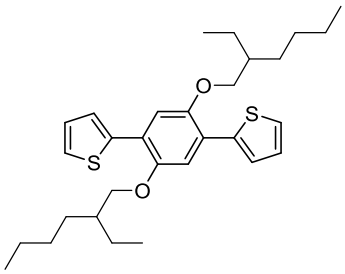
- Des difficultés de synthèse liées à l'insolubilité des produits obtenus ont été rencontrées: le composé **75** qui porte quatre fonctions nitriles n'est pas encore complètement caractérisé faute de solubilité. Il est produit avec un rendement très faible (moins de 5%) et sa purification doit encore être affinée. La même méthodologie développée pour les dérivés possédant l'unité centrale thiéno[3,4-b]pyrazine n'a pas pu être poursuivie puisque la disubstitution de l'oligomère **69** n'a pas été obtenue. On peut espérer que pour des raisons de meilleure solubilité la disubstitution de l'oligomère **68** pourrait être envisagée de nouveau avec succès. Néanmoins, les synthèses mettant en jeu le motif thiéno[3,4-b]pyrazine sont toujours très délicates, ce motif étant assez peu stable et diminuant considérablement la solubilité des cibles synthétisées.

- La totale planéité du seul enchaînement ADADA que nous ayons préparé est propice à des interactions moléculaires de type π-stacking favorisées qui conduisent aussi à des motifs beaucoup moins solubles. Toutefois, cette structure totalement plane devrait gagner beaucoup plus en conjugaison que ce que ne le montrent les déplacements des maxima d'absorption et l'évolution du gap ΔE(H/L).

A ce stade, afin de ne pas investir d'énergie inappropriée en synthèse, il apparaît indispensable de procéder à une nouvelle étude théorique. Les objectifs de cette étude sont doubles. Tout d'abord, elle déterminera quel est le meilleur groupement accepteur terminal, dérivé de composés nitrés ou d'esters solubles, qui contribue à l'abaissement de l'orbitale LUMO de l'oligomère final dans l'intention de réduire le gap. Elle proposera en outre de nouvelles structures ou architectures pour des séquences ADADA.

Conclusion générale

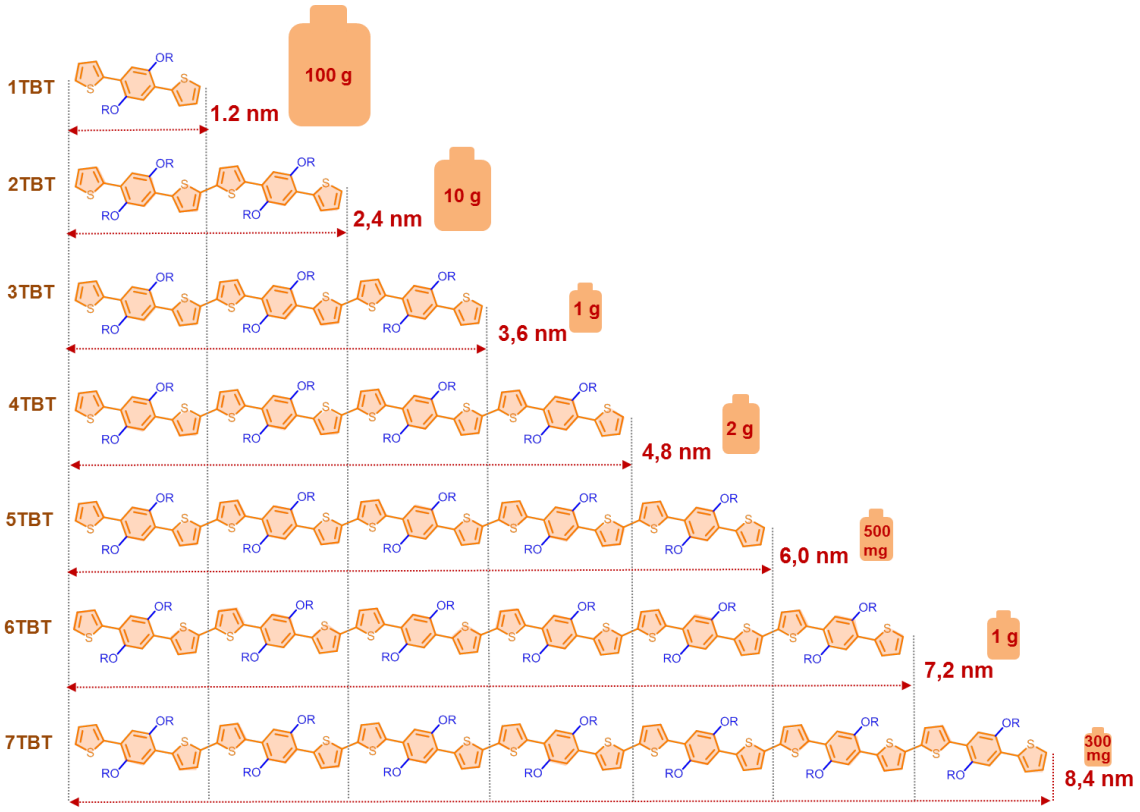
Le sujet de cette thèse consacré à l'élaboration de fils moléculaires π-conjugués pour l'électronique moléculaire étant nouveau au laboratoire, nous nous sommes efforcés de présenter la génèse, l'intérêt, les objectifs et les difficultés de ce nouveau domaine de recherche. Au-delà des retombées technologiques que l'on peut espérer des processus bottom-up mis en œuvre, les jonctions moléculaires offrent au physicien un domaine d'étude gouverné par la mécanique quantique en rupture avec les lois de la physique macroscopique. Les dispositifs peuvent être ici le siège d'interférences quantiques ou de comportements nouveaux tels que les « blocages de Coulomb ». L'intérêt des jonctions moléculaires dépasse celui de l'électronique moléculaire : la thermoélectricité, la mécanique, la spintronique, la spectroscopie moléculaire sont des domaines du monde macroscopique qui peuvent s'enrichir du passage au monde nanométrique. On trouve à l'heure actuelle dans la littérature quelques exemples de fils moléculaires mais les synthèses peuvent apparaître peu performantes en termes de rendements, de régio- et stéréorégularité. Les modèles choisis peuvent être peu stables ou de conjugaison faible. Il n'existe que très peu de familles pour lesquelles des molécules de taille croissante ont été élaborées afin de déterminer le seuil à partir duquel on passe d'un mode de conduction par effet tunnel à un mode de conduction par saut de porteurs de charge.



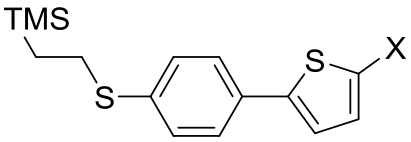
Tirant parti de l'expertise du laboratoire dans l'utilisation des réactions de création de liaisons C-C, nous avons pu préparer une série complète de molécules de tailles comprises entre 1.2 et 8.4 nm. Elles résultent de l'enchaînement d'un motif de base bisthiénylène-1,4-dialcoxyphénylène (TBT) représenté ci-contre dont une méthode de préparation efficace (80%) par activation microondes a été mise au point. Ce motif présente un certain nombre d'avantages. En particulier grâce à des interactions S…O non covalentes, intramoléculaires, stabilisantes, il permet de construire des molécules planes et fortement conjuguées.

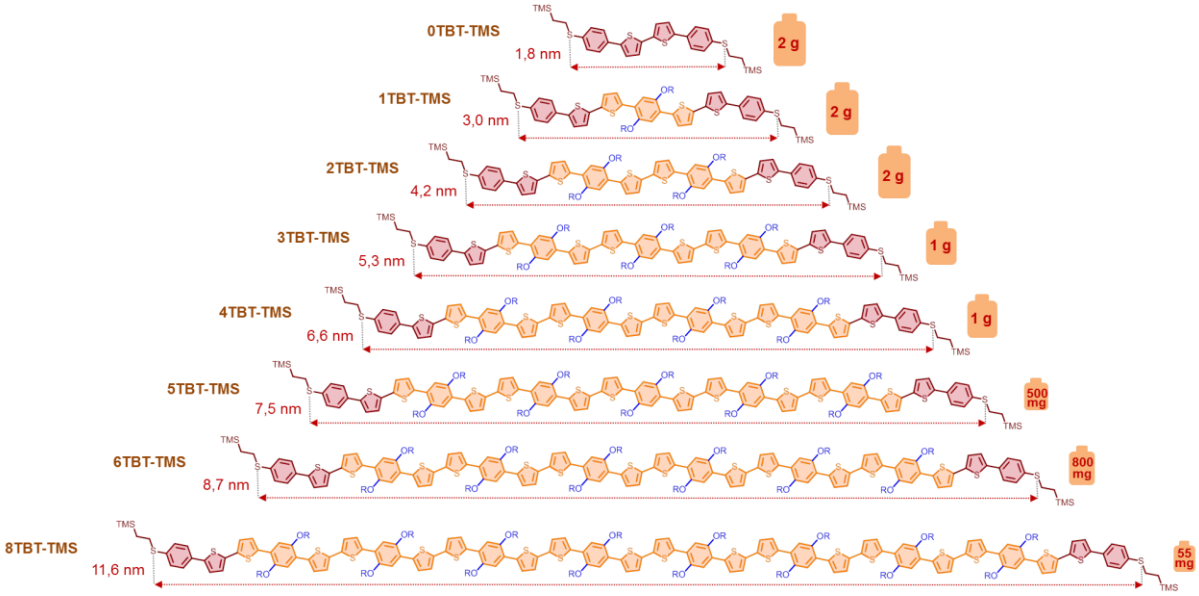
Deux voies d'accès à ces molécules ont été proposées :
un couplage croisé organométallique de Stille d'un TBT monostannylé sur un dérivé diiodé (nTBT) conduit aux oligomères impairs (n+2)TBT;
un homocouplage organométallique de Yamamoto de deux unités nTBT monohalogénées conduit aux oligomères pairs 2nTBT.

L'ensemble de ces cibles n**TBT** a été caractérisé par les techniques physico-chimiques usuelles qui ont permis de confirmer leur structure (spectroscopies de RMN du proton et du carbone, d'absorption (IR, UV) et de masse). L'étude des propriétés électroniques a été effectuée par spectrométrie d'absorption électronique, spectrométrie de fluorescence, électrochimie. Les données obtenues ont été confrontés aux résultats de calculs théoriques réalisés par la fonctionnelle de densité. L'ensemble des données recueillies indique que la longueur effective de conjugaison se situe, en solution, entre 4 et 5 unités TBT.



Dans un deuxième temps, nous nous sommes efforcés de doter ces molécules de fonctions d'ancrage sur l'or. Nous avons mis au point la synthèse de la molécule indiquée ci-dessous. Cette unité d'ancrage peut être engagée dans les réactions de couplage croisé organométallique de Stille (X = $SnBu_3$) ou dans un homocouplage de Yamamoto (X = I) sur les molécules de **nTBT** mono- ou dihalogénées. Il en résulte une extension du système π-conjugué comme en témoigne l'évolution des spectres d'absorption électronique. L'unité d'ancrage stannylée a permis d'élaborer une famille de **nTBT** difonctionnalisés par l'unité d'ancrage permettant d'accéder, à l'échelle de 100 à 150 mg, à des fils longs de 1,8 à 11,6 nm.





Une autre propriété intéressante apportée par cette unité d'ancrage est l'augmentation de la solubilité qu'elle apporte dans des solvants organiques grâce au motif triméthylsilyle. Pour de petits modèles, le groupement silylé $S(CH_2)_2SiMe_3$ peut être converti en groupement thioacétyle utilisé habituellement pour réaliser un lien avec l'or. Nous avons démontré que cette conversion n'était pas nécessaire et que le motif silylé permettait également l'ancrage d'une molécule sur une surface d'or.

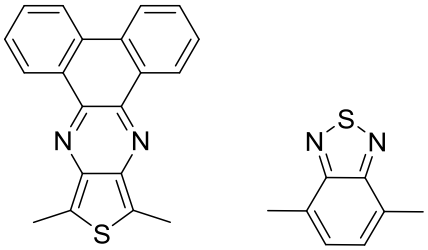
Des outils moléculaires complémentaires pour faciliter l'évaluation des propriétés de transport au sein des fils nTBT ont été réalisés :

- la synthèse d'un interrupteur moléculaire photocommutable a été optimisée. Cet interrupteur, fluorescent est intrinsèquement intéressant pour des dispositifs optiquement adressables à diverses échelles de développement.

- la réalisation de réseaux de nanoparticules d'or connectées par des molécules π-conjuguées que l'on peut insérer dans des jonctions de plus grande taille plus facilement accessibles (20 nm) a retenu notre attention. Une préparation directe, quasi quantitative dans des conditions douces a permis d'obtenir des nanoparticules monodisperses sphériques de diamètre compris entre 5 et 7 nm.

- l'insertion de nanoparticules réticulées par le plus petit fil moléculaire au sein d'un gap de 20 nm constitue le premier dispositif intégrant ces oligomères pour évaluer leurs propriétés de transport.

Afin de réduire l'écart HOMO-LUMO et de moduler la position des niveaux HOMO et LUMO dans les fils moléculaires nous avons exploré l'utilisation des motifs [3,4-b]thiénopyrazine et benzothiadiazole indiqués ci-dessous. Nous avons combiné chacun de ces motifs qui ont un caractère accepteur d'électrons avec des motifs TBT qui ont un caractère donneur. La molécule comportant la [3,4-b]thiénopyrazine condensée sur le phénanthrène est particulièrement intéressante : l'écart des niveaux HOMO et LUMO ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) n'est que de 1.6 eV valeur très inférieure à l'écart $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ que l'on peut mesurer sur un fil moléculaire de taille comparable (3TBT) (2.6 eV). On franchit grâce à ce motif la limite de 2.4 eV relevée pour les $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ des fils moléculaires. Le motif benzothiadiazole dont la chimie est plus facile permet de franchir également cette limite (1.9 eV). L'utilisation de ces motifs permet par ailleurs d'augmenter le niveau de la HOMO de 0.5 eV par rapport celui des fils moléculaires ce qui peut faciliter la conductivité par injection de trous.



Partie expérimentale

AVANT-PROPOS 215

Chapitre 2 : Elaboration contrôlée d'une famille de fils moléculaires π-conjugués : synthèse et propriétes 218

Chapitre 3 : Ancrage d'une famille de fils moléculaires π-conjugués sur des surfaces métalliques 242

Chapitre 4 : Mise au point d'outils moléculaires pour déterminer les propriétés de transport électronique au sein de fils organiques π-conjugués 269

Chapitre 5 : Optimisation des propriétés de transport : construction d'enchaînements moléculaires à faible écart HOMO-LUMO 281

AVANT-PROPOS

Les travaux décrits dans cette thèse ont été effectués au sein du l'équipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM2N) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1) sur le site de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Conditions anhydres, solvants et réactifs :

Les réactifs commerciaux utilisés ont été fournis par les sociétés Aldrich, Fluka, Acros, Avocado, Lancaster et Alfa-Aesar. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Les manipulations nécessitant des conditions anhydres ont été effectuées sous azote à l'aide d'une rampe à pression réduite. Les solvants utilisés pour ces manipulations sont également anhydres. Ils ont été séchés soit avec un appareil SPS-800 de marque MBraun, soit distillés sur des desséchants tels que CaH_2 pour la triéthylamine et le DMF, P_2O_5 pour le CH_2Cl_2, et conservés sur tamis moléculaire pour le THF.

Techniques d'analyses :

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN des noyaux ^1H et ^{13}C ont été réalisés en solution sur deux spectromètres Bruker AC-400 ou AC-250. Lorsque la fréquence du champ n'est pas précisée il s'agit de l'appareil Bruker AC-400. Quelques spectres plus difficiles à obtenir, principalement pour des raisons de solubilité, ont été réalisés sur un spectromètre Bruker BioSpin GmbH 600 MHz de la plate-forme d'analyse et caractérisation du Pôle Chimie Balard de Montpellier. Les solvants deutérés employés sont indiqués entre parenthèses. Les signaux RMN ^1H ont été décrits de la façon suivante :

0.00 (m, J = y Hz, xH, H_n)

Avec :

0,00 : déplacement chimique en ppm, par rapport au TMS (tétraméthylsilane)	y : constante de couplage en Hertz
m : multiplicité du signal	$_n$: attribution du proton quand il est numéroté
x : intégration	

Spectroscopie infra-rouge :

Les spectres d'absorption IR ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 1000 à transformée de Fourier, fonctionnant en transmission ou sur un spectromètre PERKIN-ELMER 100 à transformée de Fourier, fonctionnant en réflexion. Les mesures ont été effectuées après dispersion dans KBr et « pastillage » dans le premier cas ou directement sur poudre dans le second. Les positions des bandes sont indiquées en cm^{-1}.

Spectroscopie UV-Vis :

Les spectres d'absorption UV-Vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre HEWLETT-PACKARD 8453 à barrettes de diodes. Les longueurs d'onde ont été reportées en nm.

Spectroscopie de fluorescence :

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un fluorimètre PERKIN-ELMER LS55 équipé d'une lampe pulsée. Les longueurs d'onde sont exprimées en nm, les intensités en unité arbitraires (AU).

Techniques chromatographiques :

Les purifications par flash chromatographie ont été réalisées sur un appareil SPOT II ULTIMATE de chez ARMEN Instrument. Les colonnes flash étaient constituées de gel de silice de granulométrie 50 ou 30 µm selon la difficulté de la séparation, de 20 à 300 g selon la masse d'échantillon à purifier.

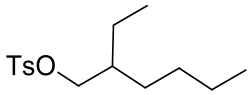
Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM). Le support se présente sous la forme de gel de silice 60 F254 immobilisé sur une feuille d'aluminium (Merck).

Appareil micro-onde :

Les réactions sous micro-ondes ont été effectuées dans des tubes scellés, en utilisant un appareil CEM Discover, équipé d'une sonde infrarouge pour le contrôle de la température.

Chapitre 2 : Elaboration contrôlée d'une famille de fils moléculaires π-conjugués : synthèse et propriétes

2-éthylhexyl 4-méthylbenzenesulfonate **1**

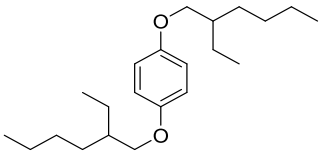


Dans un réacteur de 2L contenant 1 L de CH_2Cl_2, sont introduits sous flux d'azote 130 g (1,00 mol) de 2-éthylhexan-1-ol, 210 g (1,10 mol) de chlorure de tosyle et 1,2 g (0,010 mol) de DMAP. Le ballon est plongé dans un bain de glace (0°C) puis 208 mL (1,50 mol) de triéthylamine sont ajoutées goutte à goutte. La réaction est agitée sous azote à température ambiante pendant une nuit. La triéthylamine en excès est éliminée du milieu par une solution de HCl (1M, 300 mL). La phase organique est lavée avec une solution de Na_2CO_3 (2 x 300 mL) puis séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 17,5 g de produit sous la forme d'une huile incolore sont obtenus avec un rendement de 62%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{Ph}), 7.34 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_{Ph}), 3.91 (dd, *J* = 5.6 Hz, *J* = 2.8 Hz, 2H, OCH_2), 2.44 (s, 3H, CH_3), 1.52 (quint, *J* = 6.0 Hz, 1H, CH), 1.32-1.09 (m, 8H, CH_2), 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.78 (t, *J*= 7.6 Hz, 3H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 144.6 (C_{Ph}), 133.0 (C_{Ph}), 129.7 (CH_{Ph}), 127.9 (CH_{Ph}), 72.5 (OCH_2), 39.0 (CH), 29.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 23.2 (CH_2), 22.8 (CH_2), 21.6 (CH_2), 13.9 (CH_3), 10.7 (CH_3)

Ces données son en accord avec la littérature.[241]

1,4-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzène **2**



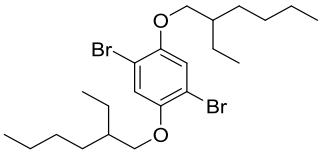
Dans un réacteur de 1 L, 200 mL de DMSO et 56,0 g (1,0 mol) de KOH en poudre sont introduits et le tout est mis à dégazer sous agitation et sous vide pendant 1 heure. 11,0 g (0.1 mol, 1.0 éq) d'hydroquinone sont alors additionnées sous azote ; le milieu jaunit, puis fonce petit à petit. A l'aide d'une ampoule à brome, une solution de 57 g (0,2 mol) de tosylate **1** dans 50 mL de DMSO est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation sous azote 16 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est transvasé dans un erlenmeyer contenant de la glace pilée et de 750 mL d'une solution saturée de NaCl. Le milieu est extrait à l'éther, puis

la phase éthérée est lavée deux fois avec du ue solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et concentrée sous pression réduite. 32,0 g de produit sont obtenus sous la forme d'une huile avec un rendement de 95%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 6.82 (s, 4H, H_{Ph}), 3.78 (dd, *J* = 5.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 4H, OCH_2), 1.77-1.66 (m, 2H, CH), 1.31-1.52 (m, 16H, CH_2), 0.88-0.94 (m, 12H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 153.4 (C_{Ph}-O), 115.4 (C_{Ph}), 71.3 (OCH_2), 39.5 (CH), 30.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 23.9 (CH_2), 23.1 (CH_2), 14.1 (CH_3), 11.1 (CH_3).

Ces données sont en accord avec la littérature.[108]

<u>1,4-dibromo-2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzène **3**</u>

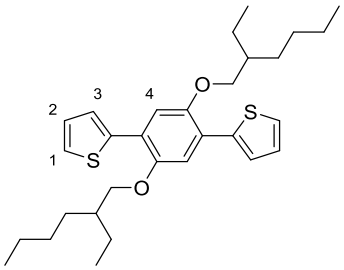


Dans un réacteur de 1 L, 32.0 g (96 mmol) de **2** sont solubilisés dans 900 mL de chloroforme. A l'aide d'une ampoule à brome, une solution de 14,5 mL (287 mmol) de dibrome dans 150 mL de chloroforme est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 16 heures. Le milieu réactionnel est transvasé dans un erlenmeyer de 2L contenant de la glace pilée, une solution de NaOH (1M) et une solution de thiosulfate de sodium (1M) (volume total de 500 mL). Les deux phases sont séparées, puis la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées 3 fois avec une solution de NaCl sat., séchées sur $MgSO_4$, filtrées sur silice et évaporées sous pression réduite. 40 g de produit sont obtenus sous la forme d'une huile légèrement jaune avec un rendement de 85%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : δ (ppm) : 7.08 (s, 2H, H_{Ph}), 3.84 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, O-CH_2), 1.70-1.80 (m, 2H, CH), 1.58-1.45 (m, 8H, CH_2), 1.40-1.32 (m, 8H, CH_2), 0.91-0.96 (m, 12H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 150.1 (C_{Ph}-O), 118.1 (CH_{Ph}), 111.0 (C_{Ph}-Br), 72.5 (OCH_2), 39.4 (CH), 30.4 (CH_2), 29.0 (CH_2), 23.6 (CH_2), 23.0 (CH_2), 14.1 (CH_3), 11.1 (CH_3).

Ces données sont en accord avec la littérature.[108]

2,2'-(2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)-1,4-phénylène)dithiophène, **TBT**, **4**



Dans un tube de synthèse de 80 mL adapté aux réactions sous micro-ondes, muni d'un barreau aimanté adapté, 8,00 g (16,2 mmol) de **3**, 6,15 g (40,5 mmol) de CsF, 455 mg (0,648 mmol) de $PdCl_2(PPh_3)_2$ et 8,0 mL de THF sont introduits. Le tube est purgé par trois cycles vide/azote puis 12,9 mL (40,5 mmol) de 2-(tributylstannyl)thiophene sont ajoutés sous flux d'azote. Le réacteur est placé dans le four micro-ondes et chauffé 30 secondes à 40°C (avec une puissance maximale réglée à 150 W) puis 15 minutes à 120°C (avec une puissance maximale réglée à 300 W). Après retour à température ambiante, le milieu réaction est dilué dans un mélange cyclohexane/CH_2Cl_2 (9:1) et filtré sur une plug de SiO_2/K_2CO_3 (90/10). Le filtrat est concentré puis le résidu obtenu est recristallisé dans un mélange EtOH/MeOH (1:1, 200 mL). 6,34 g de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 78%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm): 7.53 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_3), 7.35 (dd, *J* =5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 7.26 (s, 2H, H_4), 7.10 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2), 3.98 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, O-CH_2), 1.84 (m, 2H, CH), 1.68-1.47 (m, 16H, CH_2), 0.96-0.90 (m, 12H, CH_3).

RMN^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.59 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_3), 7.39 (s, 2H, H_4), 7.05(dd, *J* =5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 6.95 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2), 3.98 (d, *J* = 5.4 Hz, 4H, O-CH_2), 1.75-1.68 (m, 2H, CH), 1.63-1.33 (m, 8H, CH_2), 1.33-1.18 (m, 8H, CH_2), 0.92-0.84 (m, 12H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 149.5 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 125.7 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 123.0 (C_{Ph}), 112.8 (CH_{Ph}), 72.0 (O-CH_2), 39.8 (CH), 30.8 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (CH_3), 11.4 (CH_3).

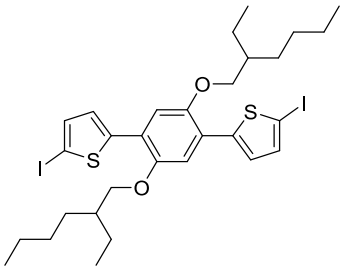
IR (cm^{-1}): 3072, 2955, 2923, 2868, 1534, 1492, 1469, 1435, 1391, 1378, 1358, 1340, 1328, 1211, 1076, 1062, 1037, 1028, 843, 826, 778, 730, 689, 675, 557, 492.

UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max}: 363 nm.

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 363 nm. Emission ($CHCl_3$): λ_{max} = 398 nm.

HRMS (EI): M^+ Calculée 498.2626, Trouvée 498. 2628.

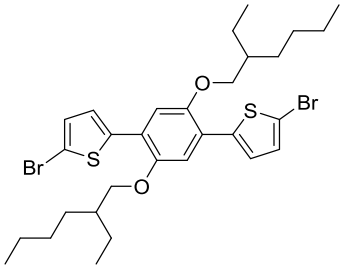
5,5'-(2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)-1,4-phénylène)bis(2-iodothiophène) **5**



Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 2,00 g (4,01 mmol) de **4** sont solubilisés dans un mélange DMF/CH_2Cl_2 (1:1, 50mL) puis 2,26 g (10 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 40°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), puis séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant sous pression réduite et recristallisation dans l'éthanol à chaud, 2,5 g de produit sont obtenus sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 83%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.14 (s, 2H, H_{Ph}), 7.06 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 6.99 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 3.73-3.69 (m, 4H, O-CH_2), 1.76-1.68 (m, 2H, CH), 1.56-1.4 (m, 6H, CH_2), 1.4-1.2 (m, 10H, CH_2), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, CH_3), 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.1 (C_{Ph}-O), 145.0 (C_{Th}), 136.3 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Th}), 122.4 (C_{Ph}), 111.4 (CH_{Ph}), 74.8 (C-I), 72.0 (OCH_2), 39.5 (CH), 30.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.1 (CH_2), 14.2 (CH_3), 11.2 (CH_3)
IR (cm^{-1}): 2954, 2918, 2853, 1538, 1490, 1459, 1426, 1398, 1333, 1276, 1206 (F), 1082, 1035, 982, 938, 842, 776 (F), 729, 682, 654, 489.
HRMS (EI): M^+ Calculée 750.0559, Trouvée 750.0558.

5,5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(2-bromothiophene) **6**

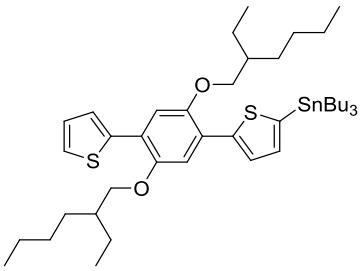


Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 4,00 g (8,02 mmol) de **4** sont solubilisés dans 20 mL de CH_2Cl_2 puis 3,2 g (18 mmol) de N-bromosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est agité à température ambiante à l'abri de la lumière pendant deux heures. Ensuite, le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M)

puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant et recristallisation dans l'éthanol à chaud, 3,8 g de produit sont obtenus sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 72%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.12 (s, 2H, H_{Ph}), 7.04 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 6.86 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 3.74-3.68 (m, 4H, O-CH_2), 1.76-1.68 (m, 2H, CH), 1.56-1.4 (m, 6H, CH_2), 1.4-1.2 (m, 10H, CH_2), 0.92 (t, *J* = 7.2 Hz, CH_3), 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.3 (C_{Ph}-O), 140.5 (C_{Th}), 129.4 (CH_{Th}), 124.9 (CH_{Th}), 122.5 (C_{Ph}), 113.2 (C-Br), 111.5 (CH_{Ph}), 72.2 (O-CH_2), 39.7 (CH), 30.8 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (CH_3), 11.3 (CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2957, 2922, 2871, 2855, 1724, 1541, 1495, 1458, 1403, 1336, 1277, 1207, 1080, 1035, 1018, 959, 842, 777.
HRMS (ASAP): M^+ Calculée 654.0836 ; Trouvée 654.0842.

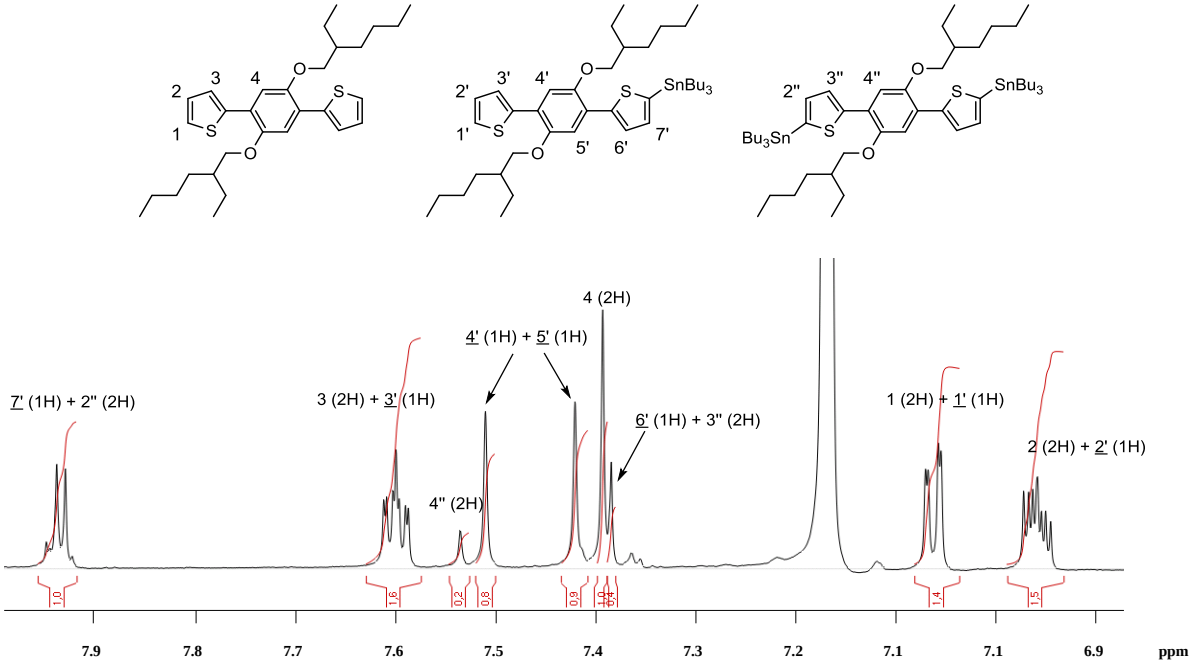
(5-(2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)-4-(thiophèn-2-yl)phényl)thiophèn-2-yl)tributylstannane **7**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 2,00 g (4,01 mmol) de **4** et 20 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -78°C et 2,51 mL (4,01 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte, la température est ensuite ramenée lentement à 0°C et le mélange change de couleur. Le milieu réactionnel est ensuite refroidit à -10°C et 1,12 mL (4,13 mmol) de Bu_3SnCl sont ajoutés en une seule fois. La solution est laissée à température ambiante, sous agitation, pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit est dissout dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Après concentration, 2,21 g de produit sous forme d'une huile brune sont obtenus avec un rendement brut de 70 %.

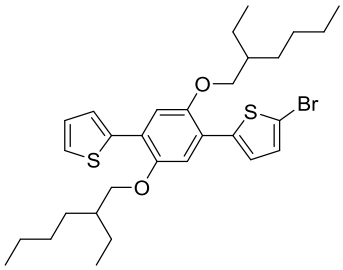
RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.65 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.53 (dd, *J* = 4.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.33 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.26 (m, 2H, H_{Ph}), 7.16 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, H_{Th}), 7.09 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H, H_{Th}), 3.98 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H, O-CH_2), 1.85 (quint, 2H, CH), 1.67-1.28 (m, 28H, CH_2), 1.13 (m, 6H, CH_2), 0.97-0.88 (m, 21H, CH_3).

La RMN dans le benzène deutéré montre un mélange de trois produits : le produit monostannylé mais aussi le produit de départ (**4**) et le produit distannylé. Au niveau des signaux aromatiques, certains se superposent.



RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.95-7.92 (m, 1H, $H_{7'}$), 7.62-7.54 (m, 1H, $H_{3'}$), 7.5 (s, 1H, $H_{4',5'}$), 7.41 (s, 1H, $H_{4',5'}$), 7.39-7.37 (m, 1H, $H_{6'}$), 7.07-7.04 (m, 1H, $H_{1'}$), 6.97-6.93 (m, 1H, $H_{2'}$), 3.85-3.76 (m, 4H, O-CH_2), 1.75-1.65 (m, 6H, CH,CH_2), 1.65-1.35 (m, 12H, CH_2), 1.32-1.17 (m, 12H, CH_2), 0.97-0.82 (m, 21H, CH_3).

2-(2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)-4-(thiophèn-2-yl)phényl)-5-bromothiophène **8**

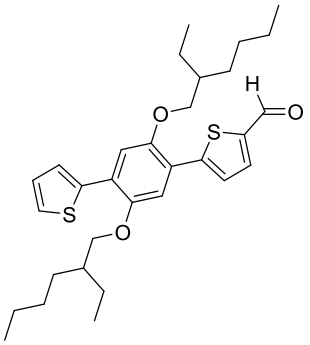


Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 1,00 g (2,00 mmol) de **4** et 20 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -78°C et 1,32 mL (2,11 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte, la température est ensuite ramenée lentement à 0°C. Le mélange est de nouveau refroidi à -78°C puis sous flux d'azote 0,69 g (2,11 mmol) de CBr_4 sont ajoutés en une seule fois. Au bout de dix minutes, le milieu réactionnel est transvasé dans un erlenmeyer contenant de l'eau

puis extrait au CH_2Cl_2. La phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 120 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 – 80/20). Sont obtenus 0,815 g de produit sous la forme d'une huile jaune pâle avec un rendement de 70 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.52 (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.35 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.24 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, H_{Th}), 7.18 (s, 2H, H_{Ph}), 7.1 (dd, , *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1H, H_{Th}), 7.04 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, H_{Th}), 4.0-3.94 (m, 1H, 4H, O-CH_2), 1.9-1.8 (m, 2H, CH), 1.6-1.4 (m, 8H, CH_2), 1.38-1.27 (m, 8H, CH_2), 1.0-0.85 (m, 12H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (C_{Ph}-O), 149.2 (C_{Ph}-O), 140.7 (C_{Th}), 139.3 (C_{Th}), 129.4 (CH_{Th}), 126.9 (CH_{Th}), 125.9 (CH_{Th}), 125.5 (CH_{Th}), 124.7 (CH_{Th}), 123.5 (C_{Ph}), 122.1 (C_{Ph}), 112.9 (C-Br), 112.7 (CH_{Ph}), 111.6 (CH_{Ph}), 72.1 (O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 39.8 (CH), 39.7 (CH), 30.8 (CH_2), 30.7 (CH_2), 29.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 24.2 (2 CH_2), 23.2 (2 CH_2), 14.3 (2 CH_3), 11.3 (2 CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2958, 2926, 2859, 1538, 1492, 1465, 1438, 1399, 1264, 1209, 1029, 847, 788, 737, 696.
HRMS (ES) : MH^+ Calculée 577.1810, Trouvée 577.1804.

5-(2,5-bis((2-éthylhexyl)oxy)-4-(thiophèn-2-yl)phényl)thiophène-2-carbaldehyde **9**



Pour préparer le réactif de Vielsmeier, 0,20 mL de $POCl_3$ (2.20 mmol) sont ajoutés dans 1 mL de DMF à température ambiante sous flux d'azote. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Ce réactif est ensuite ajouté goutte à goutte à une solution de **4** (1,00 g, 2,00 mmol) dans 15,0 mL de dichloroéthane. Le mélange est laissé sous agitation pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est lavée une fois à l'eau, avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 70/30). 0,73 g de produit sont obtenus sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 69%.

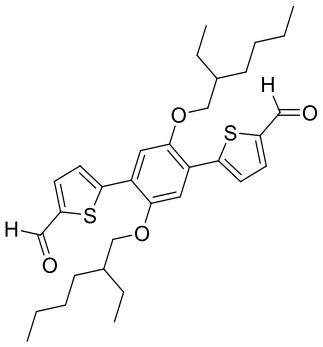
RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 9.94 (s, 1H, H_{ald}), 7.7 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H, H_{Th}), 7.65 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H, H_{Th}), 7.59 (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.41 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.32-7,30 (m, 2H, H_{Ph}), 7.14 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.7 Hz, 1H, H_{Th}), 4.07-3.98 (m, 4H, O-CH_2), 1.94-1.84 (m, 2H, CH), 168-1.46 (m, 8H, CH_2), 1.42-1.32 (m, 8H, CH_2), 1.02-0.89 (m, 12H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 183.1 (CHO), 150.1 (C_{Ph}-O), 149.6 (C_{Ph}-O), 149.3 (C_{Th}), 142.3 (C_{Th}), 138.8 (C_{Th}), 136.2 (CH_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 125.9 (CH_{Ph}), 125.1 (C_{Ph}), 121.0 (C_{Ph}), 112.5 (CH_{Ph}), 71.9 (O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 39.6 (CH), 39.5 (CH), 30.7 (CH_2), 30,6 (CH_2), 29.1 (2 CH_2), 24.1 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.1 (2 CH_2), 14.1 (CH_3), 11.2 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2957, 2925, 2858, 1661, 1532, 1495, 1439, 1381, 1274, 1229, 1209, 1028, 848, 801, 697.

HRMS (ES) : MH^+ Calculée 527.2658, Trouvée 527.2654.

<u>5,5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(thiophene-2-carbaldehyde) **10**</u>



Pour préparer le réactif de Vielsmeier, 0,93 mL de $POCl_3$ (10,0 mmol) sont ajoutés dans 3,0 mL de DMF à température ambiante sous flux d'azote. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Ce réactif est ensuite ajouté goutte à goutte à une solution de **4** (1,00 g, 2,00 mmol) dans 15,0 mL de dichloroéthane. Le mélange est chauffé à 60 °C sous agitation pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est lavée une fois à l'eau, avec une solution de saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (50/50 - 0/100). 0,78 g de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 69 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 9.92 (s, 2H, H_{ald}), 7.7 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.64 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H, H_{Th}), 7.3 (s, 2H, H_{Ph}), 4.01 (d, J = 5.7 Hz, 4H, O-CH_2), 1.91-1.83 (m, 2H, CH), 1.6-1.4 (m, 12H, CH_2), 1.38-1.28 (m, 9H, CH_2), 0.98-0.93 (m, 6H, CH_3), 0.93-0.85 (m, 6H, CH_3).

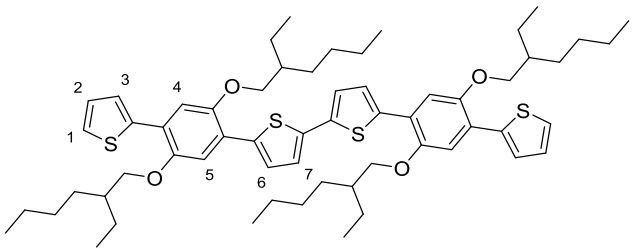
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 183.2 (CHO), 150.2 (C_{Ph}-O), 148.8 (C_{Th}), 143.1 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 123.4 (CH_{Th}), 112.8 (CH_{Ph}), 72.3 (O-CH_2), 39.6 (CH), 30.8 (CH_2), 29.2 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.2 (CH_3), 11.3 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2954, 2927, 2869, 1647, 1531, 1499, 1438, 1403, 1229, 1209, 1074, 1024.9, 968, 806.

MSHR (ESI) : MH^+ Calculée 555.2603 ; Trouvée 555.2593.

Pour faciliter la nomenclature, les molécules (**11**, **14**, **18**, **20**, **23**, **25**) suivantes seront nommés suivant le modèle suivant : nTBT avec n le nombre d'unité de répétition de la brique moléculaire TBT.

5,5'-bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene, **2TBT**, **11**



Voie A

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 5,00 g (10,00 mmol) de **4** et 80 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -78 °C et 6,3 mL (10,00 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte, la température est ensuite ramenée lentement à 0 °C. Le mélange est de nouveau refroidi à -78 °C puis sous flux d'azote 1,62 g (12,00 mmol) de $CuCl_2$ sont ajoutés en une seule fois. La solution est laissée à température ambiante, sous agitation, pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de HCl (1M), filtré sur célite et extrait au CH_2Cl_2 (2 x 75 mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (2 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 80/20). 2,27 g de produit sont obtenus sous la forme d'une huile de couleur orange avec un rendement de 54 %.

Voie B

Dans un ballon bicol de 25 mL muni d'un barreau aimanté, 0,209 g (0.76 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,14 mL (0,76 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 80 mg (0,76 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **8** (0,40 g, 0,69 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de HCl (1M) et extrait au CH_2Cl_2 (2 x 25 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (1 x 50 mL), avec une solution saturée de NaCl (2 x 50 mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 0,395 g de produit sont obtenus sous la forme d'une huile de couleur orange avec un rendement quantitatif.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.6 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_3), 7.56 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_6), 7.39 (s, 2H, $H_{4,5}$), 7.38 (s, 2H, $H_{4,5}$), 7.34 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_7), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 6.96 (dd, J = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, H_2), 4.00 (t, *J* = 5.0 Hz, 8H, O-CH2), 1.82-1.72 (m, 4H, CH), 1.67-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.35-1.24 (m, 16H, CH_2), 0.96-0.87 (m, 24H, CH3).

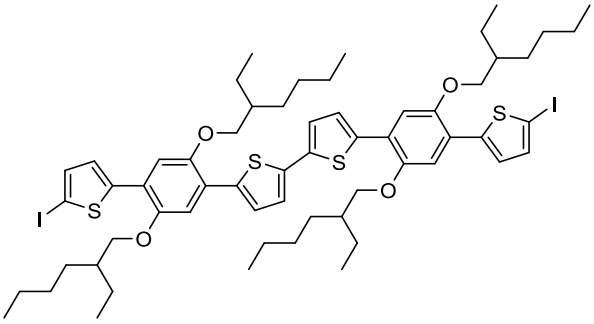
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.34 (C_{Ph}-O), 149.28 (C_{Ph}-O), 139.3 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.5 (C_{Th}), 126.7 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Th}), 125.7 (CH_{Th}), 125.2 (CH_{Th}), 123.1 (CH_{Th}), 122.9 (C_{Ph}), 122.5 (C_{Ph}), 112.5 (CH_{Ph}), 111.8 (CH_{Ph}), 71.9 (O-CH2), 71.7 (O-CH_2), 39.7 (CH), 39.6 (CH), 30.7 (CH_2), 30.6 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.1 (CH_2), 24.1 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.11 (CH_2), 23.05 (CH_2), 14.14 (CH_3), 14.12 (CH_3), 11.3 (CH_3), 11.2 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 3097, 3064, 2957, 2920, 2858, 1534, 1486, 1464, 1435, 1402, 1377, 1353, 1340, 1281, 1266, 1211, 1079, 1036, 989, 934, 837, 800, 779, 707, 397.

MS (MALDI) *m/z* : 994.4 (M^+).

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 429 nm. Emission ($CHCl_3$): λ_{max} = 489, 520 (sh) nm

5,5'-bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene **12**



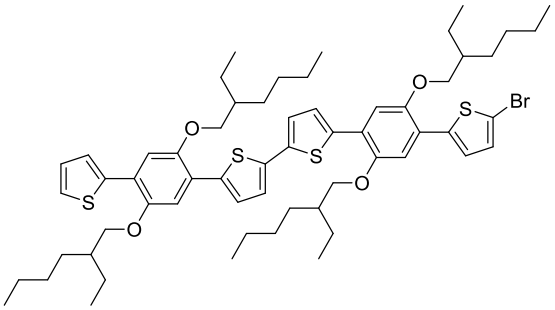
Dans un bicol de 50mL muni d'un barreau aimanté, 3,93 g (3,95 mmol) de **11** sont solubilisés dans 60 mL de CH_2Cl_2 et 1,87 g (8,29 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) et extrait au CH_2Cl_2 (1x50 mL). La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (3x75 mL), séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous pression réduite. 4,70 g de produit sont obtenus sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 95%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.54 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H_{Th}), 7.34 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, H_{Th}), 7.32 (s, 2H, H_{Ph}), 7.21 (s, 2H, H_{Ph}), 7.08 (d, *J* = 3.9 Hz, H_{Th}), 7.04 (d, *J* = 4 Hz, H_{Th}), 3.83-3.75 (m, 8H, O-CH_2), 1.83-1.72 (m, 4H, CH), 1.67-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.36-1.23 (m, 16H, CH_2), 0.98-0.85 (m, 24H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 149.5 (C-O), 149.4 (C-O), 145.3 (C_{Th}), 138.1 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 136.5 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th} ou C_{Ph}), 123.2 (CH_{Th} ou C_{Ph}), 122.2 (C_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 74.3 (C-I), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (O-CH_2), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 30.91

(CH_2), 30.88 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.2 (2 CH_2), 14.31 (CH_3), 14.28 (CH_3), 11.44 (CH_3), 11.37 (CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2955, 2924, 2857, 1723, 1602, 1536, 1486, 1461, 1402, 1330, 1271, 1209, 1086, 1032, 844, 788, 775.
MS (MALDI) *m/z* : 1246,3 (M^+).

5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene **13**

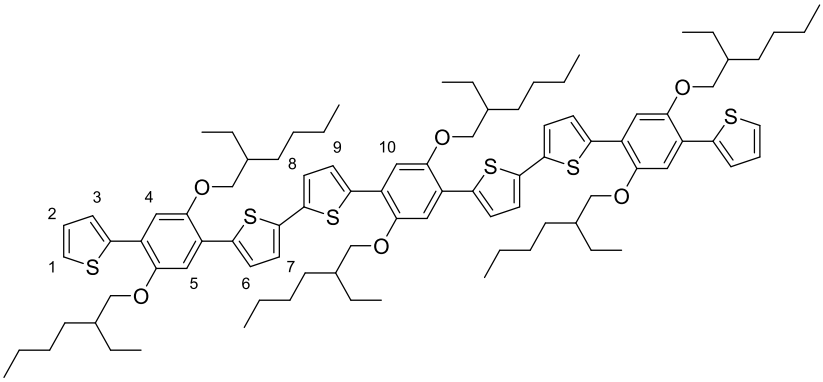


Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 1.95 g (1,95 mmol) de **12** sont solubilisés dans 10 mL de $CHCl_3$ puis une solution de N-bromosuccinimide (0,365 g, 1,05 mmol) dans 30 mL de $CHCl_3$ est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel à 0°C. Ce dernier est agité à l'abri de la lumière à 0°C pendant une heure puis à température ambiante pendant une heure. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au $CHCl_3$ (2 x 50 mL). Les phases organiques sont lavées à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (3 x 150 mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 80/20). 0,728 g de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre orange avec un rendement de 35 %.

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm): 7.6 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H,H_{Th}), 7.56 (d, *J* = 4.0, 1H, H_{Th}), 7.54 (d, *J* = 4.0, 1H, H_{Th}), 7.40 (s, 1H, H_{Ph}), 7.39 (s, 1H, H_{Ph}), 7.36-7.32 (m, 3H, $H_{Ph,Th}$), 7.21 (s, 1H, H_{Ph}), 7.09 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H,H_{Th}), 6.96 (dd, , *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H,H_{Th}), 6.88 (d, *J* = 4 He, 1H, H_{Th}), 3.86-3.78 (m, 8H, O-CH2), 1.85-1.71 (m, 4H, CH), 1.67-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.35-1.24 (m, 16H, CH_2), 0.97-0.86 (m, 24H, CH3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 149.6 (C-O), 149.5 (C-O), 149.3, 140.7, 139.5, 138.3, 138.0, 137.9, 137.6, 129.4, 126.8, 126.4, 126.2, 125.8, 125.4, 124.8, 123.31, 123.25, 123.17, 123.15, 122.7, 122.2, 113.0, 112.8, 112.1, 111.9, 111.6, 72.17 (O-CH_2), 72.12 (O-CH_2), 72.11 (O-CH_2), 72.0 (O-CH_2), 39.86 (2 CH), 39.81 (CH), 39.75 (CH), 30.9 (2 CH_2), 30.84 (CH_2), 30.81 (CH_2), 24.3 (2 CH_2), 24.2 (2 CH_2), 23.3 (2 CH_2), 23.2 (2 CH_2), 14.3 (4 CH_3), 11.44 (2 CH_3), 11.35 (2CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2956, 2924, 2858, 1604, 1537, 1487, 1462, 1404, 1276, 1208, 1034, 842, 775, 690.

MS (MALDI) *m/z* : 1072.5 (M^+).

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene) **14**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,920 g (1,4 mmol) de **5**, 6, 65 mg (0,408 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 10 mL DMF et 5 mL de THF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 2,8 mmol de **7** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 950 mg d'un solide orange avec un rendement de 45 %.

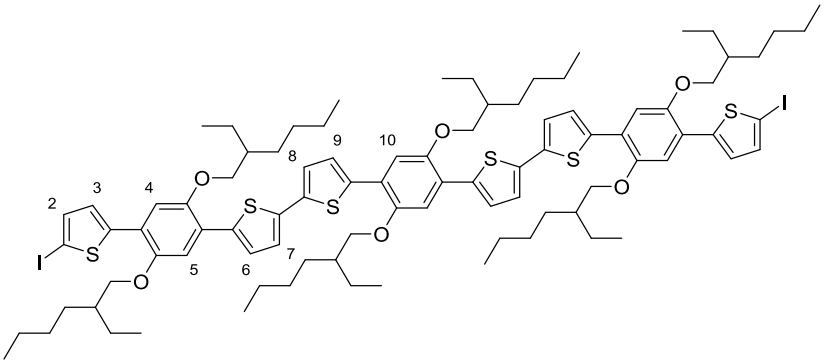
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2 H, H_3), 7.59 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, $H_{6,9}$), 7.57 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, $H_{6,9}$), 7.41 (s, 4H, $H_{4,5,10}$), 7.40 (s, 2H, $H_{4,5,10}$), 7.36 (d, *J* = 3.6 Hz, 4H, $H_{7,8}$), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 6.96 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2), 3.9-3.8 (m, 12H, O-CH2), 1.85-1.72 (m, 6 H, CH), 1.7-1.38 (m, 24H, CH_2), 1.38-1.24 (m, 24H, CH_2), 0.98-0.86 (m, 36H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (2 C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 138.3 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 126.9 (CH_{Th}), 126.23 (CH_{Th}), 126.20 (CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 123.1 (C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 112.8 (CH_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 112.0 (CH_{Ph}), 72.1 (2 O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 39.90 (CH), 39.87 (CH), 39.81 (CH), 30.93 (2 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.31 (CH_2), 24.30 (CH_2), 24.28 (CH_2), 24.21 (CH_2), 23.3 (2 CH_2), 23.2 (CH_2), 14.29 (2 CH_3), 14.27 (CH_3), 11.46 (2 CH_3), 11.37 (CH_3).IR (cm^{-1}) : 3062, 2955, 2922, 2857, 1533, 1486, 1459, 1401, 1269, 1208+, 1031, 848, 791, 693, 498.

MS (MALDI) *m/z* : 1491.3 (MH^+).

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 452 nm. Emission (CHC_{l3}): λ_{max} = 518, 557 (sh) nm.

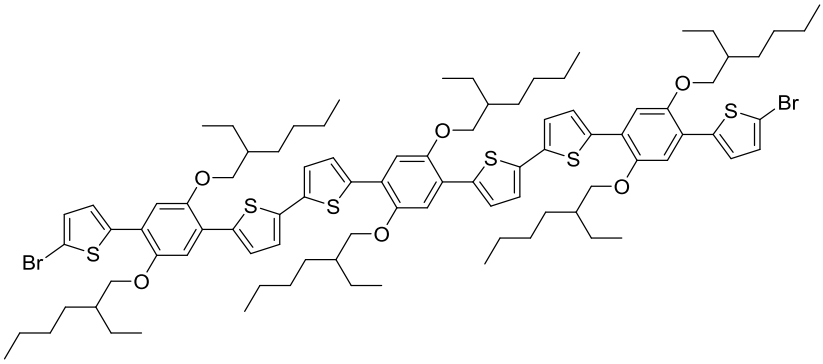
5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)-2,2'-bithiophene) **15**



Dans un bicol de 50mL muni d'un barreau aimanté, 822 mg (0,551 mmol) de **14** sont solubilisés dans 8 mL de DMF et 8 mL de CH_2Cl_2. 310 mg (1,38 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel et ce dernier est chauffé sous agitation à l'abri de la lumière pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) et extrait au CH_2Cl_2 (1x50 mL). La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (3x75 mL), séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous pression réduite. 864 mg de produit sont obtenus sous la forme d'une huile brune qui peut cristalliser avec un rendement de 90%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.59 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, $H_{6,9}$), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 2H, $H_{6,9}$), 7.4 (s, 2H, $H_{4,5,10}$), 7.36 (d, *J* = 4.0 Hz 2H, $H_{7,8}$), 7.35 (d, *J* = 4.0 Hz 2H, $H_{7,8}$),7.33 (s, 2H, $H_{4,5,10}$), 7.22 (s, 2H, $H_{4,5,10}$),7.08 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_3), 7.04 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_2), 3.90-3.76 (m, 12H, OCH_2), 1.86-1.70 (m, 6 H, CH), 1.70-1.40 (m, 24H, CH_2), 1.40-1.22 (m, 24H, CH_2), 0.98-0.88 (m, 36H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 149.4 (C_{Ph}-O), 138.3 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 136.5 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 123.33 (CH_{Th}), 123.27 (CH_{Th}), 123.2 (CH_{Th}), 122.8 (C_{Ph}), 122.2 (2 C_{Ph}), 112.0 (CH_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 74.7 (C_{Th}-I), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (2 O-CH_2), 39.88 (CH), 39.86 (CH), 39.76 (CH), 30.94 (CH_2), 30.91 (CH_2), 30.88 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.34 (CH_2), 24.29 (CH_2), 24.27 (CH_2), 24.20 (CH_2), 23.27 (2 CH_2), 23.24 (CH_2), 14.31 (CH_3), 14.29 (2 CH_3), 11.46 (CH_3), 11.45 (CH_3), 11.38 (CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2955, 2919, 2855, 1723, 1697, 1603, 1531, 1491, 1461, 1379, 1263, 1228, 1029, 848, 793
MS (MALDI) *m/z* : 1742.5 (M^+)

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene) **16**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,250 g (0,188 mmol) de **14** sont solubilisés dans 10 mL de $CHCl_3$ puis 0,075 g (0,168 mmol) de N-bromosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 50°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 80 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 0,198 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 72 %.

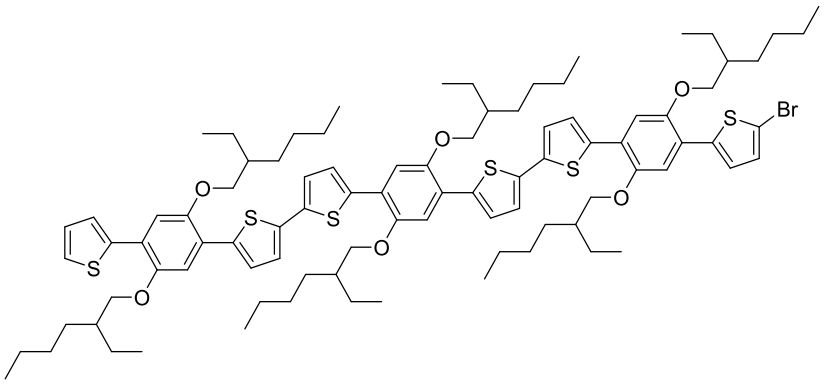
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.59 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.4 (s, 2H, H_{Ph}), 7.37-7.34 (m, 4H, $H_{Ph,Th}$), 7.33 (d, 2H, H_{Th}),7.21 (s, 2H, H_{Ph}), 7.1 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 6.88 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.90-3.78 (m, 12H, OCH_2), 1.85-1.70 (m, 6 H, CH), 1.70-1.40 (m, 24H, CH_2), 1.40-1.25 (m, 24H, CH_2), 0.98-0.85 (m, 36H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (2 C_{Ph}-O), 149.3 (C_{Ph}-O), 140.7 (C_{Th}), 138.3 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 129.4 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 124.8 (CH_{Th}), 123.33 (CH_{Th}), 123.28 (CH_{Th}), 123.16 (C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 122.2 (C_{Ph}), 113.0 (C_{Th}-Br), 111.97 (CH_{Ph}), 111.94 (CH_{Ph}), 111.5 (CH_{Ph}), 72.18 (O-CH_2), 72.13 (O-CH_2), 72.11 (O-CH_2), 39.89 (CH), 39.86 (CH), 39.75 (CH), 30.94 (CH_2), 30.91 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.32 (CH_2), 24.30 (CH_2), 24.27 (CH_2), 24.21 (CH_2), 23.27 (CH_2), 23.26 (CH_2), 23.22 (CH_2), 14.3 (3 CH_3), 11.46 (CH_3), 11.44 (CH_3), 11.35 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2955, 2923, 2858, 1602, 1535, 1486, 1459, 1402, 1322, 1274, 1208, 1081, 1030, 847, 786.

MS (MALDI) *m/z* : 1646.5 (M^+).

5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-5'-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene **17**

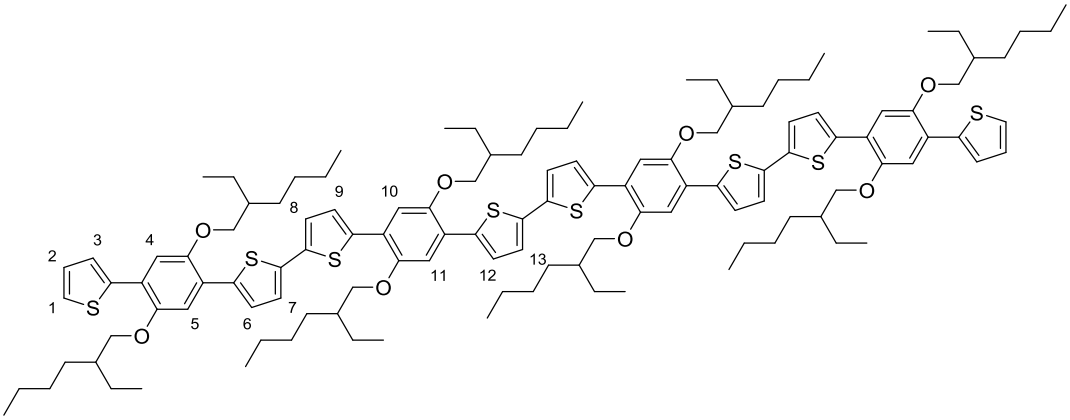


Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,90 g (0,60 mmol) de **14** sont solubilisés dans 15 mL de CH_2Cl_2 puis une solution de N-bromosuccinimide (0,113 g, 0,63 mmol) dans 15 mL est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel à 0°C. Ce dernier est agité à l'abri de la lumière à 0°C pendant deux heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (2 x 60 mL). Les phases organiques sont lavées à l'eau, avec une solution de NaCl sat. (3 x 150 mL), séchées sur $MgSO_4$.et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 120 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 80/20). 0,250 g de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre de couleur orange avec un rendement de 25 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.6 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.59-7.56 (m, 3H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.39-7.37 (m, 4H, $H_{Ph,Th}$), 7.36-7.33 (m, 4H, $H_{Ph,Th}$), 7.31 (s, 1H, H_{Ph}), 7.20 (s, 1H, H_{Ph}), 7.09 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 6.97 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 4.0 hz, 1H, H_{Th}), 6.89 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, H_{Th}), 3.90-3.78 (m, 12H, OCH_2), 1.85-1.73 (m, 6 H, CH), 1.70-1.40 (m, 24H, CH_2), 1.40-1.25 (m, 24H, CH_2), 0.98-0.85 (m, 36H, CH_3).
RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 150.5 (C_{Ph}-O), 150.4 (C_{Ph}-O), 150.1 (C_{Ph}-O), 141.5 (C_{Th}), 140.30 (C_{Th}), 139.3 (C_{Th}), 139.2 (C_{Th}), 139.0 (C_{Th}), 138.8 (C_{Th}), 138.7 (C_{Th}), 138.5 (2 C_{Th}), 130.1 (CH_{Th}), 129.0 (CH_{Th}), 128.5 (CH_{Th}), 128,3 (CH_{Th}), 127.4 (CH_{Th}), 127.3 (CH_{Th}), 127.2 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.3 (CH_{Th}), 125.5 (CH_{Th}), 124.20 (CH_{Th}), 124.16 (CH_{Th}), 124.13 (2 C_{Ph}), 123.8 (C_{Ph}), 123.7 (C_{Ph}), 123.6 (C_{Ph}), 123.0 (C_{Ph}), 113.80 (C_{Th}-Br), 113.79 (CH_{Ph}), 112.99 (CH_{Ph}), 112.95 (2 CH_{Ph}), 112.8 (CH_{Ph}), 112.4 (CH_{Ph}) 72.33 (2 O-CH_2), 72.31 (2 O-CH_2), 72.1 (2 O-CH_2), 40.48 (2 CH), 40.44 (CH), 40.43 (2 CH), 40.3 (CH), 31.59 (2 CH_2), 31.56 (2 CH_2), 31.45 (2 CH_2), 30.00 (2 CH_2), 29.98 (CH_2), 29.96 (CH_2), 29.89 (CH_2), 29.88 (CH_2), 24.89 (2 CH_2), 24.86 (CH_2), 24.85 (CH_2), 24.81 (CH_2), 24.75 (CH_2), 23.90 (2 CH_2), 23.89 (2 CH_2), 23.82 (2 CH_2), 14.76 (2CH_2), 14.75 (3 CH_2), 14.71 (CH_2), 11.91 (4 CH_3), 11.88 (4 CH_3), 11.80 (2 CH_3), 11.7 (2 CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2955, 2923, 2858, 1534, 1486, 1460, 1402, 1321, 1269, 1208, 1030, 841, 788, 692.
MS (MALDI) *m/z* : 1568.6 (M^+).

5,5'-bis(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene, **4TBT**, **18**



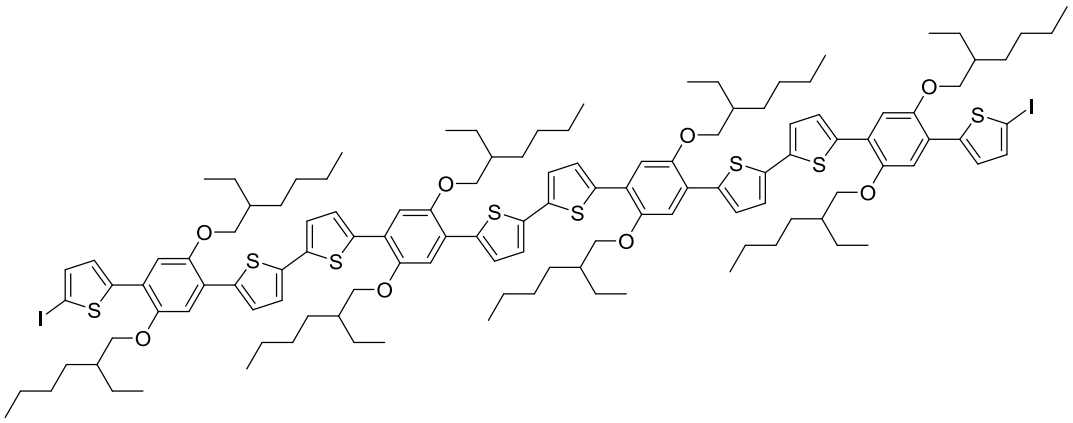
Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 84 mg (0.31 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,054 mL (0,31 mmol) de 1,5-cyclooctadiène, 33 mg (0,31 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **13** (0,30 g, 0,69 mmol) dans 10 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau et à l'éthanol. Après séchage, 0,275 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement quantitatif.

RMN ^{1}H (C), δ (ppm) : 7.62-7.56 (m, 8H, $H_{3,6,9,12}$), 7.42-7.39 (m, 8H, $H_{4,5,10,11}$), 7.38-7.34 (m, 6H, $H_{7,8,13}$), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, H_1), 6.97 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, H_2), 3.91-3.84 (m, 16H, O-CH_2), 1.87-1.73 (m, 8H, CH), 1.71-1.41 (m, 32H, CH_2), 1.40-1.23 (m, 32H, CH_2), 1.0-0.88 (m, 48H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.52 (3 C_{Ph}-O), 149.46 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 138.24 (C_{Th}), 138.20 (C_{Th}), 138.17 (C_{Th}), 137.75 (C_{Th}), 137.74 (C_{Th}), 137.66 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.21 (2 CH_{Th}), 126.17 (CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 123.3 (3 CH_{Th}), 123.0 (C_{Ph}), 122.73 (C_{Ph}), 122.71 (C_{Ph}), 122.64 (C_{Ph}), 112.7 (CH_{Ph}), 112.0 (CH_{Ph}), 111.9 (2 CH_{Ph}), 72.0 (3 O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 39.9 (2 CH), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 30.9 (3 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.40 (2 CH_2), 29.38 (CH_2), 29.30 (CH_2), 24.29 (2 CH_2), 24.27 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.29 (3 CH_2), 23.22 (CH_2), 14.31 (3 CH_3), 14.28 (CH_3), 11.5 (3 CH_3), 11.4 (CH_3).
IR (cm^{-1}) : 3069, 2951, 2923, 2854, 1735, 1601, 1531, 1484, 1460, 1403, 1379, 1318, 1270, 1207, 1118, 1079, 1027, 970, 928, 847, 788, 725, 691.

MS (MALDI) *m/z* : 1986.9 (M^+)

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 465 nm. Emission ($CHCl_3$): λ_{max} = 532, 571 (sh) nm.

5,5'-bis(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene **19**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,19 g (0,095 mmol) de **18** sont solubilisés dans un mélange DMF/$CHCl_3$ (1/1, 10mL) puis 0,065 g (0,29 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 50°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 100 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 0,205 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 95%.

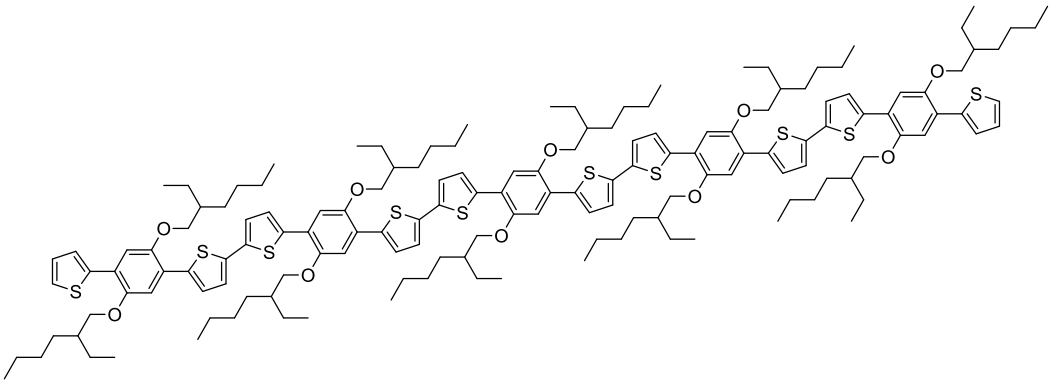
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.57 (m, 4H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42-7.33 (m, 10H, $H_{Ph,Th}$), 7.33 (s, 2H, H_{Ph}), 7.22 (s, 2H, H_{Ph}), 7.09 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 7.05 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 3.91-3.76 (m, 16H, O-CH_2), 1.87-1.73 (m, 8H, CH), 1.71-1.41 (m, 32H, CH_2), 1.40-1.22 (m, 32H, CH_2), 1.0-0.82 (m, 48H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (2 C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 149.4 (C_{Ph}-O), 138.3 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 136.5 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 123.33 (CH_{Th}), 123.27 (CH_{Th}), 123.2 (CH_{Th}), 122.8 (2 C_{Ph}), 122.2 (2 C_{Ph}), 112.0 (2 CH_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 74.7 (C-I), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (3 O-CH_2), 39.9 (3 CH), 39.8 (CH), 30.9 (4 CH_2), 29.4 (3 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (3 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (4 CH_2), 14.3 (4 CH_3), 11.5 (3 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2958, 2925, 2857, 1729, 1534, 1485, 1465, 1404, 1211, 1035, 849, 783, 727.

MS (MALDI) *m/z* : 2238.7 (M^+).

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene), **5TBT**, **20**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,555 g (0,318 mmol) de **15**, 15 mg (0,013 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 7 mL DMF et 2 mL de THF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 0,7 mmol de **7** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 120 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 340 mg d'un solide rouge avec un rendement de 21 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.63-7.56 (m, 10H, H_{Th}), 7.44-7.39 (m, 10H, H_{Ph}), 7.37-7.35 (m, 8H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_{Th}), 6.97 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_{Th}), 3.93-3.80 (m, 20H, OCH_2), 1.88-1.72 (m, 10H, CH), 1.71-1.40 (m, 40H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 40H, CH_2), 0.99-0.88 (m, 60H, CH_3)

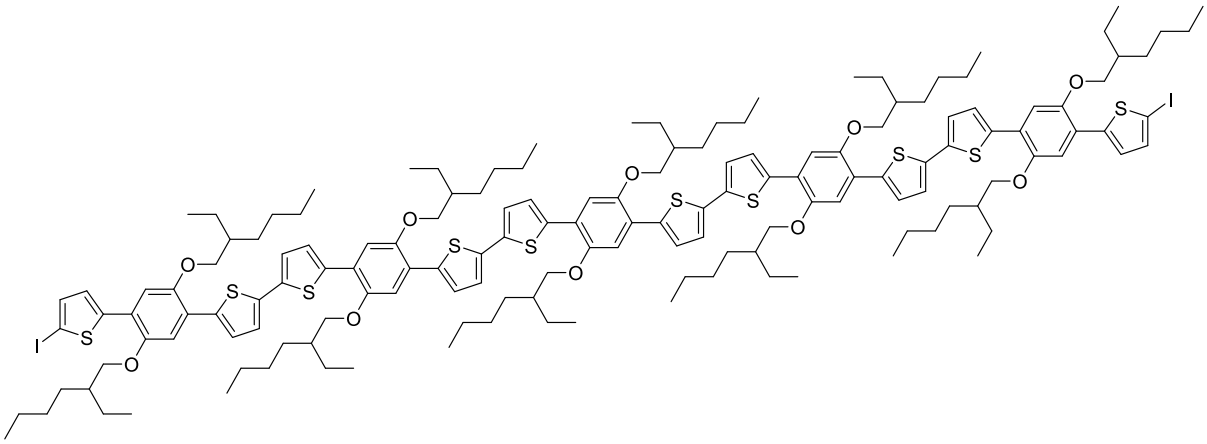
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (4 C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 138.2 (4 C_{Th}), 137.74 (3 C_{Th}), 137.67 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.2 (4 CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 123.3 (4 CH_{Th}), 123.1 (C_{Ph}), 122.8 (3 C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 112.7 (CH_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 112.0 (3 CH_{Ph}), 72.1 (4 O-CH_2), 72.0 (O-CH_2), 39.9 (4 CH), 39.8 (CH), 30.9 (4 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (4 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (4 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (4 CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (5 CH_3), 11.5 (4 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2954, 2923, 2857, 1603, 1532, 1484, 1459, 1402, 1320, 1275, 1267, 1207, 1030, 848, 788, 765, 750, 691.

MS (MALDI) *m/z* : 2484.3 (MH^+)

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 470 nm. Emission ($CHCl_3$): λ_{max} = 532, 580 (sh) nm.

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene) **21**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,20 g (0,081 mmol) de **19** sont solubilisés dans un mélange DMF/$CHCl_3$ (1/1, 10mL) puis 0,091 g (0,40 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 50°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 100 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 0,148 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 67%.

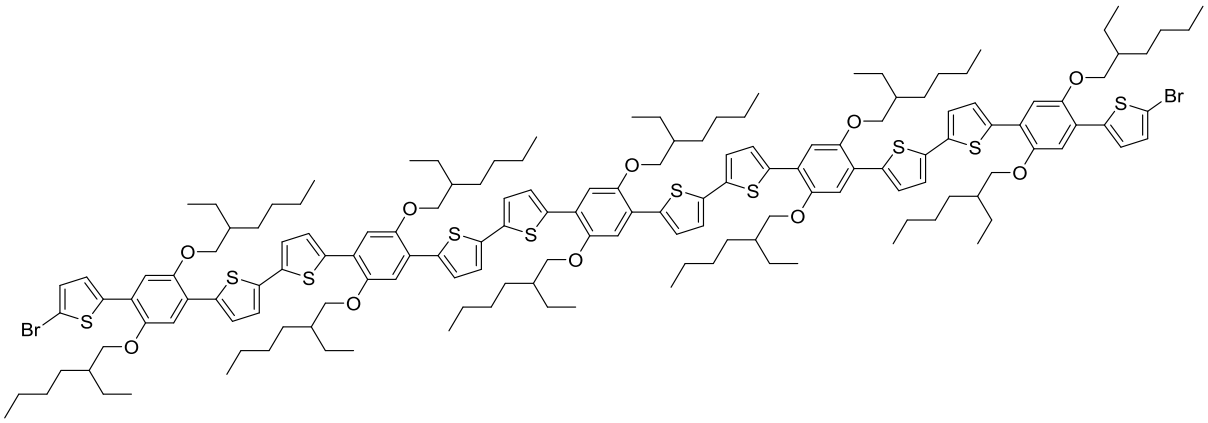
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.72-7.68 (m, 6H, H_{Th}), 7.66 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}) 7.53-7.5 (m, 6H, H_{Ph}), 7.5-7.45 (m, 8H, $H_{Ph,Th}$), 7.44 (s, 2H, H_{Ph}), 7.33 (s, 2H, H_{Ph}), 7.19 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_{Th}), 7.15 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 4.1-3.88 (m, 20H, OCH_2), 1.98-1.87 (m, 10H, CH), 1.85-1.52 (m, 40H, CH_2), 1.5-1.3 (m, 40H, CH_2), 1.00-0.96 (m, 60H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (3 C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 149.4 (C_{Ph}-O), 138.3 (C_{Th}), 138.2 (2 C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.8 (2 C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 136.5 (C_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.3 (3 CH_{Th}) 126.1 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 123.2 (4 CH_{Th}), 122.8 (3 C_{Ph}), 122.2 (2 C_{Ph}), 112.0 (3 CH_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 74.7 (C-I), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (4 O-CH_2), 39.9 (4 CH), 39.8 (CH), 30.94 (4 CH_2), 30.88 (CH_2), 29.4 (4 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (4 CH_2), 24.28 (4 CH_2), 24.24 (CH_2) 14.3 (5 CH_3), 11.5 (4 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2956, 2924, 2857, 1723, 1602, 1531, 1485, 1457, 1402, 1379, 1324, 1268, 1207, 1082, 1030, 847, 782, 727, 688.

MS (MALDI) *m/z* : 2735.0 (M^+).

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene) **22**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,468 g (0,188mmol) de **19** sont solubilisés dans 10 mL de $CHCl_3$ puis 0,084 g (0,47 mmol) de N-bromosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 50°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 100 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 0,148 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 67%.

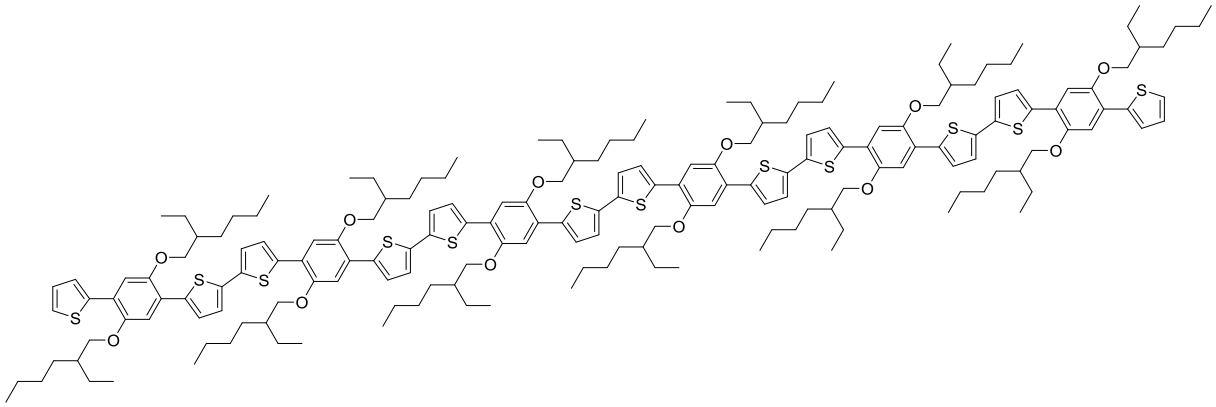
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.57 (m, 6H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}) 7.42-7.40 (m, 6H, H_{Ph}), 7.39-7.34 (m, 8H, $H_{Ph,Th}$), 7.33 (s, 2H, H_{Ph}), 7.21 (s, 2H, H_{Ph}), 7.10 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_{Th}), 6.89 (d, *J* = 4.0 Hz, H_{Th}), 3.92-3.78 (m, 20H, OCH_2), 1.88-1.72 (m, 10H, CH), 1.72-1.40 (m, 40H, CH_2), 1.40-1.22 (m, 40H, CH_2), 1.00-0.88 (m, 60H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (4 C_{Ph}-O), 149.3 (C_{Ph}-O), 140.7 (C_{Th}), 138.3 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.02 (C_{Th}), 137.97 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 129.4 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.2 (3 CH_{Th}), 124.8 (CH_{Th}), 123.33 (2 CH_{Th}), 123.30 (2 CH_{Th}), 123.2 (4 C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 113.0 (C-Br), 111.97 (3 CH_{Ph}), 111,93 (CH_{Ph}), 111.5 (CH_{Ph}), 72.18 (O-CH_2), 72.10 (5 O-CH_2), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 30.9 (4 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (4 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (4 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (4 CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (CH_3), 11.5 (4 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2955, 2923, 2857, 1603, 1532, 1485, 1457, 1403, 1379, 1323, 1274, 1208, 1030, 846, 782.

MS (MALDI) *m/z* : 2639.0 (M^+).

5,5'-bis(4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene, **6TBT**, **23**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 38 mg (0.31 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,025 mL (0,14 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 15 mg (0,14 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **17** (0,20 g, 0,13 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau et à l'éthanol. Après séchage, 0,180 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 95%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.63-7.58 (m, 12H, H_{Th}), 7.44-7.35 (m, 22H, $H_{Ph,Th}$), 7.07 (dd, J = 1.1 Hz, J = 5.2 Hz, 2H, H_{Th}), 6.97 (dd, J = 3.6 Hz, J = 5.1 Hz, 2H, H_{Th}), 3.93-3.80 (m, 24H OCH_2), 1.88-1.72 (m, 12H, CH), 1.71-1.40 (m, 48H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 48H, CH_2), 0.99-0.88 (m, 72H, CH_3)

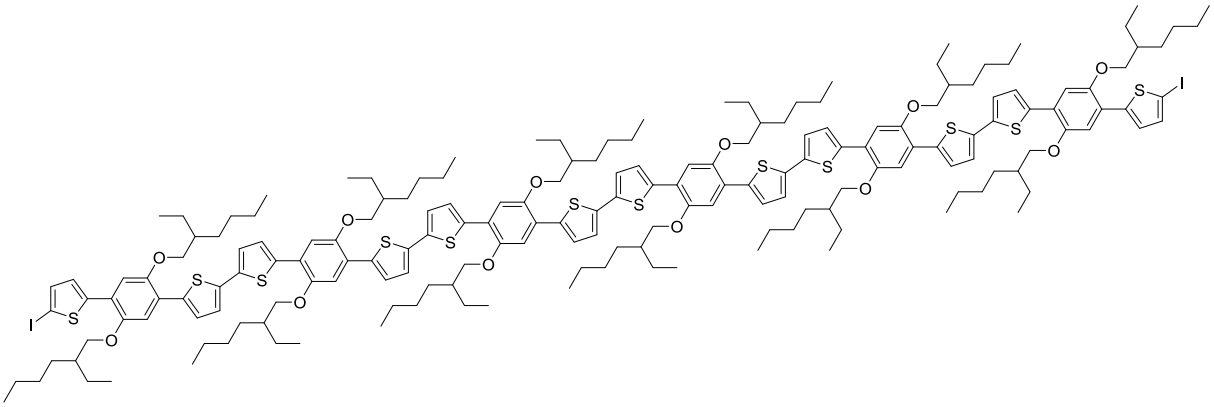
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.63 (5 C_{Ph}-O), 149.57 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 138.33 (C_{Th}), 138.29 (3 C_{Th}), 138.26 (C_{Th}), 137.8 (4 C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 126.9 (CH_{Th}), 126.3 (4 CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.5 (CH_{Th}), 123.32 (3 CH_{Th}), 123.30 (2 CH_{Th}), 123.2 (C_{Ph}), 122.9 (5 C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 112.9 (CH_{Ph}), 112.2 (CH_{Ph}), 112.1 (4 CH_{Ph}), 72.2 (5 O-CH_2), 72.1 (O-CH_2), 39.93 (5 CH), 39.84 (CH), 31.0 (5 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (5 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (5 CH_2), 24.2 (5 CH_2), 23.3 (5 CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (6 CH_3), 11.5 (5 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) :2955, 2923, 2857, 1603, 1531, 1484, 1458, 1403, 1379, 1321, 1267, 1207, 1081, 1030, 847, 786, 692.

MS (MALDI) *m/z* : 2980.5 (MH^+)

Absorption ($CHCl_3$): λ_{max} = 470 nm. Emission ($CHCl_3$): λ_{max} = 534, 580 (sh) nm.

5,5'-bis(4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene **24**



Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,535 g (0,179 mmol) de **23** sont solubilisés dans un mélange DMF/$CHCl_3$ (1/1, 40mL) puis 0,303 g (1,35 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est chauffé à 50°C sous agitation à l'abri de la lumière pendant 1 semaine. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium (1M) puis extrait au CH_2Cl_2 (2 x 50 mL). La phase organique est alors lavée à l'eau, avec une solution de NaCl sat. (3 x 150 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 0,355 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 58%.

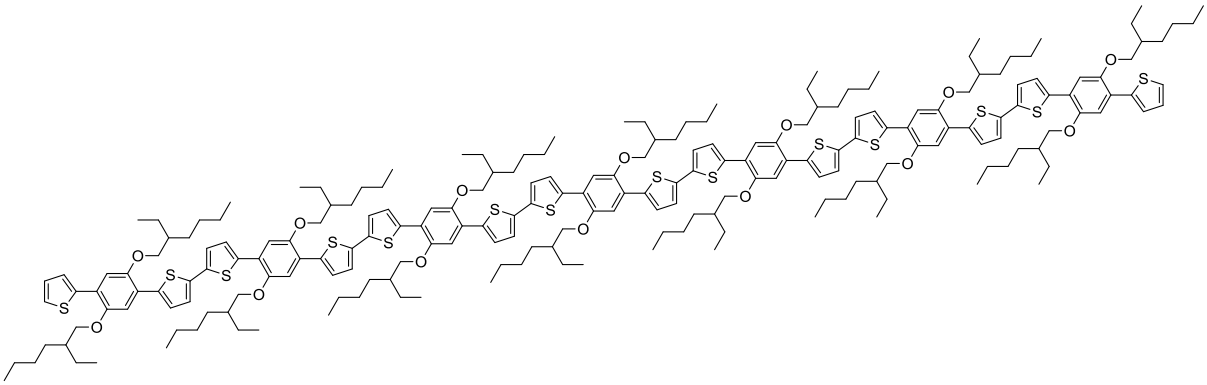
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.63-7.58 (m, 12H, H_{Th}), 7.44-7.35 (m, 22H, H_{Ph} and H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 1.1 Hz, *J* = 5.2 Hz, 2H, H_{Th}), 6.97 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 5.1 Hz, 2H, H_{Th}), 3.93-3.80 (m, 24H, OCH_2), 1.88-1.72 (m, 12H, CH), 1.71-1.40 (m, 48H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 48H, CH_2), 0.99-0.88 (m, 72H, CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (5 C_{Ph}-O), 149.4 (C_{Ph}-O), 138.4 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 136.5 (C_{Th}), 126.3 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 123.2, (CH_{Th}) 122.7 (6 C_{Ph}), 111.9 (5 CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 74.7 (C-I), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (5 O-CH_2), 39.9 (5 CH), 39.8 (CH), 30.9 (6 CH_2), 29.4 (5 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (5 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (6 CH_2), 14.3 (CH_3), 11.5 (5 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) :2955, 2923, 2857, 1602, 1532, 1483, 1460, 1402, 1323, 1268, 1207, 1082, 1030, 847, 782.

MS (MALDI) *m/z* : 3231.2 (M^+).

5',5'''-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(5-(4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene), **7TBT**, **25**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,250 g (0,095 mmol) de **22**, 15 mg (0,013 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 0,19 mmol de **7** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est lavé à l'éther pendant 16 heures, filtré et séché. 120 mg de produit sont obtenus sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 36 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.65-7.55 (m, 14H, H_{Th}), 7.45-7.32 (m, 26H, $H_{Ph,Th}$), 7.07 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{Th}), 6.97 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 5.0 Hz, 2H, H_{Th}), 3.96-3.78 (m, 28H, OCH_2), 1.9-1.72 (m, 14H, CH), 1.72-1.40 (m, 56H, CH_2), 1.4-1.2 (m, 56H, CH_2), 0.99-0.88 (m, 84H, CH_3)

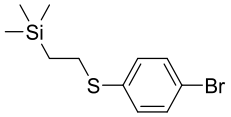
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.6 (6 C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 138.2 (6 C_{Th}), 137.8 (5 C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.2 (6 CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 123.3 (6 CH_{Th}), 123.1 (C_{Ph}), 122.8 (5 C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 112.8 (CH_{Ph}), 112.0 (5 CH_{Ph}), 72.1 (6 O-CH_2), 72.0 (O-CH_2), 39.9 (6 CH), 39.8 (CH), 30.9 (6 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (6 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (6 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (6 CH_2), 23.2 (CH_2), 14.3 (7 CH_3), 11.5 (6 CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2956, 2924, 2857, 1603, 1530, 1285, 1457, 1403, 1379, 1322, 1270, 1207, 1081, 1030, 846, 783, 691.

MS (MALDI) *m/z* : 3476.7 (MH^+)

Chapitre 3 : Ancrage d'une famille de fils moléculaires π-conjugués sur des surfaces métalliques

(2-((4-bromophenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **26**

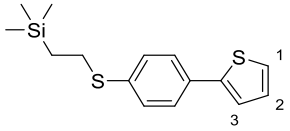


Dans un tube scellé muni d'un barreau aimanté, 12 g (64 mmol) de 4-bromothiophenol, 13,0 g (130 mmol) de vinyltrimethylsilane et 420 mg (2,56 mmol) d'azobisisobutyronitrile sont introduits. Le réacteur est porté à 100°C pendant 24h. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. 18,2 g de produit sont obtenus sous la forme d'huile marron, avec un rendement de 98%.

RMN ^{1}H ($CHCl_3$), δ (ppm) : 7.42-7.37 (m, 2H, H_{Ph}), 7.18-7.14 (m, 2H, H_{Ph}), 2.96-2.89 (m, 2H, S-CH_2), 0.94-0.87 (m, 2H, Si-CH_2), 0.05 (s, 9H, Si-CH_3).
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm): 7.15-7.12 (m, 2H, H_{Ph}), 6.92-6.89 (m, 2H, H_{Ph}), 2.70-2.65 (m, 2H, S-CH_2), 0.80-0.75 (m, 2H, Si-CH_2), -0.12 (s, 9H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) : 136.6 (C_{Ph}-S), 132.0 (CH_{Ph}), 130.6 (CH_{Ph}), 119.5 (C-Br), 29.8 (S-CH_2), 16.3 (Si-CH_2), -1.6 (Si-CH_3).

Ces données sont en accord avec la littérature.[153]

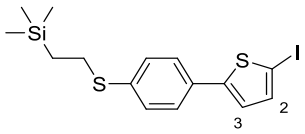
trimethyl(2-((4-(thiophen-2-yl)phenyl)thio)ethyl)silane **27**



Dans un ballon de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, 10,2 g (35,3 mmol) de **26**, 5 mL de THF et 5 mL de DMF sont introduis successivement. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote. Après dégazage, 15,78 g (42,3 mmol) de 2(tributylstannyl)thiophène, 538 mg de CuI et 1,6 g (1,41 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ sont ajoutés à contre-courant d'azote. Le mélange est alors porté à 80°C pendant 4 jours. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur une plug de silice/K_2CO_3(10%) et lavé avec du CH_2Cl_2. Après évaporation du solvant, le résidu est dissout dans un mélange éther/cyclohexane (1/1, 200 mL) pour être lavé avec une solution de NaCl sat. (2 x 150 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est cristallisé dans du méthanol à froid (-26°C). 7,25 g de produit sont obtenus sous forme de poudre blanche avec un rendement de 70%.

RMN ^{1}H ($CHCl_3$), δ (ppm): 7.56-7.52 (m, 2H, H_{Ph}), 7.33-7.30 (m, 2H, H_{Ph}), 7.29 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* =1.2 Hz, 1H, $H_{1,3}$), 7.26 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* =1.2 Hz 1H, $H_{1,3}$), 7.08-7.05 (dd, 1H, H_2), 3.01-2.95 (m, 2H, S-CH_2), 0.98-0.92 (m, 2H, Si-CH_2), 0.05 (s, 9H, Si-CH_3).
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm): 7.42-7.38 (m, 2H, H_{Ph}), 7.26-7.23 (m, 2H, H_{Ph}), 7.04 (dd, *J* = 3.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, $H_{1,3}$), 6.84 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* =1.2 Hz, 1H, $H_{1,3}$), 6.77 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, H_2), 2.84-2.8 (m, 2H, S-CH_2), 0.9-0.84 (m, 2H, Si-CH_2), -0.094(s, 9H, Si-CH_3
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm): 144.1 (C_{Th}-S), 136.6 (C_{Ph}-S), 132.1 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Ph},), 128.2 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Ph}), 124.7 (CH_{Th}), 123.0 (CH_{Th}), 29.7 (S-CH_2), 17.0 (Si-CH_2), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2952, 2887, 1593, 1488, 1428, 1402, 1245, 1164, 1093, 1011, 824, 809.
MSHR (APCI) : MH^+ Calculée 292.0848 ; Trouvée 293.0838.

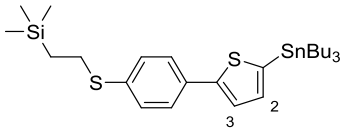
<u>(2-((4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **28**</u>



Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, 2,5 g (8,5 mmol) de **27** et 30 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote. 2,5 g (11,1 mmol) de N-iodosuccinimide sont ajoutés à contre-courant d'azote. Le mélange est porté à 50°C pendant 2 jours à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu puis ce dernier est extrait à l'ether (2 x 50 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (3 x 100mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 2,6 g de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre légèrement blanc cassé avec un rendement de 73%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.45-7.41 (m, 2H, H_{Ph}), 7.30-7.27 (m, 2H, H_{Ph}), 7.20 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, $H_{2,3}$), 6.94 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, $H_{2,3}$), 3.0-2.95 (m, 2H, S-CH_2), 0.97-0.92 (m, 2H, Si-CH_2), 0.05 (s, 1H, Si-CH_3)
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.17 (s, 4H, H_{Ph}), 6.89 (d, *J* = 3.6Hz, H_3), 6.49 (d, *J* = 3.6Hz, H_2), 2.83-2.78 (m, 2H, S-CH_2), 0.88-0.84 (m, 2H, Si-CH_2), -0.09 (s, 1H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 150.1 (C_{Th}-S), 138.1 (CH_{Th}), 137.5 (C_{Ph}-S), 131.1 (C_{Ph}), 129.2 (CH_{Ph}), 126.2 (CH_{Ph}), 124.4 (CH_{Th}), 72.2 (C-I), 29.6 (S-CH_2), 17.0 (Si-CH_2), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2951, 2919, 2850, 1591, 1487, 1422, 1269, 1248, 1094, 831, 813.
MSHR (APCI) : M^+ Calculée 417.9742 ; Trouvée 417.9750

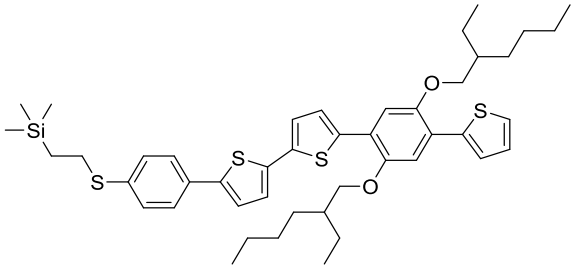
trimethyl(2-((4-(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)phenyl)thio)ethyl)silane **29**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 2,05 g (7,0 mmol) de **27**, puis 20 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -78°C et 4,8 mL (7.7 mmol) de *n*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte, la température est ramenée lentement à 0°C. Il est ensuite porté à -10°C et 2.09 mL (7,7 mmol) de Bu_3SnCl sont ajoutés en une seule fois. La solution est laissée à température ambiante, sous agitation, pendant une nuit. Après évaporation du solvant, le produit est dissout dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Après concentration, 4,07 g de produit sous forme d'une huile sont obtenus avec un rendement quantitatif.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.56-7.54 (m, 2H, H_{Ph}), 7.40 (d, J = 3.2 Hz, $H_{2,3}$), 7.32-7.28 (m, 2H, H_{Ph}), 7.13 (d, J = 3.2 Hz, $H_{2,3}$), 3.0-2.9 (m, 2H, S-CH_2), 1.7-1.5 (m, 6H, CH_2), 1.4-1.3 (m, 6H, CH_2), 1.2-1.1 (m, 6H, CH_2), 1.0-0.9 (m, 11H, CH_3, Si-CH_2), -0.095 (s, 9H, Si-CH_3).
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.54-7.50 (m, 2H, H_{Ph}), 7.36 (d, J = 3.2 Hz, $H_{2,3}$), 7.29-7.26 (m, 2H, H_{Ph}), 7.21 (d, J = 3.2 Hz, $H_{2,3}$), 2.9-2.8 (m, 2H, S-CH_2), 1.7-1.6 (m, 6H, CH_2), 1.42-1.34 (m, 6H, CH_2), 1.18-1.12 (m, 6H, CH_2), 0.94-0.84 (m, 11H, CH_3 et Si-CH_2), -0.095 (s, 9H, Si-CH_3).

(2-((4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **30**

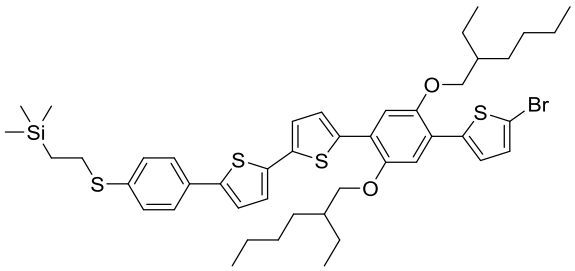


Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 2,5 g (6,0 mmol) de **28**, 277 mg (0,24 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 91 mg (0,48 mmol) de CuI et 5 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. 6,9 g (8,8 mmol) de **7** solubilisés dans 5 mL de THF sont introduits. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant une nuit. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré sur une plug de silice/K_2CO_3 (9/1) éluée avec CH_2Cl_2. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (2 x 50 mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur colonne de silice de 300g selon un gradient

cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 0/100). 1,85 g de produit sous la forme d'un solide jaune sont obtenus avec un rendement de 39%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 0.8 Hz, 1H, H_{Th}), 7.53 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.41-7.38 (m, 4H, $H_{Th,Ph}$), 7.26 (m, 2H, H_{Ph}), 7.22 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, H_{Th}), 7.15 (m, 1H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 6.97-6.94 (m, 2H, H_{Th}), 3.88-3.84 (m, 4H, O-CH_2), 2.87-2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.81-1.64 (m, 2H, CH), 1.64-1.44 (m, 8H, CH_2), 1.7-1.2 (m, 8H, CH_2), 0.87-0.83 (m, 14H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (2 C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 141.2 (C_{Th}), 138.4 (C_{Th}), 137.4 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph},), 126.1 (CH_{Th},), 126.0 (CH_{Ph}), 124.3 (2 CH_{Th}), 123.8 (2 CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 122.7 (C_{Ph}), 111.8 (2 CH_{Ph}), 72.1 (2 O-CH_2), 39.9 (2 CH), 31.0 (2 CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.4 (2 CH_2), 24.2 (2 CH_2), 23.3 (2 CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (2 CH_3), 11.5 (2 CH_3), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2953, 2861, 1526, 1486, 1451, 1403, 1261, 1249, 1210, 854, 829, 798.
MSHR (APCI) : M^+ Calculée 788.3245 ; Trouvée 788.3221.

(2-((4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **31**



Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, 1,9 g (2,4 mmol) de **30** et 150 mL de $CHCl_3$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote., 2,5 g (11,1 mmol) de N-bromosuccinimide solubilisés dans 100 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 0°C sur une heure. Le mélange est agité pendant 1 heure à 0°C à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu puis la phase organique est récupérée. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 200mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 2,05g de produit sont obtenus sous la forme d'un solide jaune avec un rendement quantitatif.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.51 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.41-7.38 (m, 2H, H_{Ph}), 7.33 (s, 1H, H_{Ph}), 7.28-7.24 (m, 2H, H_{Ph}), 7.22-7.20 (m, 2H, $H_{Ph,Th}$), 7.09 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 6.95 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 6.88 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}) 3.83-3.77 (m, 4H, O-CH_2), 2.87-2.81 (m, 2H, S-CH_2), 1.84-

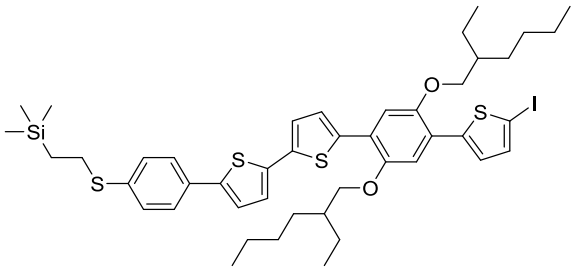
1.72 (m, 2H, CH), 1.68-1.38 (m, 8H, CH_2), 1.38-1.22 (m, 8H, CH_2), 0.98-0.84 (m, 14H, CH_3, Si-CH_2), -0.075 (s, 9H, Si-CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (C_{Ph}-O), 149.2 (C_{Ph}-O), 142.6 (C_{Ph}-S), 140.7 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 137.5 (C_{Th}), 137.0 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Th}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.1 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 124.8 (CH_{Th}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th},), 122.9 (C_{Ph}), 122.3 (C_{Ph}), 113.1 (C_{Th}-Br), 111.8 (CH_{Ph}), 111.4 (CH_{Ph}), 72.14 (O-CH_2), 72.11 (O-CH_2), 39.8 (CH), 39.7 (CH), 30.9 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.22 (CH_2), 24.18 (CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (2 CH_3), 11.5 (CH_3), 11.4 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2956, 2926, 2871, 1486, 1459, 1403, 1249, 1210, 1031, 854, 829, 792.

MS (MALDI) *m/z* : en cours.

<u>(2-((4-(5'-(4-(5-iodothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **32**</u>



Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, 1,2 g (1,5 mmol) de **30**, 5 mL de $CHCl_3$ et 20 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote et 0,443 g (1,98 mmol) de N-iodosuccinimide solubilisé sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 40°C pendant 16 heures à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu puis ce dernier est extrait au CH_2Cl_2 (2 x 50 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 100mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur colonne de silice de 120g en mode isocratique avec un mélange cyclohexane/CH_2Cl_2 (8/2). 0,640 de produit sont obtenus sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 55%.

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.5 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.41-7.37 (m, 2H, H_{Ph}), 7.31 (s, 1H, H_{Ph}), 7.26-7.23 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23-7.18 (m, 2H, $H_{Ph,Th}$), 7.14 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.09 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.05 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.85-3.77 (m, 4H, O-CH_2), 2.87-2.8 (m, 2H, S-CH_2), 1.85-1.73 (m, 8H, CH), 1.68-1.38 (m, 2H, CH_2), 1.38-1.24 (m, 2H, CH_2), 0.98-0.88 (m, 14H, CH_3, Si-CH_2), -0.075 (s, 9H, Si-CH_3).

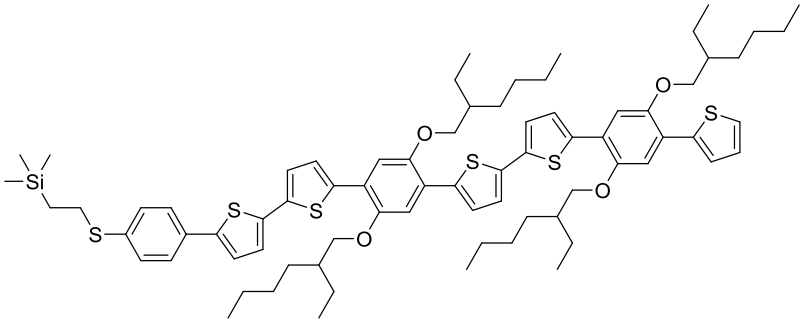
RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 149.9 (C_{Ph}-O), 149.7 (C_{Ph}-O), 145.6 (C_{Ph}-S), 142.9 (C_{Th}), 138.6, (C_{Th}) 130.0 (C_{Th}), 137.5 (C_{Th}), 137.2 (C_{Th}), 136.7 (C_{Th}), 131.8 (C_{Th}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.7 (CH_{Th}), 126.4

(CH_{Th}), 126.2 (CH_{Ph}), 124.6 (CH_{Th}), 124.1 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 112.0 (CH_{Ph}), 75.4 (C_{Ph}-I), 72.0 (O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 40.0 (CH), 39.9 (CH), 29.6 (S-CH_2), 29.53 (CH_2), 29.47 (CH_2), 24.43 (CH_2), 24.35 (CH_2), 23.53 (CH_2), 23.48 (CH_2), 16.9 (Si-CH_2), 14.44 (CH_3), 14.42 (CH_3), 11.5 (CH_3), 11.4 (CH_3), -1.8 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2957, 2924, 2870, 1540, 1526, 1485, 1461, 1421, 1249, 1211, 1022, 857, 831, 794.

MS (MALDI) *m/z* : 914.2 (M^+)

(2-((4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **33**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,600 g (0,558 mmol) de **13**, 26 mg (0,022 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, et 10 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. 0,357 g (0,614 mmol) de **29** solubilisés dans 10 mL de THF sont introduits. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 16 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré sur une plug de SiO_2/K_2CO_3 (9/1) puis le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur colonne de silice de 80g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 – 80/20). 0,605 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 84 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1,0 Hz, 1H, H_{Th}), 7.59 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.57 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.42-7.38 (m, 6H, $H_{Th,Ph}$), 7.36 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.27-7.24 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1 Hz, 1H, H_{Th}), 6.98-6.94 (m, 2H, H_{Th}), 3.91-3.82 (m, 8H, O-CH_2), 2.87-2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.86-1.7 (m, 4H, CH), 1.7-1.44 (m, 16H, CH_2), 1.4-1.24 (m, 16H, CH_2), 0.98-0.86 (m, 26H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).

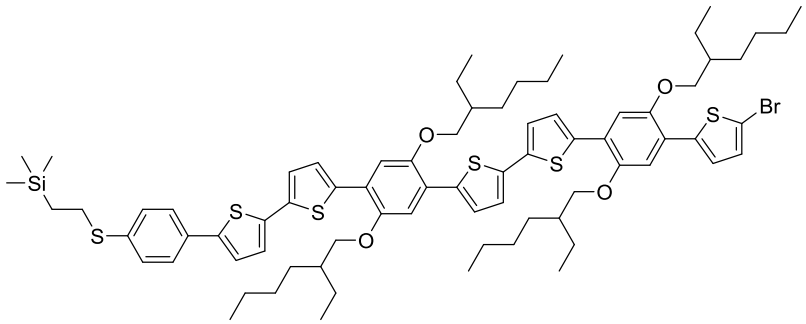
^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.6 (4 C_{Ph}-O), 142.9 (C_{Ph}-S), 138.4 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 137.6 (C_{Th}), 136.9 (C_{Th}), 129.4 (CH_{Ph}), 126.8 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 125.5 (CH_{Th}), 123.7 (CH_{Th}), 123.4 (CH_{Th}), 112.23 (2 CH_{Ph}), 112.00 (2 CH_{Ph}), 72.21 (O-CH_2), 72.18 (2 O-CH_2), 72.05 (O-CH_2), 39.94 (CH), 39.92 (CH), 39.90 (CH), 39.84 (CH), 31.01 (CH_2), 30.95 (2 CH_2), 30.83 (CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.45 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.32 (CH_2), 24.30 (3 CH_2), 24.23 (CH_2), 23.27 (3 CH_2), 23.21 (CH_2), 17.1 (Si-CH_2), 14.3 (4 CH_3), 11.5 (3 CH_3), 11.4 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2953, 2861, 1526, 1486, 1451, 1403, 1261, 1249, 1210, 854, 829, 798.

MS (MALDI) *m/z* : 1284.6 (M^+).

(2-((4-(5'-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane

34



Dans un ballon bicol de 50 mL, muni d'un barreau aimanté, 0,500 g (0,388 mmol) de **33** et 10 mL de $CHCl_3$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote., 69 mg (0,388 mmol) de N-bromosuccinimide solubilisés dans 5 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 0°C sur une heure. Le mélange est agité pendant 1 heure à 0°C à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu (50 mL) puis le milieu réactionnel est extrait au $CHCl_3$ (2 x 20 mL). Les phases organiques sont réunies puis lavées à l'eau (1x 50mL), avec une solution saturée de NaCl (1x 50mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 0,520 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement quantitatif.

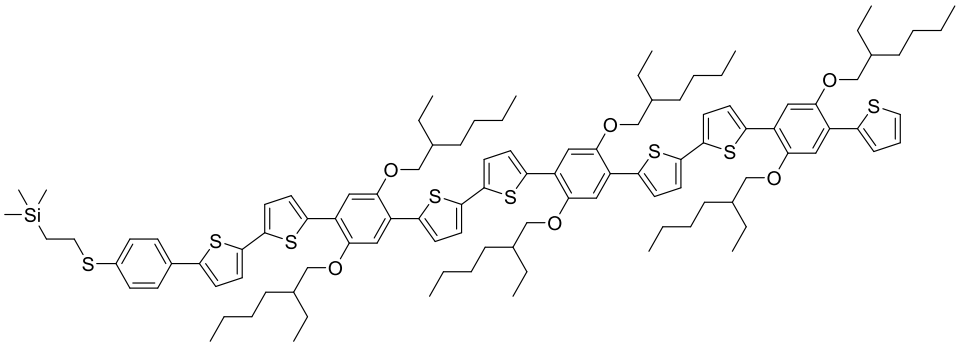
RMN ^{1}H (400MHz, C_6D_6), δ (ppm) : 7.59 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.56-7.54 (m, 2H, H_{Th}), 7.42-7.38 (m, 4H, $H_{Th,Ph}$), 7.37-7.34 (m, 2H, $H_{Th,Ph}$), 7.33 (s, 1H, H_{Ph}), 7.28-7.24 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.21 (s, 1H, H_{Ph}), 7.09 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 6.96 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 6.89 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 3.90-3.78 (m, 8H, O-CH_2), 2.87-2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.86-1.7 (m, 4H, CH), 1.7-1.4 (m, 16H, CH_2), 1.4-1.24 (m, 16H, CH_2), 0.98-0.86 (m, 26H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.59 (2 C_{Ph}-O), 149.57 (C_{Ph}-O), 149.3 (C_{Ph}-O), 142.8 (C_{Ph}-S), 140.8 (C_{Th}), 138.5 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 136.9 (C_{Th}), 131.8 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Ph}), 129.0 (CH_{Th}), 126.4 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 124.9 (CH_{Th}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.4 (CH_{Ph}), 112.8 (C_{Th}-Br), 112.1 (CH_{Ph}), 112.0 (2 CH_{Ph}), 111.5 (CH_{Ph}), 72.3 (2 O-CH_2), 72.2 (2 O-CH_2), 40.0 (CH), 39.92 (CH), 39.89 (CH), 39.77 (CH), 31.00 (CH_2), 30.96 (CH_2), 30.93 (CH_2), 30.86 (CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.44 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.39, (CH_2) 29.33 (CH_2), 24.32 (CH_2), 24.29 (2 CH_2), 24.23 (3 CH_2), 23.27 (CH_2), 23.21 (CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (4 CH_3), 11.48 (2 CH_3), 11.45 (CH_3), 11.35 (CH_3), -1.60 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2956, 2926, 2871, 1486, 1459, 1403, 1249, 1210, 1031, 854, 829, 792.

MS (MALDI) *m/z* : 1364.5 (M^+).

(2-((4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **35**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 1,30 g (0,83 mmol) de **17**, 38 mg (0,033 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 10 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. 0,58 g (0,99 mmol) de **29** solubilisés dans 10 mL de THF sont introduits. Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 16 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré sur une plug de SiO_2/K_2CO_3 (9/1) puis le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur colonne de silice de 200 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 – 80/20). 0,310 g de produit sous la forme d'une poudre orange rouge sont obtenus avec un rendement de 21 %.

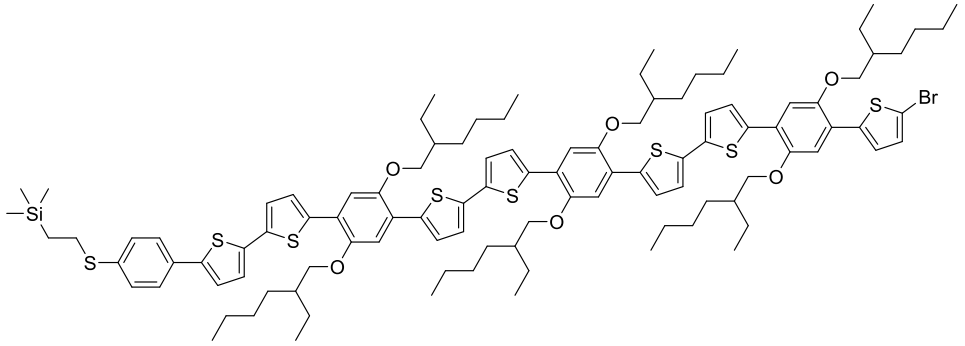
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61-7.55 (m, 6H, H_{Th}), 7.42-7.37 (m, 8H, $H_{Th,Ph}$), 7.37-7.35 (m, 4H, H_{Th}), 7.27-7.24 (m, 2H, H_{Ph}), 7.24 (d, *J* = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.07 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1 Hz, 1H, H_{Th}), 6.98-6.95 (m, 2H, H_{Th}), 3.91-3.82 (m, 12H, O-CH_2), 2.88-2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.88-1.72 (m, 6H, CH), 1.70-1.42 (m, 24H, CH_2), 1.42-1.24 (m, 24H, CH_2), 0.98-0.84 (m, 38H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).

^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.63 (5 C_{Ph}-O), 149.57 (C_{Ph}-O), 142.6 (C_{Ph}-S), 139.5 (C_{Th}), 138.5 (C_{Th}), 138.31 (C_{Th}), 138.25 (2 C_{Th}), 137.82 (2 C_{Th}), 137.76 (C_{Th}), 137.70 (C_{Th}), 137.4 (C_{Th}), 137.2 (C_{Th}), 136.9 (C_{Th}), 131.8 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Ph}), 126.9 (CH_{Th}), 126.3 (CH_{Th}), 126.27 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 125.8 (CH_{Th}), 125.5 (CH_{Th}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.6 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 123.2 (CH_{Th}), 123.0 (C_{Ph}), 122.87 (C_{Ph}), 122.83 (C_{Ph}), 122.77 (C_{Ph}), 122.71 (C_{Ph}), 122.68 (C_{Ph}), 112.9 (CH_{Ph}), 112.18 (CH_{Ph}), 112.09 (2 CH_{Ph}), 112.05 (CH_{Ph}), 72.2 (5 O-CH_2), 72.1 (O-CH_2), 39.92 (5 CH), 39.84 (CH), 31.01 (CH_2), 30.97 (4 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.8 (S- CH_2), 29.4 (5 CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (5 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (5 CH_2), 23.2 (CH_2), 17.1 (Si-CH_2), 14.3 (6 CH_3), 11.5 (5 CH_3), 11.4 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2957, 2926, 2856, 1485, 1466, 1406, 1321, 1249, 1212, 1035, 841,785.

MS (MALDI) *m/z* : 1780.8 (M^+).

(2-((4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **36**



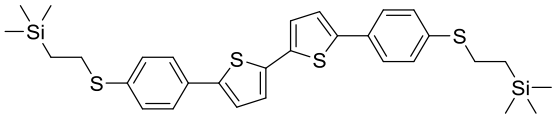
Dans un ballon bicol de 50 mL, muni d'un barreau aimanté, 0,260 g (0,146 mmol) de **35** et 15 mL de $CHCl_3$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote., 26 mg (0,146 mmol) de N-bromosuccinimide solubilisés dans 5 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 0°C pendant une heure. Le mélange est agité pendant 1 heure à 0°C à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu (50 mL) puis le milieu réactionnel est extrait au $CHCl_3$ (2 x 20 mL). Les phases organiques sont réunies puis lavées à l'eau (1 x 50mL), avec une solution saturée de NaCl (1 x 50mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 0,270 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement quantitatif.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61-7.57 (m, 3H, H_{Th}), 7.57-7.53 (m, 2H, H_{Th}), 7.42-7.39 (m, 6H, $H_{Th,Ph}$), 7.39-7.32 (m, 5H, $H_{Th,Ph}$), 7.28-7.25 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23 (d, J = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 7.21 (s, 1H, H_{Ph}), 7.09 (d, J = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 6.96 (d, J = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 6.89 (d, J = 4 Hz, 1H, H_{Th}), 3.90-3.79 (m, 12, O-CH_2), 2.87-2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.86-1.75 (m, 6H, CH), 1.70-1.42 (m, 24H, CH_2), 1.40-1.25 (m, 24H, CH_2), 1.0-0.85 (m, 38H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.55 (4 C_{Ph}-O), 149.52 (C_{Ph}-O), 149.3 (C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 140.7 (C_{Th}), 138.4 (C_{Th}), 138.3 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.0 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.78 (C_{Th}), 137.74 (C_{Th}), 137.67 (C_{Th}), 137.3 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Th}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.3 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.04 (CH_{Th}), 125.98 (CH_{Ph}), 124.7 (CH_{Th}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 123.1 (C_{Ph}), 122.9 (C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 122.6 (C_{Ph}), 122.2 (C_{Ph}), 113.0 (C_{Th}-Br), 112.0 (CH_{Ph}), 111.89 (CH_{Ph}), 111.85 (CH_{Ph}), 111.5 (CH_{Ph}), 72.2 (O-CH_2), 72.1 (5 O-CH_2), 39.9 (5 CH), 39.7 (CH), 30.97 (CH_2), 30.93 (3 CH_2), 30.90 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.43 (CH_2), 29.40 (3 CH_2), 29.37 (CH_2), 29.31 (CH_2), 24.29 (3 CH_2), 24.26 (2 CH_2), 24.19 (CH_2), 23.3 (5 CH_2), 23.2 (CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (6 CH_3), 11.47 (4 CH_3), 11.44 (CH_3), 11.3 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2956, 2926, 2871, 1486, 1459, 1403, 1249, 1210, 1031, 854, 829, 792.
MS (MALDI) *m/z* : 1858.7 (M^+).

Pour faciliter la nomenclature, les molécules à partir de **38** seront nommés suivant le modèle suivant : nTBT-TMS avec n le nombre d'unité de répétition de la brique moléculaire TBT.

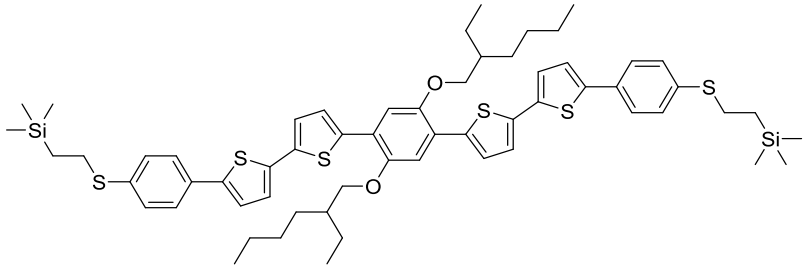
5,5'-bis(4-((2-(trimethylsilyl)ethyl)thio)phenyl)-2,2'-bithiophene **37**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 361 mg (1,31 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,23 mL (1,31 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 142 mg (1,31 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **28** (0,50 g, 1,19 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 3 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau, à l'éthanol et au pentane. Après séchage, 0,22 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 63%.

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.44-7.40 (m, 4H, H_{Ph}), 7.22-7.18 (m, 4H, H_{Ph}), 7.11 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 7.05 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 2.92-2.86 (m, 4H, S-CH_2), 0.89-0.83 (m, 4H, Si-CH_2), -0,04 (s, 18H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 142.8 (C_{Ph}-O), 137.0 (C_{Th}), 136.6 (C_{Th}), 131.6 (C_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.0 (CH_{Ph}), 124.7 (CH_{Th}), 123.7 (CH_{Th}), 29.7 (S-CH_2), 17.0 (Si-CH_2), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2951, 1486, 1446, 1402, 1259, 1245,1096, 894, 833, 797.
MS (MALDI) *m/z* : 582.2 (M^+).

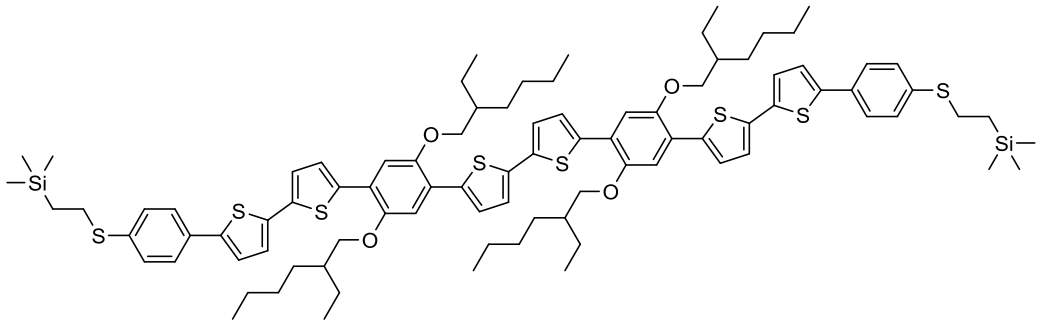
(((((2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis([2,2'-bithiophene]-5',5-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(sulfanediyl))bis(ethane-2,1-diyl))bis(trimethylsilane), 1TBT-TMS **38**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 1,12 g (1,4 mmol) de **5**, 138 mg (0,12 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 45 mg (0,24 mmol) de CuI et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 3,0 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 890 mg d'un solide orange avec un rendement de 55 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.56 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42-7.39 (m, 6H, H_{Ph}), 7.28-7.26 (m, 4H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.17-7.16 (m, 2H, H_{Th}), 6.96 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.89 (d, *J* = 5.2 Hz, 4H, O-CH_2), 2.87-2.82 (m, 4H, S-CH_2), 1.9-1.8 (m, 4H, CH), 1.7-1.4 (m, 8H, CH_2), 1.35-1.4 (m, 8H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 16H, Si-CH_2, CH_3), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.4 (C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 138.3 (C_{Th}), 137.3 (C_{Th}), 137.0 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.2 (CH_{Ph}), 126.0 (CH_{Ph}), 125.9 (CH_{Th}), 124.2 (CH_{Th}), 123.7 (CH_{Th}), 123.4 (CH_{Th}), 122.6 (C_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 72.0 (O-CH_2), 39.9 (CH), 30.9 (CH_2), 29.6 (S-CH_2), 29.4 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (CH_2), 16.9 (Si-CH_2), 14.3 (CH_3), 11.5 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2953, 2861, 1526, 1486, 1451, 1403, 1261, 1248, 1210, 1162, 1093, 1032, 1009, 854, 829, 799.
MS (MALDI) *m/z* : 1078.4 (M^+).

2TBT-TMS **39**



Voie A

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 33 mg (0,11 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,02 mL (0,11 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 13 mg (0,11 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **32** (0,50 g, 1,19 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau, à l'éthanol et au pentane. Après séchage, 0,22 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 63 %.

Voie B

Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 1,00 g (0,802 mmol) de **12**, 50 mg (0,032 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 10 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 10 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 0,6 mg d'un solide orange avec un rendement de 47 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.60 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.56 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.43-7.39 (m, 8H, $H_{Ph,Th}$), 7.38 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.28-7.25 (m, 4H, H_{Ph}), 7.24 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.17-7.16 (m, 2H, H_{Th}), 6.96 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.89 (d, *J* = 5.2 Hz, 8H, O-CH_2), 2.87-2.81 (m, 4H, S-CH_2), 1.88-1.79 (m, 4H, CH,), 1.7-1.4 (m, 16H, CH_2), 1.35-1.4 (m, 16H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 28H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).

RMN ^{13}C ($C_2D_2Cl_4$, 100°C), δ (ppm) : 149.7 (2 C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 138.4 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 137.5 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.96 (C_{Th}), 136.94 (C_{Th}), 131.6 (C_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.2 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Th}), 125.8 (CH_{Ph}), 124.1 (CH_{Th}), 123.6 (CH_{Th}), 123.4 (CH_{Th}), 123.2 (CH_{Th}), 123.16 (C_{Ph}), 122.9 (C_{Ph}), 112.67 (CH_{Ph}), 112.65 (CH_{Ph}), 72.7 (2 O-CH_2), 39.9 (CH), 30.81 (CH_2), 30.78 (CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.1 (2 CH_2), 24.18 (CH_2), 24.15 (CH_2), 22.8 (CH_2), 17.1 (Si-CH_2), 13.7 (2 CH_3), 11.07 (2 CH_3), -1.89 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2953, 2921, 2858, 1527, 1485, 1458, 1403, 1320, 1261, 1248, 1208, 1094, 1079, 1031, 853, 831, 790.

MS (MALDI) *m/z* : 1574.6 (M^+).

Nous avons pu observer une forte augmention du bruit de fond dans la région des aromatiques lorsque ce type de composé était concentré dans le chloroforme (Cf Figure ci dessous). Ceci étant probablement du à la formation d'agrégats, nous avons réalisé le spectre RMN du carbone dans le tetrachloroethane deutéré à 100 °C et avons pu obtenir un resultat satisfaisant.

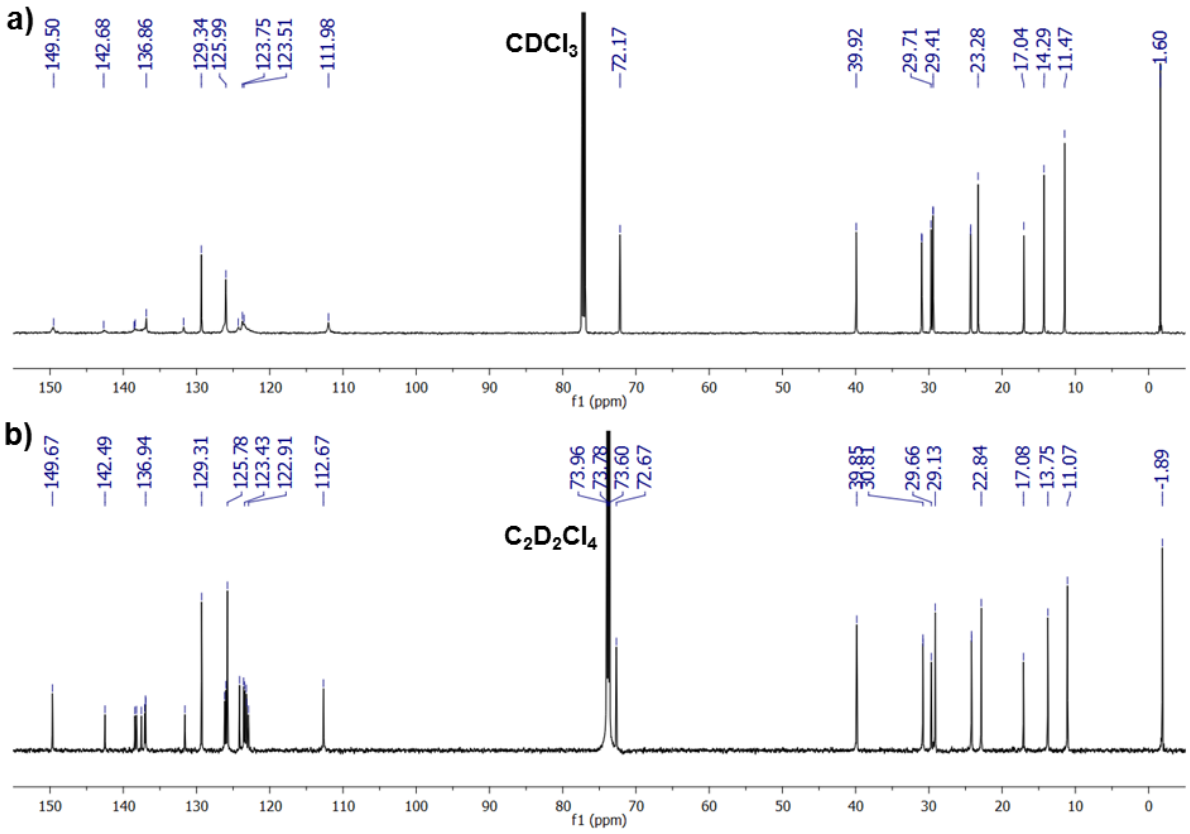
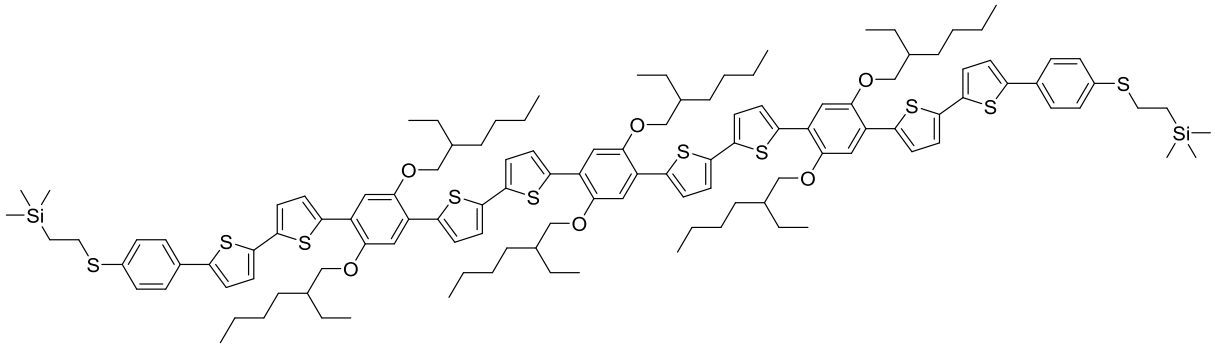


Figure. Spectre RMN ^{13}C du composé **39** dans a) du $CDCl_3$ à 25°C et b) $C_2D_2Cl_4$ à 100°C

3TBT-TMS **40**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,300 g (0,802 mmol) de **15**, 8 mg (0,007 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 45 mg (0,24 mmol) de CuI et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 0,171 mg d'un solide orange avec un rendement de 47 %.

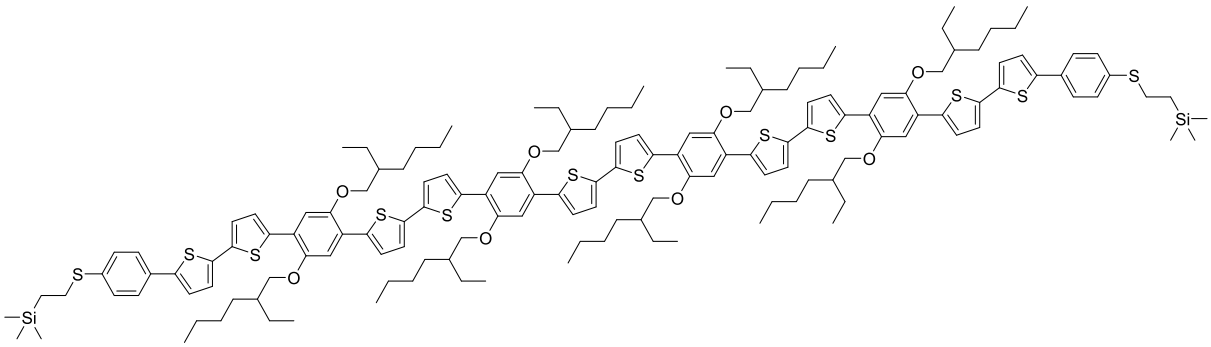
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.59 (m, 4H, H_{Th}), 7.56 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.43-7.36 (m, 14H, $H_{Ph,Th}$), 7.29-7.23 (m, 4H, H_{Ph}), 7.24 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.17-7.16 (m, 2H, H_{Th}), 6.96 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.89 (d, *J* = 5.2 Hz, 12H, O-CH_2), 2.87-2.81 (m, 4H, S-CH_2), 1.88-1.80 (m, 6H, CH,), 1.7-1.4 (m, 24H, CH_2), 1.35-1.4 (m, 24H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 40H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.48 (2 C_{Ph}-O), 149.45 (C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 138.3 (C_{Th}), 138.18 (C_{Th}), 138.12 (C_{Th}), 137.75 (C_{Th}), 137.70 (C_{Th}), 137.3 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.2 (CH_{Ph}), 126.23 (CH_{Th}), 126.19 (CH_{Th}), 125.99 (CH_{Th}), 125.95 (CH_{Ph}), 124.2 (CH_{Th}), 123.7 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 122.8 (C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 122.5 (C_{Ph}), 111.80 (CH_{Ph}), 111.76 (CH_{Ph}), 111.72 (CH_{Ph}), 72.0 (3 O-CH_2), 39.9 (3 CH), 30.95 (CH_2), 30.91 (2 CH_2), 29.6 (S-CH_2), 29.4 (3 CH_2), 24.26 (2 CH_2), 24.23 (CH_2), 23.3 (3 CH_2), 16.9 (Si-CH_2), 14.3 (3 CH_3), 11.5 (3 CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2953, 2921, 2858, 1527, 1485, 1458, 1403, 1320, 1261, 1248, 1208, 1094, 1079, 1031, 853, 831, 790.

MS (MALDI) *m/z* : 2070.8 (M^+)

4TBT-TMS **41**



Voie A

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 66 mg (0,24 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,04 mL (0,24 mmol) de 1,5-cyclooctadiène, 26 mg (0,24 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **34** (0,30 g, 0,22 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau, à l'éthanol. Après séchage, 0,26 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 92 %.

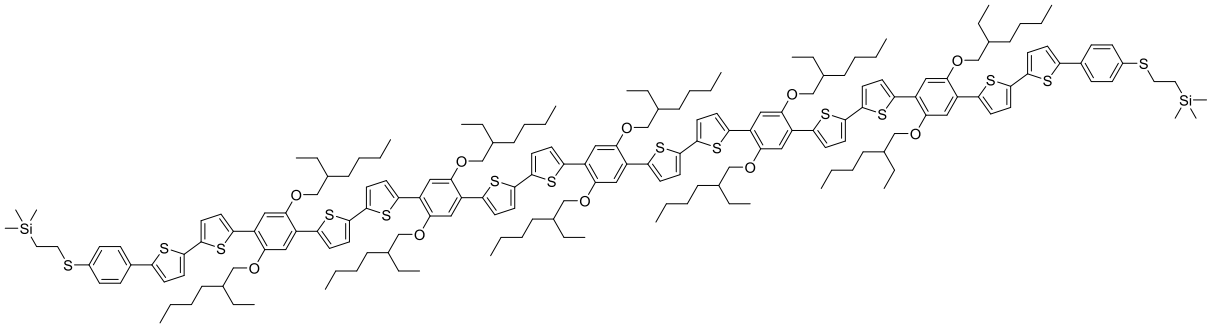
Voie B

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,190 g (0,085 mmol) de **15**, 4 mg (0,003 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 2 mg (0,006 mmol) de CuI et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaCl sat. (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 120 mg d'un solide orange avec un rendement de 55 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.59 (m, 6H, H_{Th}), 7.56 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.43-7.36 (m, 18H, $H_{Ph,Th}$), 7.29-7.25 (m, 4H, H_{Ph}), 7.24 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.17-7.16 (m, 2H, H_{Th}), 6.96 (d, J = 4 Hz, 2H H_{Th}), 3.92-3.82 (m, 16H, O-CH_2), 2.88-2.82 (m, 4H, S-CH_2), 1.88-1.78 (m, 8H, CH,), 1.7-1.4 (m, 32H, CH_2), 1.35-1.4 (m, 32H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 50H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.55 (3 C_{Ph}-O), 149.51 (C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 138.4 (C_{Th}), 138.23 (2 C_{Th}), 138.18 (C_{Th}), 137.81 (C_{Th}), 137.77 (C_{Th}), 137.76 (C_{Th}), 137.4 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.3 (2 CH_{Ph}), 126.28 (CH_{Th}), 126.25 (CH_{Th}), 126.04 (CH_{Th}), 126.00 (CH_{Ph}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 123.3 (3 CH_{Th}), 122.9 (C_{Ph}), 122.7 (2 C_{Ph}), 122.6 (C_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 72.0 (4 O-CH_2), 39.9 (4 CH), 30.9 (4 CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.4 (3 CH_2), 24.3 (4 CH_2), 23.3 (4 CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (4 CH_3), 11.5 (4 CH_3), -1.6 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2953, 2922, 2857, 1529, 1484, 1463, 1403, 1320, 1263, 1240, 1207, 1094, 1079, 1030, 851, 788.
MS (MALDI) *m/z* : 2567.1 (MH^+).

5TBT-TMS **42**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,190 g (0,085 mmol) de **21**, une pointe de spatule de $Pd(PPh_3)_4$, une pointe de spatule de CuI et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 60 mg d'un solide rouge avec un rendement de 67 %.

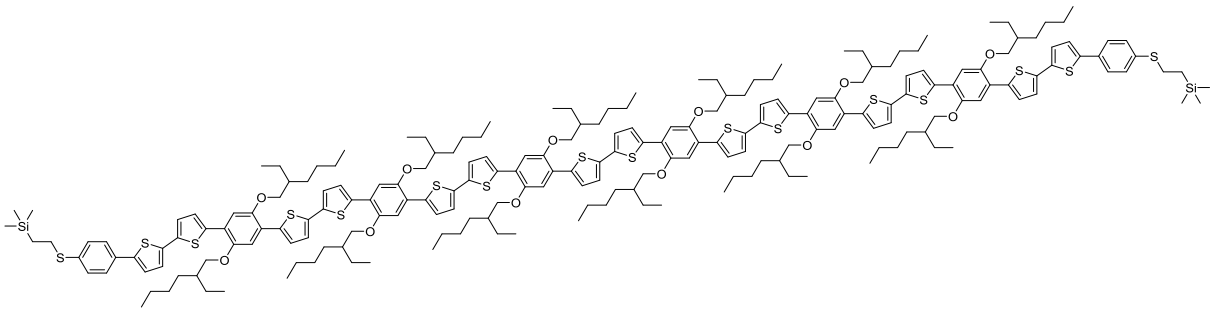
RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.58 (m, 8H, H_{Th}), 7.56 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42-7.37 (m, 22H, $H_{Ph,Th}$), 7.28-7.25 (m, 4H, H_{Ph}), 7.24 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.17-7.16 (m, 2H, H_{Th}), 6.96 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.94-3.83 (m, 20H, O-CH_2), 2.88-2.82 (m, 4H, S-CH_2), 1.88-1.78 (m, 10H, CH,), 1.7-1.4 (m, 40H, CH_2), 1.35-1.4 (m, 40H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 64H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (5 C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 138.4 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.1 (3 C_{Th}), 137.7 (4 C_{Th}), 137.3 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 126.33

(CH_{Th}), 126.28 (2 CH_{Th}), 126.03 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 124.2 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 123.3 (5 CH_{Th}), 122.82 (C_{Ph}), 122.81 (C_{Ph}), 122.7 (2 C_{Ph}), 122.5 (C_{Ph}), 111.8 (5 CH_{Ph}), 72.0 (5 O-CH_2), 39.9 (5 CH), 30.9 (5 CH_2), 29.6 (S-CH_2), 29.4 (5 CH_2), 24.3 (5 CH_2), 23.3 (5 CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.3 (5 CH_3), 11.5 (5 CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2953, 2922, 2857, 1529, 1484, 1463, 1403, 1320, 1263, 1240, 1207, 1094, 1079, 1030, 851, 788.

MS (MALDI) *m/z* : 3064.3 (MH^+)

<u>6TBT-TMS **43**</u>



Voie A

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 42 mg (0,154 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,03 mL (0,154 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 17 mg (0,154 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **36** (0,26 g, 0,14 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'eau, à l'éthanol. Après séchage, 0,17 g de produit sous la forme d'un solide orange sont obtenus avec un rendement de 68 %.

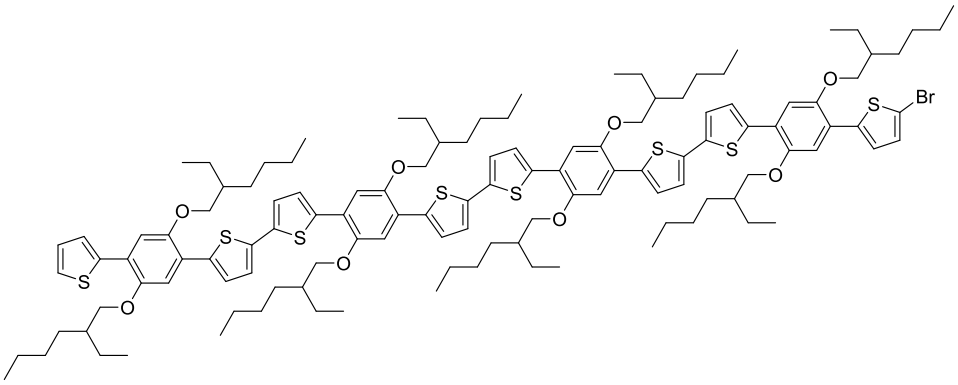
Voie B

Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,218 g (0,067 mmol) de **24**, une pointe de spatule de $Pd(PPh_3)_4$, une pointe de spatule de CuI et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au $CHCl_3$ (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaCl sat. (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par

un lavage à l'éther pendant 16 h, puis filtré pour obtenir 150 mg d'un solide rouge avec un rendement de 63 %.

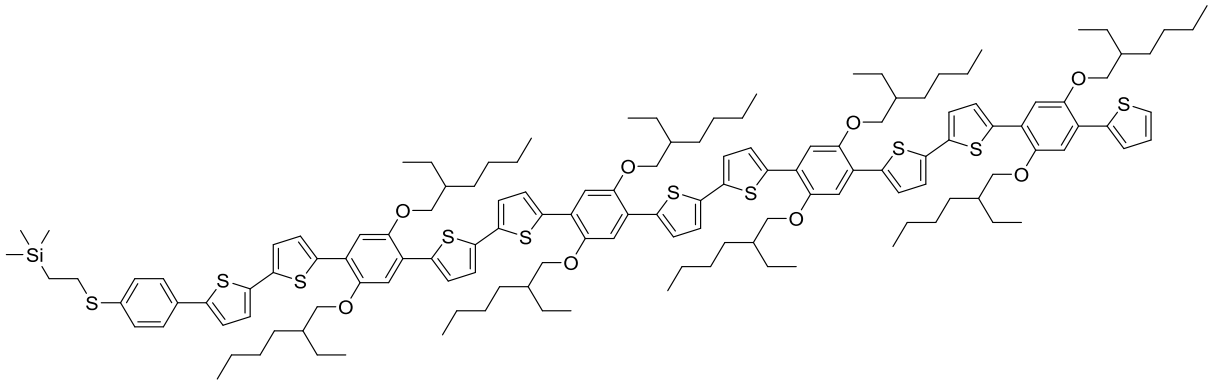
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.65-7.53 (m, 12H, H_{Th}), 7.45-7.33 (m, 26H, $H_{Ph,Th}$), 7.30-7.23 (m, 6H, H_{Ph}), 6.96-6.93 (m, 2H, H_{Th}), 3.96-3.84 (m, 24H, O-CH_2), 2.88-2.82 (m, 4H, S-CH_2), 1.90-1.75 (m, 12H, CH,), 1.75-1.40 (m, 48H, CH_2), 1.40-1.26 (m, 48H, CH_2), 0.95-0.85 (m, 76H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 18H, Si-CH_3).
RMN ^{13}C (151 MHz, $CDCl_3$) : 149.6 (6 C_{Ph}-O), 142.6 (C_{Ph}-S), 138.5 (C_{Th}), 138.3 (5 C_{Th}), 137.8 (5 C_{Th}), 137.4 (C_{Th}), 137.2 (C_{Th}), 136.9 (C_{Th}), 131.80 (C_{Ph}), 129.4 (CH_{Ph}), 126.3 (5 CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Ph}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.6 (CH_{Th}), 123.3 (5 CH_{Th}), 123.0 (C_{Ph}), 122.9 (4 C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 72.2 (6 O-CH_2), 39.9 (6 CH), 31.0 (6 CH_2), 29.7 (S-CH_2), 29.4 (6 CH_2), 24.3 (6 CH_2), 23.3 (CH_2), 17.1 (Si-CH_2), 14.28 (6 CH_3), 11.47 (6 CH_3), -1.59 (Si-CH_3).
IR (cm^{-1}) : 2953, 2922, 2857, 1529, 1484, 1463, 1403, 1320, 1263, 1240, 1207, 1094, 1079, 1030, 851, 788.
MS (MALDI) *m/z* : 3560.7 (MH^+).

5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-5'-(4-(5'-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-2,2'-bithiophene **44**



Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un barreau aimenté, 0,178 g (0,089 mmol) de **18** et 20 mL de $CHCl_3$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote., 16 mg (0,089 mmol) de N-bromosuccinimide solubilisés dans 5 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante pendant vingt minutes. Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu puis le milieu réactionnel est extrait au $CHCl_3$ (1 x 50 mL). La phase organique est récupérée, lavée à l'eau, avec une solution de NaCl sat. (2 x 75 mL), séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 0,195 g de produit sont obtenus sous la forme d'un solide rouge et utilisé directement sans autre purification.

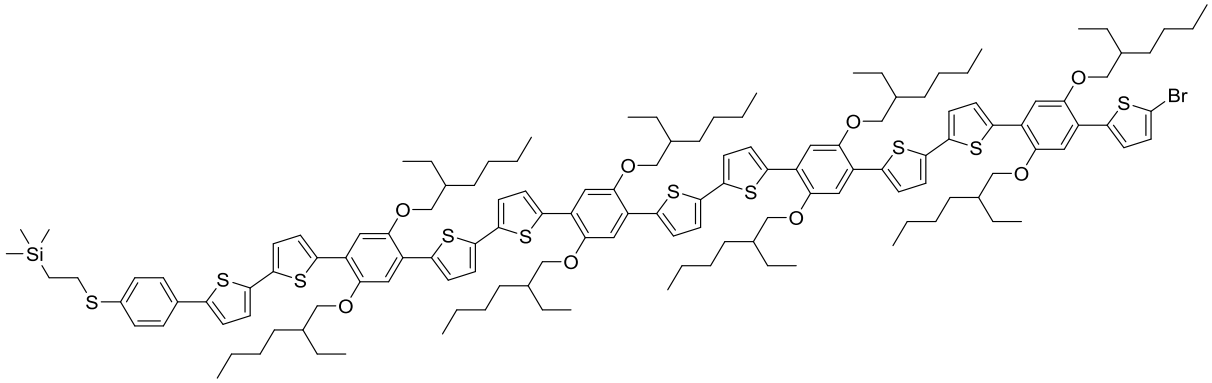
(2-((4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **45**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,190 g (0,09 mmol) de **44**, une pointe de spatule de $Pd(PPh_3)_4$, et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,6 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 70 mg d'un solide rouge avec un rendement de 34 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.55, m, 8H, H_{Th}), 7.43-7.38 (m, 10H, $H_{Ph,Th}$), 7.38-7.35 (m, 6H, $H_{Ph,Th}$), 7.27-7.24 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 3.8 Hz), 7.08 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 6.98-6.65 (m, 2H, H_{Th}), 3.94-3.84 (m, 16H, O-CH_2), 2.87-2.2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.88-1.78 (m, 8H, CH), 1.66-1.44 (m, 32H, CH_2), 1.40-1.24 (m, 32H, CH_2), 1.0-0.88 (m, 52H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).
^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) : 149.53 (6 C_{Ph}-O), 149.49 (C_{Ph}-O), 149.47 (C_{Ph}-O), 142.5 (C_{Ph}-S), 139.5 (C_{Th}), 138.4 (C_{Th}), 138.2 (C_{Th}), 138.21 (3 C_{Th}), 138.17 (C_{Th}), 138.16 (C_{Th}), 137.77 (C_{Th}), 137.74 (4 C_{Th}), 137.66 (C_{Th}), 137.3 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 136.8 (C_{Th}), 131.7 (C_{Ph}), 129.3 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Th}), 127.9 (CH_{Th}), 127.7 (CH_{Th}), 126.8 (CH_{Th}), 126.22 (5 CH_{Th}), 126.18 (CH_{Th}), 126.02 (CH_{Th}), 125.96 (CH_{Ph}), 125.8 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 124.2 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.5 (CH_{Th}), 123.3 (4 CH_{Th}), 123.0 (C_{Ph}), 122.8 (C_{Ph}), 122.73 (2 C_{Ph}), 122.72 (2 C_{Ph}), 122.65 (C_{Ph}), 122.55 (C_{Ph}), 112.7 (CH_{Ph}), 112.0 (CH_{Ph}), 111.9 (6 CH_{Ph}), 72.0 (7 O-CH_2), 71.9 (O-CH_2), 39.9 (7 CH), 39.8 (CH), 30.92 (CH_2), 30.96 (6 CH_2), 30.8 (CH_2), 29.6 (S-CH_2), 29.42 (CH_2), 29.39 (5 CH_2), 29.37 (CH_2), 29.29 (CH_2), 24.3 (7 CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (7 CH_2), 23.2 (CH_2), 17.0 (Si-CH_2), 14.30 (7 CH_3), 14.27 (CH_3), 11.46 (7 CH_3), 11.35 (CH_3), -1.62 (Si-CH_3).
MS (MALDI) *m/z* : 2278.0 (MH^+).

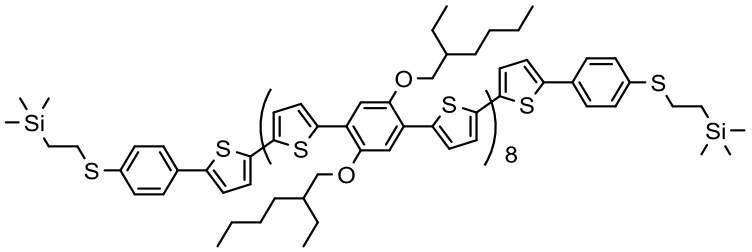
(2-((4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(4-(5'-(4-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)phenyl)thio)ethyl)trimethylsilane **46**



Dans un ballon bicol de 50 mL, muni d'un barreau aimenté, 0,065 g (0,028 mmol) de **45** et 10 mL de $CHCl_3$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote, 5 mg (0,089 mmol) de N-bromosuccinimide solubilisés dans 5 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à 0°C pendant vingt minutes. Le mélange est agité 2 heures à 0°C et pendant 16 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. Une solution de thiosulfate de sodium (1M) est ajoutée au milieu puis le milieu réactionnel est extrait au $CHCl_3$ (1 x 50 mL). La phase organique est récupérée, lavée à l'eau, avec une solution saturée de NaCl (2 x 75 mL), séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. 65 mg de produit sont obtenus sous la forme d'un solide rouge.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.58 (m, 4H, H_{Th}), 7.58-7.54 (m, 2H, H_{Th}), 7.43-7.32 (m, 14H, $H_{Ph,Th}$), 7.29-7.25 (m, 2H, H_{Ph}), 7.25-7.20 (m, 3H, $H_{Ph,Th}$), 7.08 (d, J = 4 Hz, H_{Th}), 6.97-6.95 (m, 2H H_{Th}), 6.88 (d, J = 4 Hz, H_{Th}), 3.92-3.78 (m, 16H, O-CH_2), 2.87-2.2.82 (m, 2H, S-CH_2), 1.88-1.78 (m, 8H, CH), 1.70-1.44 (m, 32H, CH_2), 1.40 1.24 (m, 32H, CH_2), 1.0-0.88 (m, 52H, CH_3, Si-CH_2), -0.07 (s, 9H, Si-CH_3).
MS (MALDI) *m/z* : en cours.

8TBT-TMS **47**



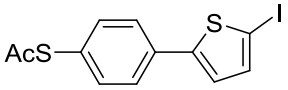
Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 9 mg (0,03 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,006 mL (0,03 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 3 mg (0,03 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **46** (65mg, 0.03 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'éthanol, au cyclohexane, au méthanol et au pentane. Après séchage, 55 mg de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 88 %.

RMN ^{1}H (THF), δ (ppm) : 7.65-7.55 (m, 20H), 7.45-7.38 (m, 16H), 7.35-7.30 (m, 6H), 7.28-7.20 (m, 18H), 4.15-4.10 (m, 32H), 3.06-3.0 (m, 2H), 2.02-1.91 (m, 16H), 1.66-1.32 (m, 108H), 1.1-0.86 (m, 108H), 0.07 (s, 18H).

RMN ^{13}C (151 MHz, THF-d^8) : 150.6 (8 C_{Ph}-O), 143.4 (C_{Ph}-S), 139.2 (C_{Th}), 139.1 (6 C_{Th}), 138.8 (6 C_{Th}), 138.3 (2 C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 132.6 (C_{Ph}), 130.1 (CH_{Th}), 127.1 (CH_{Ph}), 126.9, 126.6, 125.1, 124.8, 124.2, 123.9, 123.7, 123.6, 112.7 (5 CH_{Ph}), 112.6 (3 CH_{Ph}), 72.9 (8 O-CH_2), 41.1 (8 CH), 32.0 (8 CH_2), 30.4 (8 CH_2), 27.0 (S-CH_2), 24.2 (8 CH_2), 17.8 (Si-CH_2), 14.7 (8 CH_3), 11.8 (8 CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

MS (MALDI) *m/z* : 4553.1 (MH^+).

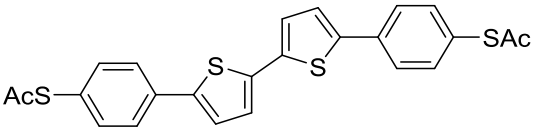
S-(4-(5-iodothiophen-2-yl)phenyl) ethanethioate **48**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 41.8 mg (0.10 mmol) de **28** sont introduits sous argon, puis 5.0 mL d'une solution de TBAF (1M dans THF, 5.0 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel devient rouge foncé et est laissé sous agitation pendant 1 heure puis 0.82 mL (10.0 mmol) de chlorure d'acétyle est ajouté goutte à goutte. Le milieu réactionnel devient orange clair. Après 30 minutes d'agitation supplémentaire, 100 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés au mélange réactionnel et ce dernier est neutralisé par une solution de $NaHCO_3$ (100 mL). La phase aqueuse est de nouveau extraite (2 x 30 mL) puis les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et filtrées sur une plug de SiO_2 en utilisant du dichlorométhane comme éluant. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 40 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40). Après séchage, 23.1 mg de produit sous la forme d'une poudre jaune sont obtenus avec un rendement de 64 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 7.57-7.53 (m, 2H, H_{Ph}), 7.43-7.39 (m, 2H, H_{Ph}), 7.23 (d, J = 3.9 Hz, H_{Th}), 7.01 (d, J = 3.9 Hz, H_{Th}), 2.44 (s, 3H, CH_3).

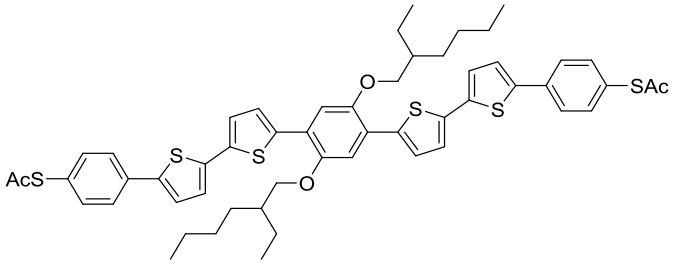
S,S'-([2,2'-bithiophene]-5,5'-diylbis(4,1-phenylene)) diethanethioate **49**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,100 g (0,305 mmol) de $Ni(COD)_2$, 0,054 mL (0,305 mmol) de 1,5-cyclooctadiène , 33 mg (0,305 mmol) de bipyridine sont introduits sous flux d'azote et dissouts dans 5 mL de toluène. La solution est agitée à température ambiante pendant 15 minutes. Une solution de **48** (0,10 g, 0,278 mmol) dans 5 mL de toluène est ajoutée au milieu réactionnel. Ce dernier est alors chauffé à 80°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est dilué dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis le résidu obtenu est repris dans une solution de HCl (1M). Le précipité est alors filtré et subit un lavage à l'éthanol et au pentane. Après séchage, 0,035 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 54 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.64 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.43 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.29 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 2.45 (s, 6H, CO-CH_3).

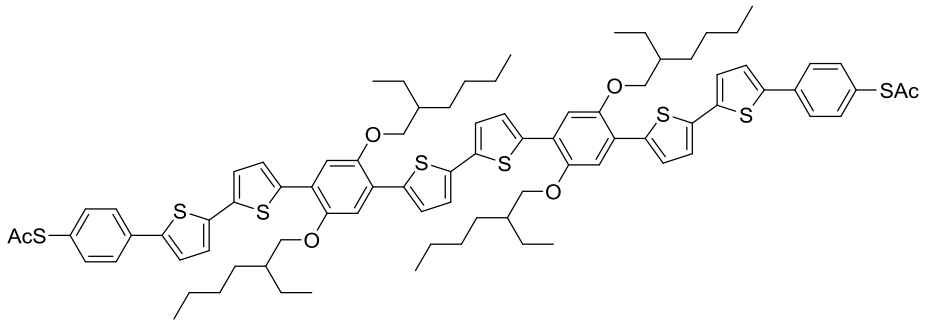
1(TBT)/2p(SAc) **50**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 100 mg (0,093 mmol) de **38** sont introduits puis 6,5 mL (6,5 mmol) d'une solution de TBAF (1M dans THF) sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient rouge). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure puis 0,4 mL (5,6 mmol) de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient orange). Après 30 minutes 100 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés au milieu réactionnel et ce dernier est neutralisé par une solution de $NaHCO_3$ (100 mL). La phase aqueuse est de nouveau extraite (2 x 30 mL) puis les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et filtrées sur une plug de SiO_2 avec CH_2Cl_2 comme éluant. La solution est concentrée sous pression réduite puis le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 40 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 – 60/40). 60 mg de produit sous la forme d'une poudre orange sont obtenus avec un rendement de 67 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.55 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42 (s, 2H, H_{Ph}), 7.41-7.37 (m, 4H, H_{Ph}), 7.35-7.30 (m, 4H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 7.14 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 6.93 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_{Th}), 3.90 (d, *J* = 5.5 Hz, 4H, O-CH_2), 1.89 (s, 6H, CO-CH_3), 1.86 - 1.78 (m, 2H, CH), 1.73-1.40 (m, 8H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 8H, CH_2), 0.99-0.87 (m, 12H, CH_3).
RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 192.4 (CO), 150.5 (C_{Ph}-O), 142.6 (C_{Ph}-S), 139.5 (C_{Th}), 138.7 (C_{Th}), 138.1 (C_{Th}), 135.7 (CH_{Th}), 135.6 (C_{Th}, C_{Ph}), 128.7 (CH_{Ph}), 127.1 (CH_{Th}), 126.7 (CH_{Ph}), 125.1 (CH_{Th}), 124.5 (CH_{Th}), 123.8 (C_{Ph}), 113.0 (CH_{Ph}), 72.5 (O-CH_2), 40.5 (CH), 31.6 (CH_2), 30.1 (CO<u>C</u>H_3), 30.0 (CH_2), 24.9 (CH_2), 23.9 (CH_2), 14.7 (CH_3), 11.9 (CH_3).
MS (MALDI) *m/z* : 962.3 (M^+).

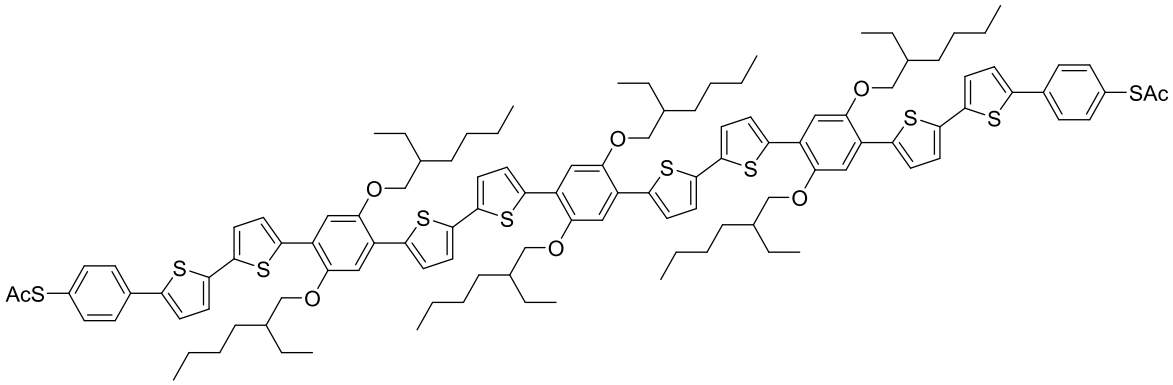
2(TBT)/2p(SAc) **51**



Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 200 mg (0,127 mmol) de **39** sont introduits puis 8,9 mL (8,9 mmol) d'une solution de TBAF (1M dans THF) sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient rouge). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure puis 0,54 mL (7,62 mmol) de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient orange). Après 30 minutes 100 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés au milieu réactionnel et ce dernier est neutralisé par une solution de $NaHCO_3$ (100 mL). La phase aqueuse est de nouveau extraite (2 x 30 mL) puis les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et filtrées sur une plug de SiO_2 avec CH_2Cl_2 comme éluant. La solution est concentrée sous pression réduite puis le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 40 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 – 60/40), pour obtenir 115 mg d'un solide rouge avec un rendement de 62 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7,6 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42 (s, 4H, H_{Ph}), 7.41-7.36 (m, 6H, H_{Ph}, H_{Th}), 7.35-7.30 (m, 4H, H_{Ph}), 7.23 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.14 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 6.93 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.92-3.87 (m, 8H, O-CH_2), 1.89 (s, 6H, CO-CH_3), 1.86-1.78 (m, 4H, CH), 1.73-1.40 (m, 16H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 16H, CH_2), 0.99-0.87 (m, 24H, CH_3).

3(TBT)/2p(SAc) **52**



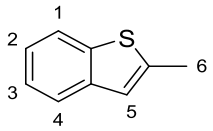
Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 100 mg (0,048 mmol) de **40** sont introduits puis 3,4 mL (3,4 mmol) d'une solution de TBAF (1M dans THF) sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient rouge). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure puis 0,2 mL (2,9 mmol) de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte à goutte (le milieu devient orange). Après 30 minutes 100 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés au milieu réactionnel et ce dernier est neutralisé par une solution de $NaHCO_3$(100 mL). La phase aqueuse est de nouveau extraite (2 x 30 mL) puis les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et filtrées sur une plug de SiO_2 avec CH_2Cl_2 comme éluant. La solution est concentrée sous pression réduite puis le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 40 g selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 0/100) pour obtenir 55 mg d'un solide rouge avec un rendement de 58 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7,6 (d, *J* = 4 Hz, 4H, H_{Th}), 7.55 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.42 (s, 6H, H_{Ph}), 7.41-7.36 (m, 8H, H_{Ph}, H_{Th}), 7.34-7.30 (m, 4H, H_{Ph}), 7.24 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.14 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 6.93 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 3.92-3.87 (m, 12H, O-CH_2), 1.88 (s, 6H, CO-CH_3), 1.86-1.78 (m, 4H, CH), 1.73-1.40 (m, 24H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 24H, CH_2), 0.99-0.87 (m, 36H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 194.3 (CO), 149.52 (2 C_{Ph}-O), 149.50 (C_{Ph}-O), 141.7 (C_{Ph}-S), 138.7 (C_{Th}), 138.2 (3 C_{Th}), 138.1 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 137.7 (C_{Th}), 137.1 (C_{Th}), 135.4 (C_{Ph}), 135.1 (CH_{Ph}), 126.8 (CH_{Th}), 126.29 (2 CH_{Th}), 126.25 (CH_{Ph}), 126.0 (CH_{Th}), 124.9 (CH_{Th}), 124.3 (CH_{Th}), 123.8 (CH_{Th}), 123.3 (CH_{Th}), 122.9 (C_{Ph}), 122.7 (C_{Ph}), 122.4 (C_{Ph}), 111.83 (CH_{Ph}), 111.79 (CH_{Ph}), 111.75 (CH_{Ph}), 72.0 (3 O-CH_2), 39.9 (3 CH), 31.0 (3 CH_2), 30.9 (CO$\underline{C}H_3$), 29.4 (3 CH_2), 24.3 (3 CH_2), 23.3 (3 CH_2), 14.3 (3 CH_3), 11.5 (3 CH_3).
MS (MALDI) *m/z* : 19574.7 (M^+).

Chapitre 4 : Mise au point d'outils moléculaires pour déterminer les propriétés de transport électronique au sein de fils organiques π-conjugués

Synthèse du motif photocommutable

2-methylbenzo[b]thiophene **53**

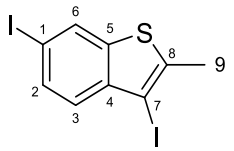


Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 3,49 g (26 mmol) de benzothiophène et 25 mL de THF sont successivement introduits. Le milieu est porté à une température de -78°C. 17,7 mL (28 mmol) de *n*-butyllithium (1,6M dans l'hexane,) sont introduits goutte à goutte et le milieu réactionnel est agité pendant une heure (un précipité rouge pâle apparaît). A -78°C, 1,8 mL de iodométhane sont introduits (le précipité devient blanc) et le mélange réactionnel est agité 2 heures. Ce dernier est transvasé dans un erlenmeyer contenant une solution saturée de NH_4Cl (20 mL) et le milieu est extrait à l'éther (2 x 25 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (1x50mL) puis séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous pression réduite. 3,72 g de produit sous la forme d'une huile qui cristallise avec un rendement de 97%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_1), 7.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_4), 7.30 (td, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, $H_{2,3}$), 7.24 (td, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, $H_{2,3}$), 6.98 (s, 1H, H_5), 2.59 (s, 3H, H_6).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 141, 140.6, 139.8, 124.2, 123.5, 122.6, 122.1, 121.7, 16.3.

Ces données sont en accord avec la littérature.[177]

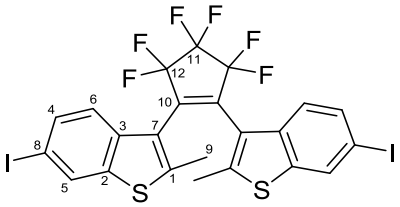
3,6-diiodo-2-methylbenzo[b]thiophene **54**



Dans un ballon de 50 mL, muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, 10 g (68 mmol) de **53**, 100 mL d'acide acétique, 6 mL d'acide sulfurique et 25 mL d'eau sont introduits. Une fois le milieu réactionnel complétement dissout, 8,7 g (34 mmol) d'iode et 7,2 g (34 mmol) de KIO_3 sont successivement introduits. Le milieu réactionnel est porté à 65°C pendant 1h30. Après refroidissement, le milieu réactionnel est introduit dans un erlenmeyer contenant une solution de NaOH (6M) et de la glace puis la phase organique est extraite au CH_2Cl_2 (2 x 100 mL). Cette phase organique est lavée avec une solution de $Na_2S_2O_3$ (3x200 mL), séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous pression réduite. Le résidu est filtré sur une « plug » de silice élué avec du cyclohexane. Après concentration sous pression réduite, le résidu est recristallisé dans l'éthanol à chaud. 8,9 g de produit sont obtenus sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 33 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 8.04 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_6), 7.66 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_2), 7.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H_3), 2.57 (s, 3H, H_9).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm): 140.9, 140.2, 140.1, 134.1 (C_2), 130.6 (C_6), 126.5 (C_3), 89.5 (C_1), 80.8 (C_7), 18.8 (C_9).
IR (cm^{-1}) : 2907, 1573, 1539, 1443, 1432, 1382, 1373, 1308, 1285, 1242, 1155, 1132, 1072, 1051, 1027, 1002, 899, 859, 800, 757, 724, 662.
MSHR (APCI) : M^+ Calculée 399.8280 ; Trouvée 399.8273.

3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(6-iodo-2-methylbenzo[b]thiophene) **55**

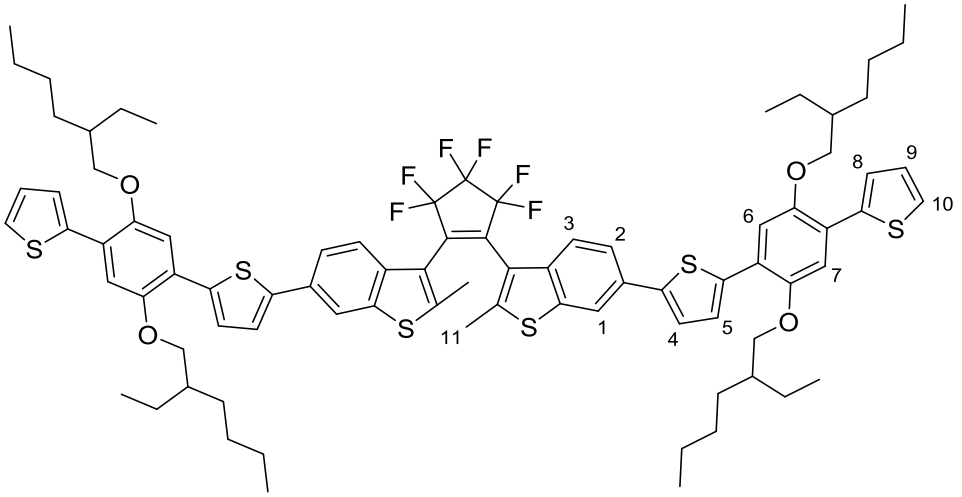


Dans un bicol de 50 mL muni d'un barreau aimenté, 500 mg (1,25 mmol) de **54** et 10 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -100°C et 0,8 mL (1,25 mmol) de *n*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à une température constante de -100°C pendant une heure (le mélange devient jaune). Toujours à une température de -100°C, 80 µL (0,625 mmol) de perfluorocyclopentène sont ajoutés en une seule fois. On laisse alors la solution revenir à

température ambiante. Le milieu réactionnel est neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique (1M) puis ce dernier est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée trois fois avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par flash chromatographie en utilisant du cyclohexane comme éluant pour obtenir 245 mg de produit, sous la forme d'une poudre blanche (54% de rendement).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm):
Forme anti-parallèle: 7.99 (s, 1H, H_5), 7.65 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_4), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_6), 2.47 (s, 3H, H_9).
Forme parrallèle: 7.89 (s, 1H, $H_{5'}$), 7.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, $H_{4'}$), 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, $H_{6'}$), 2.19 (s, 3H, $H_{9'}$).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$):
Forme anti-parallèle: 143.6 (C_1), 140.2 (C_2), 137.5 (C_3), 133.8 (C_4), 130.8 (C_5), 123.5 (C_6), 119.0 (C_7), 89.2 (C_8), 15.2 (C_9).
Forme anti-parallèle: 143.1 ($C_{1'}$), 140.1 ($C_{2'}$), 137.5 ($C_{3'}$), 133.7 ($C_{4'}$), 130.6 ($_{C5'}$), 123.1 ($C_{6'}$), 119.2 ($C_{7'}$), 89.4 ($C_{8'}$), 15.2 ($C_{9'}$).
IR (cm^{-1}) : 2920, 1579, 1525, 1446, 1382, 1344, 1287, 1266, 1243, 1194, 1136, 1103, 1077, 1047, 999, 957, 863, 823, 801, 773, 756, 718.
Ces résultats sont en accord avec la littérature.[178]

3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(6-(5-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)thiophen-2-yl)-2-methylbenzo[b]thiophene) **56**

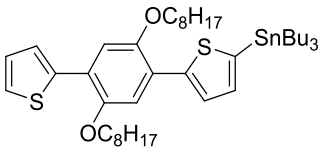


Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,400 g (0,555 mmol) de **55**, 26 mg (0,022 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 8 mg (0,044 mmol) de CuI et 1 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,2 mmol de **7**

solubilisés dans 1 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (2 x 50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaCl sat. (2 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un mélange isocratique cyclohexane/toluène$_2$, (80/20), pour obtenir 300 mg de produit sous la forme d'une huile de couleur verte avec un rendement de 37 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.96 (s, 1.3H, H_1), 7.88 (s, 0.7H, $H_{1'}$), 7.68-7.66 (m, 2.6H, $H_{2,3}$), 7.58-7.48 (m, 4.8H, $H_{2',5,8}$), 7.36-7.32 (m, 2.7H, $H_{3',10}$), 7.28-7.27 (m, 4H, $H_{6,7}$), 7.24-7.22 (m, 2H, H_4), 7.12-7.08 (m, 2H, H_9), 4.04-3.94 (m, 8H, O-CH_2), 2.51 (s, 1.9H, $H_{11'}$), 2.25 (s, 3.9H, H_{11}), 1.92-1.81 (m, 4H, CH), 1.66-1.4 (m, 16H,CH), 1.4-1.26 (m, 16H, CH), 1.0-0.84 (m, 12H,CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.5 (2 C_{Ph}-O), 143.3, 143.2,142.7, 139.4, 139.31, 139.25, 139.2, 138.0, 137.5, 131.5, 129.2, 128.4, 126.8, 126.5, 125.8, 125.4, 123.5, 123.2, 123.1, 123.0, 122.9, 122.8, 122.5, 122.2, 119.5, 119.3, 118.8, 118.6, 112.8 (CH_{Ph}), 112.1 (CH_{Ph}), 72.1 (CH_2-O), 71.9 (CH_2-O), 53.6, 39.9 (CH), 39.8 (CH), 31.0 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.2 (2 CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 15.4 (CH_3), 14.28 (CH_3), 14.26 (CH_3), 11.43 (CH_3), 11.35 (CH_3).
IR (cm^{-1}): 2957, 2927, 2871, 1581, 1497, 1465, 1403, 1339, 1272, 1211, 1147, 1032, 796, 694.
MS (MALDI) *m/z* : 1460.5 (M^+).

(5-(2,5-bis(octyloxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)thiophen-2-yl)tributylstannane **57**

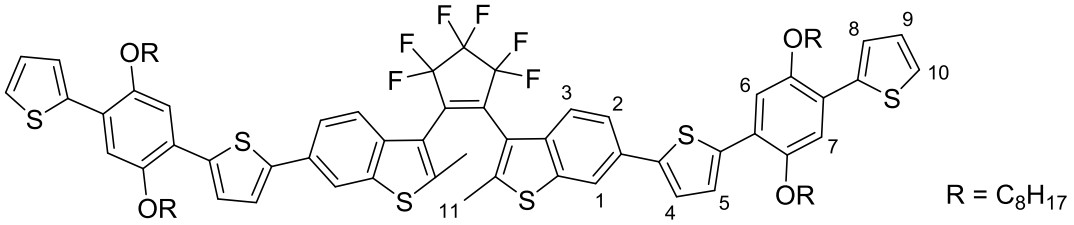


Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 4,00 g (8,02 mmol) de 2,2'-(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylene)dithiophene[57,242] et 80 mL de THF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Le mélange est refroidi à -60°C et 5,5 mL (8,8 mmol) de *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte, la température est ensuite ramenée lentement à 0°C et le mélange devient brun. Le milieu réactionnel est ensuite porté à -10°C et 2,4 mL (8,8 mmol) de Bu_3SnCl sont ajoutés en une seule fois. La solution est laissée à température ambiante, sous agitation, pendant 16 heures. Après évaporation du solvant, le produit est dissout dans CH_2Cl_2 puis filtré sur célite. Après concentration, 2,21 g de produit sous forme d'une huile brune sont obtenus avec un rendement brut de 70 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : = 7.67 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.54 (m, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.33 (m, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H, H_{Th}), 7.26 (m, 2H, H_{Ph}), 7.16 (dd, *J* = 3.6

Hz, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Th}), 7.09 (m, J = 3.6 Hz, J = 2.0 Hz, 1H, H_{Th}), 4.08 (t, J = 6.4 Hz, 4H, O-CH_2), 1.90 (m, 4H, CH_2), 1.63-1.57 (m, 10H, CH_2), 1.39-1.30 (m, 22H, CH_2), 1.13 (m, 6H, CH_2), 0.93-0.88 (m, 15H, CH_3).

3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(6-(5-(2,5-bis(octyloxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)thiophen-2-yl)-2-methylbenzo[b]thiophene) **58**



Dans un ballon bicol de 25 mL muni d'un barreau aimanté, 500 mg (0,69 mmol) de **55**, 32 mg (0,027 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 10 mg (0,055 mmol) de CuI et 1 mL de DMF sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 960 mg (1,53 mmol) de dérivé monostannylé **57** solubilisés dans 1 mL de THF sont introduits. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C, sous agitation, pendant 24 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur une plug de célite éluée au CH_2Cl_2 puis la phase organique est extraite et lavée à l'eau salée afin d'éliminer le DMF. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ avant d'être concentrée. Le filtrat est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/toluène (80/20). 280 mg d'un solide vert sont obtenus avec un rendement de 28 %.

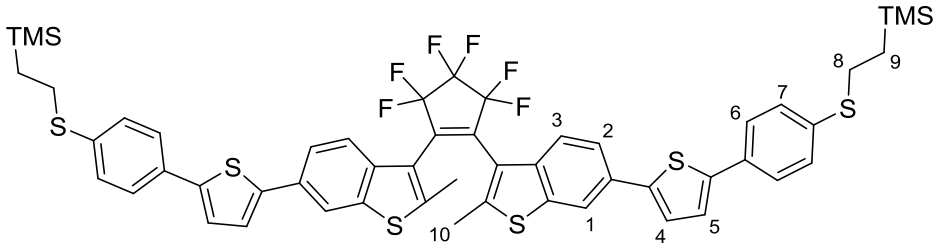
RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.96 (s, 1.3H, H_1), 7.87 (s, 0.7H, $H_{1'}$), 7.70-7.66 (m, 2.6H, $H_{2,3}$), 7.58-7.48 (m, 4.8H, $H_{2',5,8}$), 7.36-7.32 (m, 2.7H, $H_{3',10}$), 7.28-7.27 (m, 4H, $H_{6,7}$), 7.25-7.21 (m, 2H, H_4), 7.13-7.08 (m, 2H, H_9), 4.16-4.04 (m, 8H, O-CH_2), 2.51 (s, 1.9H, $H_{11'}$), 2.24 (s, 3.9H, H_{11}), 1.96-1.82 (m, 8H, CH_2), 1.75-1.45 (m, 20H,CH_2), 1.45-1.24 (m, 20H, CH_2), 1.04-0.88 (m, 12H,CH_3).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.4 (2 C-O), 143.3, 143.2, 139.2, 139.1, 137.5, 131.4, 126.7, 126.4, 125.9, 125.3, 123.5,123.3, 123.1, 122.8, 122.6, 122.5, 119.3, 118.8 (CH_{Ph}), 112.8 (CH_{Ph}), 112.3 (CH_{Ph}), 69.8 (2 CH_2-O), 32.0 (CH_2), 31.96 (CH_2), 29.63 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.48 (CH_2), 29.4 (CH_2), 26.5 (CH_2), 26.4 (CH_2), 22.8 (CH_3), 14.3 (CH_3), 14.2 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2925, 2855, 1496, 1466, 1405, 1340, 1273, 1214, 1147, 1047, 794, 695.

MS (MALDI) *m/z* : 1460.5 (M^+).

(((((((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene-3,6-diyl))bis(thiophene-5,2-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(sulfanediyl))bis(ethane-2,1-diyl))bis(trimethylsilane) **59**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,500 g (0,694 mmol) de **55**, 32 mg (0,028 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, et 5 mL DMF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 1,4 mmol de **29** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une plug de dicalite. Le filtrat est extrait au $CHCl_3$ (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaCl sat. (3 x 100 mL), séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 60/40), pour obtenir 110 mg de produit sous la forme d'une huile de couleur verte avec un rendement de 15 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.93 (s, 1.3H, H_1), 7.84 (s, 0.7H, $H_{1'}$), 7.67-7.63 (m, 2.6H, $H_{2,3}$), 7.57-7.53 (m, 4H, $H_{6,7}$), 7.53-7.45 (m, 2.6H, $H_{2'}$, $H_{4,5}$), 7.34-7.27 (m, 6H, $H_{4,5,6,7}$), 7.24-7.21 (m, 0.6H, $H_{3'}$), 3.03-2.95 (m, 4H, H_8), 2.5 (s, 2.1H, $H_{10'}$), 2.24 (s, 3.9H, H_{10}), 0.98-0.90 (m, 4H, H_9), 0.06 (s, 18H, Si-$(CH_3)_3$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 143.6, 143.5, 143.4, 142.8, 139.2, 137.6, 137.0, 131.7, 131.0, 129.3, 126.0, 124.5, 124.1, 124.0, 123.0, 122.9, 118.9, 118.7, 29.7 (S-CH), 17.7 (Si-CH_2), 15.5 (CH_3), -1.6 (Si-CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2952, 2918, 1595, 1554, 1496, 1471, 1444, 1405, 1339, 1271, 1249, 1192, 1147, 1113, 1095, 1047, 999, 962, 858, 840, 795.

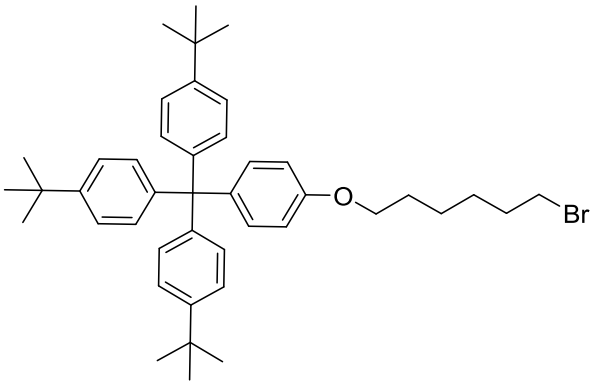
MS (MALDI) *m/z* : 1048.16 (M^+).

AUTO-ASSEMBLAGE DU PHOTOCOMMUTATEUR SUR HPOG MIS EN ŒUVRE A L'IS2M DE MULHOUSE.

Avant tout dépôt de molécules, les échantillons de graphène ont été préparés sous UHV en chauffant le substrat de 6H-SiC(0001) dopé n à 900K durant plusieurs heures puis à 1500K pendant 30s[188,243-246]. Les molécules commerciales de chez TCI Europe ainsi que les molécules diaryl-alcoxyTBT$_1$ à chaines branchées ont été déposées par évaporation sous-vide avec l'échantillon d'EG-SiC à température ambiante. Les conditions de dépôt pour la molécule commerciale sont les suivantes: température d'évaporation de 125°C durant 3 min avec la pression dans l'enceinte de 7.7 10^{-6} mbar et de 215°C, 3 min, 4.1 10^{-7} mbar pour les diaryl-alcoxyTBT$_1$ avec les chaines alcoxy branchées. Les échantillons ont été alors analysés in-situ à l'aide d'un STM de chez Omicron fonctionnant à 77K sous UHV (pression de l'ordre de 10^{-11}mbar). Les images STM ont été réalisées à l'aide d'une pointe Pt-Ir avec la tension appliquée à l'échantillon. Un amplificateur lock-in a été couplé à l'électronique de mesure avec une tension modulée de ±20mV. Pour l'étude en solution, les molécules de diaryl-alcoxyTBT$_1$ avec les chaines linéaires ont été dissoutes dans du 1-phenyloctane (Aldrich, 98%) avec une concentration allant de 6 10^{-5} à 3 10^{-4} mol.L^{-1} et une goutte de cette solution est déposée sur une surface récemment clivée de HOPG (Bruker). Le 1-phenyloctane est un solvant souvent utilisé en imagerie STM en milieu liquide du fait de son point de fusion élevé et car il ne forme pas une monocouche stable à la surface empêchant l'auto-assemblage des molécules de diaryl-alcoxyTBT1 sur le HOPG.[192,247] Avant le dépôt, la solution est maintenue pendant 20 minutes devant une lampe à vapeur de sodium afin d'avoir un maximum de molécules dans la même conformation (ici, la forme ouverte) dans la goutte déposée sur le HOPG. L'imagerie STM a été réalisée à l'aide d'un microscope AFM/STM Nanoscope V de chez Veeco fonctionnant sous conditions ambiantes avec la pointe en Pt-Ir plongée dans la goutte durant l'imagerie. Les images STM ont été réalisées en mode à hauteur constante avec la tension appliquée à l'échantillon. Toutes les images STM ont été traitées à l'aide du logiciel WSxM .[248]

Nanoparticules d'or

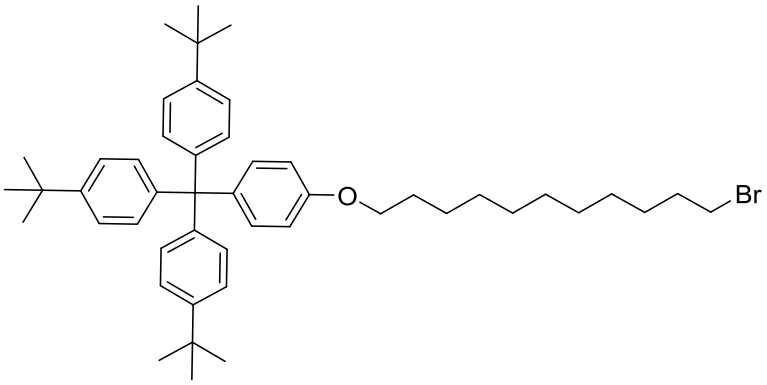
4,4',4"-((4-((6-bromohexyl)oxy)phenyl)methanetriyl)tris(tert-butylbenzene) **60**



Dans un ballon bicol de 250 mL muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, 3,0 g (5.9 mmol) de 4-(tris(4-(tert-butyl)phenyl)methyl)phenol,[242] 14,5 g (5,9 mmol) de dibromohexane, 4,11 g (29.7 mmol) de K_2CO_3 et 100 mL d'acétonitrile sont introduits. Le réacteur est alors purgé trois cycles vide/azote. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous agitation pendant une nuit. Le milieu réactionnel est filtré et lavé avec CH_2Cl_2. Après évaporation du filtrat, une « plug » de silice est réalisée, éluée au CH_2Cl_2. Après concentration du filtrat, le produit est alors purifié par flash chromatographie selon un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 80/20). 2,8 g de produit sont obtenus avec un rendement 71%.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.25-7.21 (m, 6H, H_{Ph}), 7.11-7.06 (m, 8H, H_{Ph}), 6.77-6.74 (m, 2H, H_{Ph}), 3.94 (t, J = 6.4 Hz, 2H, O-CH_2), 3.43 (t, J = 6.8 Hz, 2H, Br-CH_2), 1.92-1.82 (m, 2H, CH_2), 1.8-1.78 (m, 2H, CH_2), 1.52-1.48 (m, 4H, CH_2), 1.25 (s, 27H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 157.0 (C_{Ph}-O), 148.4 (C_{Ph}), 144.3 (C_{Ph}), 139.6 (C_{Ph}), 132.4 5 (CH_{Ph}), 130.9 (CH_{Ph}), 124.2 (CH_{Ph}), 113.1 (CH_{Ph}), 67.7 (CH_2-O), 63.2 (CAr_4), 34.4 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 33.9 (CH_2-Br), 32.9 (CH_2), 31.5 ($C(\underline{C}H_3)_3$), 29.3 (CH_2), 28.1 (CH_2), 25.5 (CH_2).
IR (cm^{-1}) : 2959, 2931, 2903, 2865, 1607, 1580, 1505, 1470, 1460, 1393, 1362, 1268, 1247, 1183, 1109, 1017, 842, 822.
MSHR (EI) : M^+ Calculée 666.3431 ; Trouvée 666.3413.

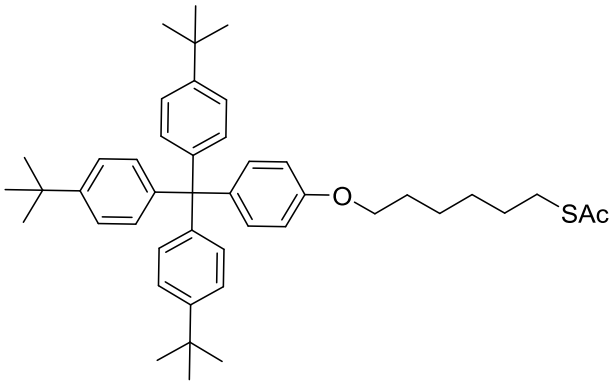
4,4',4"-((4-((11-bromoundecyl)oxy)phenyl)methanetriyl)tris(tert-butylbenzene) **61**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 3,0 g (5,9 mmol) de 4-(tris(4-(tert-butyl)phenyl)methyl)phenol[242], 1,49 g (5,9 mmol) de bromoundecanol et 1,56 g (5,9 mmol) de triphénylphosphine sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote. Sont ajoutés 20 mL de THF puis un bain de glace est placé sous le ballon. Sont alors introduits goutte à goutte 1,2 g (5,9 mmol) de DIAD en contrôlant la température pour qu'elle n'excède pas 5°C. Le milieu réactionnel est agité sous azote pendant une nuit à température ambiante. Le lendemain, le milieu réactionnel est concentré puis le résidu est purifié par une plug de silice éluée avec un mélange cyclohexane/dichlorométhane (7/3). 2,84 g de produit sont alors obtenus sous la forme d'une poudre blanche, avec un rendement de 64 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.25-7.21 (m, 6H, H_{Ph}), 7.11-7.06 (m, 8H, H_{Ph}), 6.77-6.74 (m, 2H, H_{Ph}), 3.93 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, O-CH_2), 2.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, Br-CH_2), 1.9-1.82 (m, 2H, H_{alk}), 1.8-1.73 (m, 2H, CH_2), 1.46-1.40 (m, 6H, CH_2), 1.40-1.25 (m, 35H, CH_2, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) :157.1 (C_{Ph}-O), 148.4 (C_{Ph}), 144.4 (C_{Ph}), 139.6 (C_{Ph}), 132.4 (CH_{Ph}), 130.9 (CH_{Ph}), 124.2 (CH_{Ph}), 113.1 (CH_{Ph}), 68.0 (CH_2-O), 63.2 (CAr_4), 34.44 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 34.2 (CH_2-Br), 33.0 (CH_2), 31.5 ($C(\underline{C}H_3)_3$), 29.7 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.54 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.9 (CH_2), 28.3 (CH_2), 26.3 (CH_2).
IR (cm^{-1}) : 2959, 2927, 2856, 1606, 1505, 1467, 1394, 1362, 1267, 1248, 1183, 1108, 1017, 842, 823.
MSHR (EI) : M^+ Calculée 736.4213 ; Trouvée 736.4215.

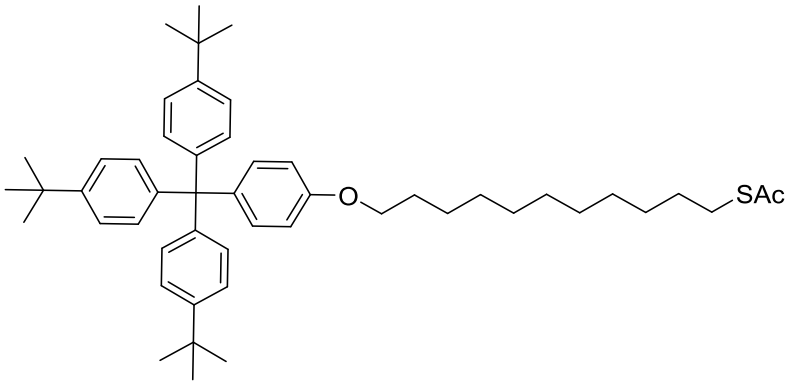
S-(6-(4-(tris(4-(tert-butyl)phenyl)methyl)phenoxy)hexyl) ethanethioate **62**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 0,200 g (0,299 mmol) du composé bromé **60** et 0,171 g (1,5 mmol) de potassium thioacétate sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 15 mL de DMF sont ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu est extrait à l'éther (3 x 50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 25 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 - 0/100). 140 mg de produit sous la forme d'un solide blanc sont obtenus avec un rendement de 70 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.24-7.21 (m, 6H, H_{Ph}), 7.10-7.06 (m, 8H, H_{Ph}), 6.77-6.74 (m, 2H, H_{Ph}), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, O-CH_2), 2.88 (t, J = 7.2 Hz, 2H, S-CH_2), 2.32 (s, 3H, H_{Ac}), 1.8-1.75 (m, 2H, CH_2), 1.63-1.59 (m, 2H, CH_2), 1.46-1.43 (m, 4H, CH_2), 1.25 (s, 27H, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 195.9 (C=O), 156.8 (C_{Ph}-O), 148.2 (C_{Ph}), 144.1 (C_{Ph}), 139.3 (C_{Ph}), 132.2 (CH_{Ph}), 130.7 (CH_{Ph}), 124.0 (CH_{Ph}), 112.9 (CH_{Ph}), 67.5 (CH_2-O), 63.0 (CAr_4), 34.2 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 31.3 ($C(\underline{C}H_3)_3$), 31.1 (CH_2-S), 30.6 ($CO\underline{C}H_3$), 29.4 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 25.6 (CH_2).
IR (cm^{-1}) : 2959, 2903, 2864, 1692, 1606, 1504, 1469, 1394, 1362, 1268, 1247, 1183, 1130, 1108, 1017, 953, 842, 823, 624.
MSHR (ESI) : M(Na^+) Calculée 685.4158; Trouvée 685.4065.

S-(11-(4-(tris(4-(tert-butyl)phenyl)methyl)phenoxy)undecyl) ethanethioate **63**



Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, 300 mg (0,407 mmol) du composé bromé **61** et 232 mg (2,03 mmol) de potassium thioacétate sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. Sous azote, 15 mL de DMF sont ajoutés. Le milieu est porté à 80°C, sous agitation, pendant 16 heures. Le milieu est extrait à l'éther (3 x 50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 25 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 – 50/50). 172 mg de produit sous la forme d'un solide blanc sont obtenus avec un rendement de 57 %.

RMN^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.25-7.21 (m, 6H, H_{Ph}), 7.11-7.06 (m, 8H, H_{Ph}), 6.77-6.74 (m, 2H, H_{Ph}), 3.92 (t, J = 6.4 Hz, 2H, O-CH_2), 2.87 (t, J = 7.2 Hz, 2H, S-CH_2), 2.62 (s, 3H, H_{Ac}), 1.8-1.73 (m, 2H, CH_2), 1.6-1.53 (m, 4H, CH_2), 1.46-1.40 (m, 4H, CH_2), 1.39-1.25 (m, 37H, CH_2, CH_3).
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 195.9 (CO), 156.9 (C_{Ph}-O), 148.2, 144.1, 139.3, 132.1, 130.7, 123.9, 112.9, 67.8 (CH_2-O), 62.9 (CAr_4), 34.2 ($\underline{C}(CH_3)_3$), 31.3 ($C(\underline{C}H_3)_3$), 31.1 (CH_2-S), 30.6 ($CO\underline{C}H_3$), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.7 (CH_2), 26.0 (CH_2).
IR (cm^{-1}) : 2959,2927, 2856, 1739, 1693, 1606, 1504, 1467, 1393, 1362, 1267, 1247, 1183, 1131, 1108, 1017, 953, 842, 823, 705, 624.
MSHR (ESI) : M(Na^+) Calculée 785.4940; Trouvée 785.4808.

Procédure générale pour la synthèse des nanoparticules.

Dans un pilulier muni d'un barreau aimanté, 40 mg (0,1 mmol) de $HAuCl_4,3H_2O$ et un pourcentage variable (0 à 30%) de **63** sont solubilisés dans 10 mL de THF. 0,5 mL d'une solution d'alcanethiol (2 mmol dans 10 mL de THF) sont ajoutés au milieu réactionnel. Ce dernier est agité 3 heures à l'abri de la lumière. 0,5 mL d'une solution de triéthylsilane (2 mmol dans 10 mL de THF) sont alors ajoutés à deux températures différentes (0°C ou température ambiante) et le milieu est agité 5 heures à l'abri de la lumière. La solution est alors introduite goutte à goutte dans un grand volume éthanol (100 mL) et le tout est laissé au repos pendant 16 heures. Les nanoparticules formés sont récupérées par centrifugation, lavées deux fois à l'éthanol et séchées.

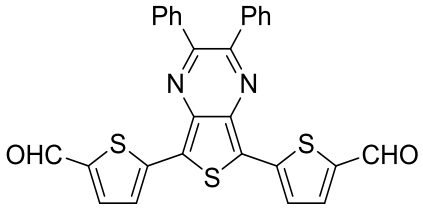
Ci-dessous est résumé dans le tableau, l'ensemble des tests effectués.

Alcanethiol	pourcentage de **63**	Température d'ajout du triéthylsilane
décane	0%	TA
décane	2%	TA
décane	5%	TA
décane	0%	0-5°C
décane	2%	0-5°C
décane	5%	0-5°C
dodécane	0%	TA
dodécane	2%	TA
dodécane	5%	TA
dodécane	0%	0-5°C
dodécane	2%	0-5°C
dodécane	5%	0-5°C
dodécane	15%	TA
dodécane	30%	TA
octodécane	0%	TA
octodécane	5%	TA

Chapitre 5 : Optimisation des propriétés de transport : construction d'enchaînements moléculaires à faible écart HOMO-LUMO

Motif thieno[3,4-b]pyrazine

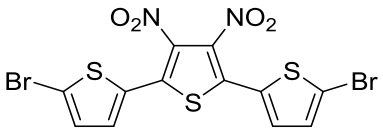
5,5'-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine-5,7-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde) **64**



Pour préparer le réactif de Vielsmeier, 1,7 mL de $POCl_3$ (22,2 mmol) sont ajoutés dans 8,0 mL de DMF à température ambiante sous flux d'azote. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Ce réactif est ensuite ajouté goutte à goutte à une solution de 2,3-diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazine[249] (1,00 g, 2,20 mmol) dans 15,0 mL de dichloroéthane. Le mélange est chauffé à 60 °C sous agitation pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est lavée une fois à l'eau, avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 40 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (50/50 - 0/100). 712 mg de produit sont obtenus sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 63 %.

RMN ^{1}H ($C_2D_2Cl_4$) δ (ppm) : 9.93 (s, 2H, CHO), 7.82 – 7.78 (m, 4H), 7.63 – 7.57 (m, 4H), 7.50 – 7.37 (m, 6H).
RMN ^{13}C ($C_2D_2Cl_4$), δ (ppm) : 182.9 (CHO), 154.4 (C=N), 143.5 (C_{Th}), 142.9 (C_{Th}), 139.2, 137.94, 136.91, 130.0 (CH_{Ph}), 129.67, 128.3 (CH_{Ph}), 126.08, 125.85.

5,5''-dibromo-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophène **65**[250]



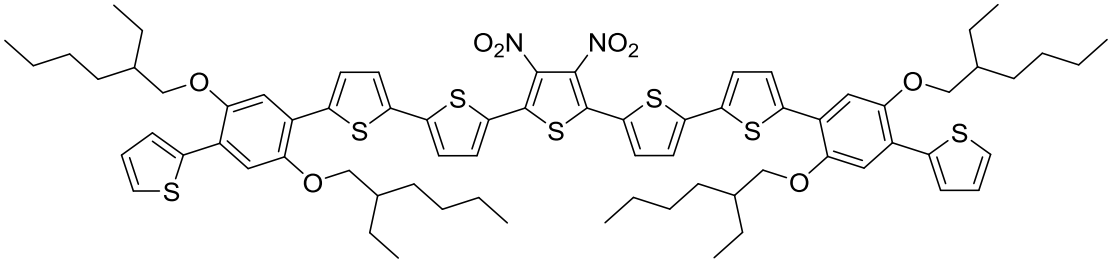
Dans un ballon bicol de 250 mL muni d'un barreau aimanté, 2,0 g (5,91 mmol) de 3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote.

Sous azote, 130 mL de DMF fraîchement distillé et dégazé sont ajoutés. Le ballon est protégé de la lumière à l'aide de papier aluminium puis 2,52 g (14,2 mmol) de NBS sont ajoutés. Le milieu est porté à 50 °C, sous agitation, pendant une nuit. Le mélange est alors filtré sous Büchner et le solide orange ainsi recueilli est lavé au méthanol. Après séchage sous vide, 2,93 g d'un solide orange vif **64** sont obtenus avec un rendement de 66 %.

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 7.30 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 4.0 Hz, 2H).

RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) : 148.0 (C_{Th}), 142.0 (C_{Th}-NO_2), 131.8 (CH_{Th}), 131.4 (CH_{Th}), 119.8 (C_{Th}), 112.8 (C_{Th}-Br).

5,5''''-bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-3'',4''-dinitro-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophene **66**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 1,37 g (2.77 mmol) de **65**, 128 mg (0,111 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 15 mL DMF et 5 mL de THF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 5.54 mmol de **7** solubilisés dans 15 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une « plug » de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de NaCl sat., séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 0/100), pour obtenir 2.15 g d'un solide avec un rendement de 30 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.61 (dd, J = 3.7 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H_{Th}), 7.49 (d, J = 3.7 Hz, 2H, H_{Th}), 7.39 (s, 4H, H_{Ph}), 7.12-7.10 (d, J = 4 Hz, 2H, H_{Th}), 7.08-7.04 (m, 4H, H_{Th}), 6.98-6.94 (m, 4H, H_{Th}), 3.87 (d, J = 5.4 Hz, 4H, O-CH_2), 3.85 (d, J = 5.4 Hz, 4H, O-CH_2), 1.82-1.68 (m, 4H, CH), 1.67-1.40 (m, 18H, CH_2), 1.39-1.22 (m, 18H, CH_2), 0.99-0.84 (m, 24H, CH_3).

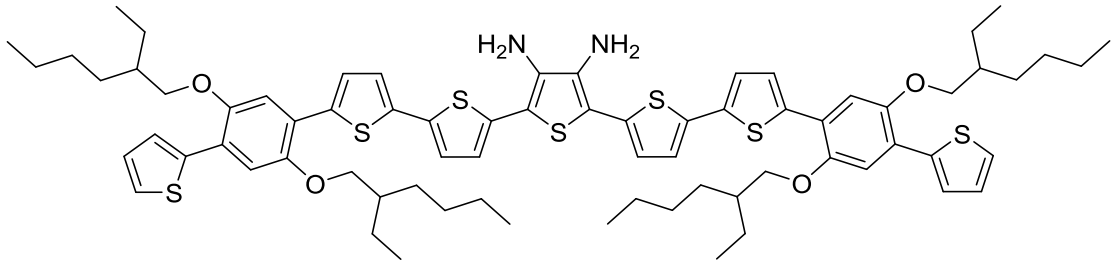
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ (ppm) : 149.58 (C_{Ph}-O), 149.55 (C_{Ph}-O), 144.2 (C_{Th}), 140.7 (C_{Th}-NO_2), 139.3 (C_{Th}), 135.5(C_{Th}), 135.2(C_{Th}), 133.4(C_{Th}), 132.2(C_{Th}), 126.9 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 126.1 (CH_{Th}), 126.0 (CH_{Th}), 125.6 (CH_{Th}), 125.3 (CH_{Th}), 124.0 (CH_{Th}), 123.9 (C_{Ph}), 121.9 (C_{Ph}), 112.7 (CH_{Ph}), 111.9 (CH_{Ph}), 72.2 (CH_2-O), 72.0 (CH_2-O), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 31.0 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4

(CH_2), 29.3 (CH_2), 24.3 (CH_2), 24.2 (CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.28 (CH_3), 14.25 (CH_3), 11.5 (CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2958, 2927, 2871, 1538, 1438, 1389, 1212, 1032, 787, 694.

MS (MALDI) *m/z* :1316.4 (M^+).

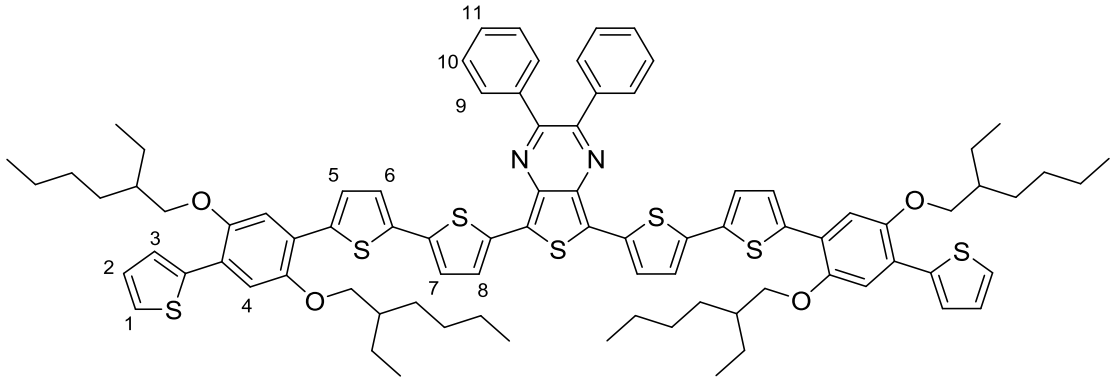
5,5""-bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""-quinquethiophene]-3",4"-diamine **67**



Dans un ballon bicol de 250 mL muni d'un barreau aimanté, 2,15 g (1,6 mmol) de **66** et 2,3 g (41 mmol) de limaille de fer sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 60 mL d'acide acétique et 30 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. Le mélange est agité à 60°C pendant 16 heures. Après refroidissement, le mélange est concentré sous pression réduite puis le résidu est filtré sur une plug de silice élué au CH_2Cl_2. Après concentration sous pression, 1,6 g de produit sont obtenus avec un rendement de 78 %.

Le produit n'a pas subi d'autre traitement ou purification et n'a pas été caractérisé faute de stabilité.

5,7-bis(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine **68**



Dans un ballon bicol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté, 636 mg (0,50 mmol) du composé **67** et 115 mg (0,55 mmol) de benzyle sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 25 mL d'acide acétique et

10 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le mélange est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 80 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (80/20 - 60/40), pour obtenir 374 mg de produit sous la forme d'un solide violet foncé (52%).

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 7.62-7.60 (m, 8H, $\underline{H}^1$ et $\underline{H}^9$), 7.50 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, $\underline{H}^{5,6,7,8}$), 7.39 (s, 4H, $\underline{H}^4$), 7.24 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, $\underline{H}^{5,6,7,8}$), 7.22 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, $\underline{H}^{5,6,7,8}$), 7.14-7.11 (m, 6H, $\underline{H}^{10,11}$), 7.08 (dd, *J* = 5.2, *J* = 1.2 Hz, 2H, $\underline{H}^3$), 6.97 (dd, *J* = 5.2, *J* = 3.6 Hz, 2H, $\underline{H}^2$), 3.86 (t, *J* = 5.0 Hz, 8H, O-C$\underline{H}_2$), 1.70-1.53 (m, 8H, C$\underline{H}_2$-CH_3), 1.36-1.25 (m, 24H, C$\underline{H}_2$ alkyl), 0.99-0.90 (m, 24H, C$\underline{H}_3$).

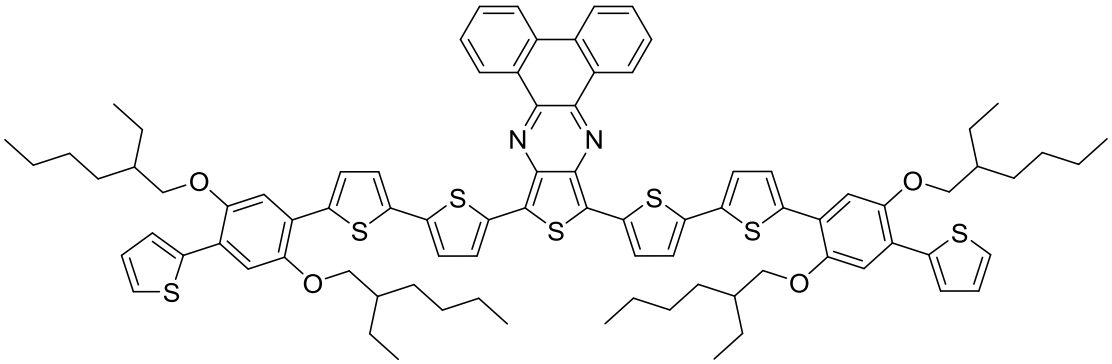
RMN ^{13}C (151 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) : 152.5 (C=N), 149.30 (C_{Ph}-O), 149.27 (C_{Ph}-O), 139.3 (C_{Th}), 139.0 (C_{Th}), 138.8 (C_{Th}), 137.9 (C_{Th}), 137.0 (C_{Th}), 136.9 (C_{Th}), 133.6 (C_{Th}), 130.1 (CH_{Ph}), 128.9 (CH_{Th}), 128.0 (CH_{Ph}), 126.7 (CH_{Ph}), 126.1 (CH_{Th}), 125.8 (CH_{Th}), 125.6 (CH_{Th}), 125.3 (CH_{Th}), 124.8 (C_{Ph}), 123.8 (CH_{Th}), 123.7 (CH_{Th}), 123.2 (C_{Ph}), 122.4 (C_{Ph}), 112.5 (CH_{Ph}), 111.8 (CH_{Ph}), 71.7 (CH_2-O), 71.6 (CH_2-O), 39.9 (CH), 39.9 (CH), 31.0 (CH_2), 30.9 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 24.44 (CH_2), 24.40 (CH_2), 23.52 (CH_2), 23.46 (CH_2), 14.42 (CH_3), 14.40 (CH_3), 11.53 (CH_3), 11.47 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 3062, 2954, 2920, 2854, 2160, 2027, 1737, 1603, 1532, 1479, 1462, 1437, 1400, 1378, 1355, 1263, 1209, 1069, 1027, 985, 927, 844, 778, 768, 698.

UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max} : 648 nm.

MS (MALDI) *m/z* : 1445,5 (M^+).

10,12-bis(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)dibenzo[f,h]thieno[3,4-b]quinoxaline **69**



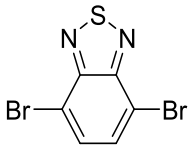
Dans un ballon bicol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté, 1,60 g (1,26 mmol) du composé **68** et 0,275 g (1,32 mmol) de phenanthrene-9,10-dione sont introduits. Le réacteur est purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 50 mL d'acide acétique et 20 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux pendant 4

heures. Après refroidissement, le mélange est concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 120 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (80/20 - 60/40). 510 mg de produit sous la forme d'un solide violet foncé sont obtenus avec un rendement de 28%.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 9.03 (dd, *J* = 1.0 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{10}), 7.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H_{13}), 7.64 (dd, *J* = 1.0 Hz, *J* = 2.5 Hz, 2H, H_3), 7.51 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_6), 7.40 (s, 2H, $H_{4\ ou\ 5}$), 7.39 (s, 2H, $H_{4\ ou\ 5}$), 7.36 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{11}), 7.28 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 8.8 Hz, 2H, H_{12}), 7.22 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_7), 7.19 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_8), 7.10 (dd, *J*=1.1, 5.1, 2H, H_{10}), 7.00 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2), 6.98 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_9), 3.96- 3.87 (m, 8H, O-CH_2), 1.91-1.78 (m, 4H, CH), 1.75-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.42-1.27 (m, 16H, CH_2), 1.2-0.88 (m, 24H, CH_3).
RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 150.4 (C_{Ph}-O), 150.3 (C_{Ph}-O), 142.7 (C=N), 140.4 (C_{Th}), 139.2 (C_{Th}), 138.80 (C_{Th}), 138.78 (C_{Th}), 138.5 (C_{Th}), 134.8 (C_{Th}), 132.9 (C_{Th}), 131.4 (C_{Ar}), 130.4 (C-H_{12}), 128.5 (C_{Ar}), 128.3 (C-H_{11}), 127.5 (C-H_{10}), 127.0 (C-H_6), 126.2 (C-H_3), 125.3 (C-H_7), 124.1 (C-H_2), 124.0 (C-H_8), 123.8 (C_{Ph}), 123.6 (C_{Ph}), 123.2 (C-H_{13}), 113.4 (CH_{Ph}), 112.5 (CH_{Ph}), 72.4 (CH_2-O), 72.3 (CH_2-O), 40.4 (2 CH), 31.6 (CH_2), 31.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 30.0 (CH_2), 24.83 (CH_2), 24.78 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.9 (CH_2), 14.9 (CH_3), 14.8 (CH_3), 11.94 (CH_3), 11.88 (CH_3).
IR (cm^{-1}) : 3067, 2956, 2925, 2858, 1603, 1533, 1490, 1466, 1436, 1402, 1380, 1353, 1295, 1211, 1109, 1033, 846, 783, 760, 722, 693.
MS (MALDI) *m/z* :1442.5 (M^+).
UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max} : 739 nm.

Motif benzothiadiazole

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole **70**

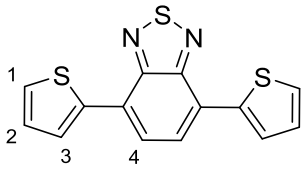


Dans un tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, 1,0 g (7,3 mmol) de benzothiadiazole et 30 mL d'une solution de HBr (48%) sont introduits. A l'aide d'une ampoule à addition, 3.8 mL (73,4 mmol) de brome sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué avec 30 mL de chloroforme et 30 mL d'eau distillée. Les phases sont séparées et la phase organique est récupérée et lavée plusieurs fois avec de l'eau. La phase aqueuse est extraite une nouvelle fois avec du chloroforme (50 mL). L'ensemble des phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de sulfite de sodium (1 x 100 mL), puis une solution saturée de bicarbonate de sodium (1 x 100 mL), séchées sur sulfate de magnésium et concentrées. 2,0 g de produit sont obtenus sous la forme d'un solide de couleur jaune pâle avec un rendement de 92 %.

RMN ^{1}H (CDCl3), δ (ppm) : 7.72 (s, 2H).
RMN ^{13}C (CDCl3), δ (ppm) : 153.1 (C_{Ph}-N), 132.5 (CH_{Ph}), 114.1 (C_{Ph}-Br).

Ces données sont en accord avec la littérature.[240]

4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **71**



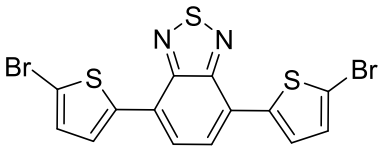
Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un réfrigérant, d'une entrée d'azote et d'un barreau aimanté, 500 mg (1,7 mmol) de **70**, 48 mg (0,068 mmol) de $PdCl_2(PPh_3)_2$ sont introduits. Le réacteur est alors purgé par trois cycles vide/azote. A contre-courant d'azote, 20 mL de THF fraîchement distillé et dégazé et 1,35 mL (4,25 mmol) de 2-tributylstannylthiophène sont ajoutés. Le mélange réactionnel est enfin porté au reflux sous agitation pendant 24 heures. Après retour à l'ambiante, une « plug » de célite est réalisée, éluée au CH_2Cl_2. Après concentration du filtrat, le

produit est purifié par flash chromatographie avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2 (100/0 – 70/30) pour obtenir 310 mg d'un solide orange avec 60 % de rendement.

RMN ^{1}H ($CHCl_3$), δ (ppm) : 8.12 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_3),7.88 (s, 2H, H_4), 7.46 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 7.21 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2).
RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 8.11 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_3), 7.42 (s, 2H, H_4), 7.01 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 6.93 (dd, *J* = 5 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2).
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) : 152.8 (C_{Ph}-N), 139.5 (C_{Th}), 128.2 (C_{Ph}), 127.7 (CH_{Ph}), 126.9 (CH_{Th}), 126.2 (CH_{Th}), 125.9 (CH_{Th}).

Ces données sont en accord avec la littérature.[236]

4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **72**

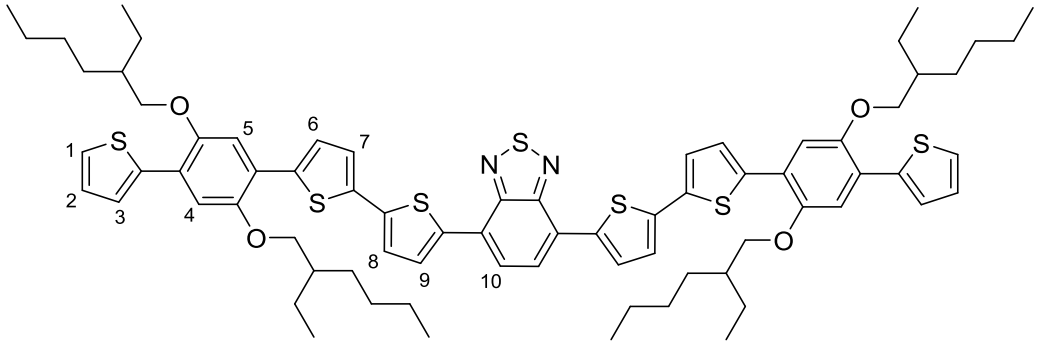


Dans un bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,50 g (1,6 mmol) de **71** sont solubilisés dans 20 mL de DMF puis 0,900 g (5,06 mmol) de N-bromosuccinimide sont ajoutés au milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est agité 3 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. 50 mL d'eau sont introduits dans le ballon puis le milieu est filtré. Le précipité est alors recristallisé dans le DMF. 0,48 g de produit sous la forme d'un solide rouge sont obtenus avec un rendement de 63 %.

RMN ^{1}H ($CHCl_3$), δ (ppm) : 7.81 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, H_3), 7.80 (s, 2H, H_4), 7.16 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, H_2).
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) : 153.9 (C_{Ph}-N), 141.0 (C_{Th}), 130.9 (C_{Ph}), 127.5 (CH_{Th}), 126.5 (CH_{Th}), 125.1 (CH_{Ph}), 111.6 (C_{Th}-Br).

Ces données sont en accord avec la littérature.

4,7-bis(5'-(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-(thiophen-2-yl)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **73**



Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un barreau aimanté, 0,75 g (1,64 mmol) de **72**, 128 mg (0,065 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$, 10 mL DMF et 5 mL de THF sont introduits à contre courant d'azote. Le milieu réactionnel est agité quelques instants puis 3,44 mmol de **7** solubilisés dans 5 mL de THF sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à 80 °C pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est filtré sur une « plug » de dicalite. Le filtrat est extrait au CH_2Cl_2 (3x50 mL) puis les phases organiques réunies sont lavées avec une solution saturée de NaCl, séchées sur $MgSO_4$ avant d'être concentrées. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 300 g avec un gradient cyclohexane/CH_2Cl_2, (100/0 - 60/40), pour obtenir 1,3 g d'un solide avec un rendement de 61.4 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) : 8.01 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_9), 7.61 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2H, H_3), 7.51 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H_8), 7.42 (s, 2H, H_{10}), 7.37 (s, 2H, $H_{4\ ou5}$), 7.36 (s, 2H, $H_{4\ ou5}$), 7.26 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, $H_{6\ ou7}$), 7.25 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, $H_{6\ ou7}$), 7.09 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H_1), 6.98 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H_2), 3.9-3.4 (m, 8H, O-CH_2), 1.88-1.74 (m, 4H, CH), 1.72-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.40-1.28 (m, 16H, CH_2), 1.0-0.9 (m, 24H, CH_3).

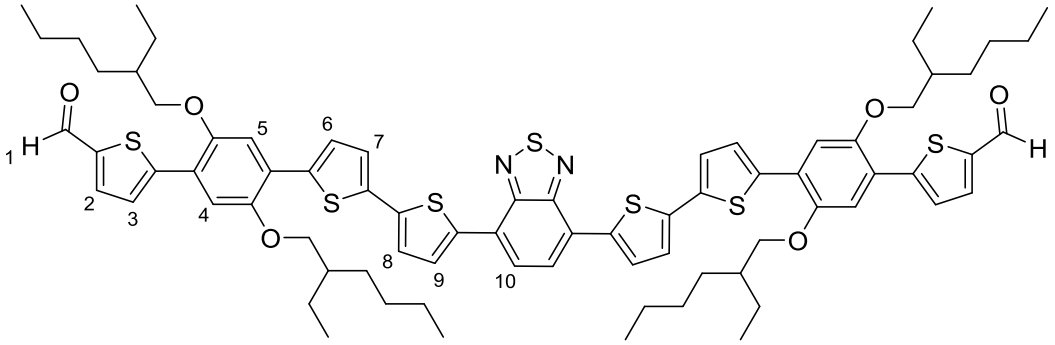
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) : 152.4 (C_{Ph}-N), 149.47 (C_{Ph}-O), 149.42 (C_{Ph}-O), 139.5 (C_{Th}), 139.3 (C_{Th}), 138.8 (C_{Th}), 137.8 (C_{Th}), 137.0 (C_{Th}), 128.5 (C_{Ph}), 125.73 (CH_{Th}), 125.70 (CH_{Th}), 125.4 (CH_{Th}), 125.1 (CH_{Th}), 124.1 (CH_{Th}), 123.9 (CH_{Th}), 123.2 (CH_{Th}), 122.3 (C_{Ph}), 112.5 (CH_{Ph}), 111.7 (CH_{Ph}), 72.1 (CH_2-O), 71.9 (CH_2-O), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 30.9 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.23 (CH_2), 24.17 (CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.33 (CH_3), 14.28 (CH_3), 11.5 (CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2953, 2926, 2872, 1483, 1454, 1211, 1033, 794, 694.

MS (MALDI) *m/z* : 1292.5 (M^+).

UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max} : 541 nm.

5,5'-((benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diylbis([2,2'-bithiophene]-5',5-diyl))bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4,1-phenylene))bis(thiophene-2-carbaldehyde) **74**



Pour préparer le réactif de Vielsmeier, 0,5 mL de $POCl_3$ (5,0 mmol) sont ajoutés dans 1,5 mL de DMF à 0°C sous flux d'azote. La solution est agitée pendant 2 heures. Ce réactif est ensuite ajouté goutte à goutte à une solution de **73** (1,3 g, 1,00 mmol) dans 20 mL de dichloroéthane. Le mélange est chauffé à 60°C sous agitation pendant 16 heures. Le milieu est neutralisé par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ et extrait au CH_2Cl_2 (1 x 50 mL). La phase organique est lavée une fois à l'eau, avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est purifié par flash chromatographie sur une colonne de silice de 120 g avec un gradient cyclohexane/AcOEt (100/0 - 60/40). 0,77 g de produit sont obtenus sous la forme d'un solide violet foncé avec un rendement de 57 %.

RMN ^{1}H (C_6D_6), δ (ppm) :9.69 (s, 2H, H_1), 8.07 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_9), 7.55 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H_3), 7.47 (s, 2H, H_{10}), 7.40 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, H_8), 7.35 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H, $H_{6\ ou7}$), 7.34 (s, 2H, $H_{4\ ou\ 5}$), 7.33 (d, *J* = 4.0 Hz, $H_{6\ ou7}$), 7.29 (s, 2H, $H_{4\ ou5}$), 7.13 (d, *J* = 4.0 Hz, H_2) 3.86-3.82 (m, 8H, O-CH_2), 1.86-1.74 (m, 4H, CH), 1.72-1.44 (m, 16H, CH_2), 1.40-1.28 (m, 16H, CH_2), 1.0-0.9 (m, 24H, CH_3).

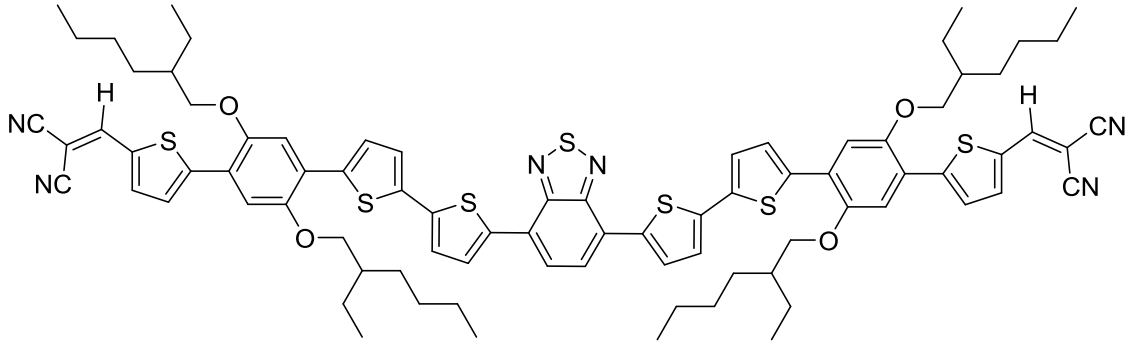
RMN ^{13}C ($CHCl_3$), δ (ppm) :183.2, (CHO), 152.6 (C_{Ph}-N), 150.2 (C_{Ph}-O), 149.5 (C_{Ph}-O), 139.5, 142.5, 136.3, 128.59, 128.57, 126.8, 126.2, 125.6, 125.2, 124.6, 124.4, 121.4, 111.6 (2 CH_{Ph}), 72.1 (CH_2-O), 71.9 (CH_2-O), 39.9 (CH), 39.8 (CH), 30.9 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 24.23 (CH_2), 24.17 (CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.33 (CH_3), 14.28 (CH_3), 11.5 (CH_3), 11.4 (CH_3).

IR (cm^{-1}) : 2957, 2926, 2857, 1662, 1482, 1437, 1276, 1261, 1234, 764, 750.

MS (MALDI) *m/z* :1348.5 (M^+).

UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max} : 539 nm.

2,2'-((((benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diylbis([2,2'-bithiophene]-5',5-diyl))bis(2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4,1-phenylene))bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))dimalononitrile **75**



Dans un bicol de 50 ml, 40 mg, (0.030 mmol) de **74**, 100 mg (1,5 mmol) de malonitrile, 15 mL de dichloroéthane et 0,2 mL de piperidine sont introduis successivement. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures. Après retour du milieu réactionnel à température ambiante, 20 mL de cyclohexane sont ajoutés. Le précipité est récupéré par centrifugation.
Ce produit est difficilement soluble dans les solvants que nous utilisons couramment même à chaud. Une analyse de spectroscopie de masse a été réalisée.

IR (cm^{-1}) : 3197, 2945, 2852, 2734, 2195 (CN), 1640, 1591, 1569, 1508, 1458, 1213, 1031, 948.
MS (MALDI) *m/z* :1444.5 (M^+).
UV ($CHCl_3$) 10^{-4} M, λ_{max} : 545 nm.

Références bibliographiques

(1) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
(2) Aradhya, S. V.; Venkataraman, L. *Nat Nano* **2013**, *8*, 399.
(3) Ludoph, B.; Ruitenbeek, J. M. v. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12290.
(4) Reddy, P.; Jang, S.-Y.; Segalman, R. A.; Majumdar, A. *Science* **2007**, *315*, 1568.
(5) Widawsky, J. R.; Darancet, P.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 354.
(6) Liu, Z.; Ding, S.-Y.; Chen, Z.-B.; Wang, X.; Tian, J.-H.; Anema, J. R.; Zhou, X.-S.; Wu, D.-Y.; Mao, B.-W.; Xu, X.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 305.
(7) Jiang, N.; Foley, E. T.; Klingsporn, J. M.; Sonntag, M. D.; Valley, N. A.; Dieringer, J. A.; Seideman, T.; Schatz, G. C.; Hersam, M. C.; Van Duyne, R. P. *Nano Lett.* **2011**, *12*, 5061.
(8) Banerjee, P.; Conklin, D.; Nanayakkara, S.; Park, T.-H.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1019.
(9) Wu, S. W.; Nazin, G. V.; Ho, W. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 205430.
(10) Feringa, B. L.; Browne, W. R. *Molecular switches*; Wiley Online Library, 2001; Vol. 42.
(11) van der Molen, S. J.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schönenberger, C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 76.
(12) Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Shao, Q.; Hu, B.; Norel, L.; Rigaut, S.; Chen, X. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3023.
(13) Broman, S. L.; Lara-Avila, S.; Thisted, C. L.; Bond, A. D.; Kubatkin, S.; Danilov, A.; Nielsen, M. B. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4249.
(14) Sanvito, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336.
(15) Tao, N. J. *Nat Nano* **2006**, *1*, 173.
(16) Sugawara, T.; Matsushita, M. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1738.
(17) Franco, I.; George, C. B.; Solomon, G. C.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2242.
(18) Nef, C.; Frederix, P. L. T. M.; Brunner, J.; Schönenberger, C.; Calame, M. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 365201.
(19) Ilya, V. P.; Gábor, M.; Koji, Y.; Artem, M.; Murat, G.; Martin, R. B.; Thomas, W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 164210.
(20) Jianfeng, Z.; Cunlan, G.; Bingqian, X. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 164209.
(21) Geddes, N. J.; Sambles, J. R.; Jarvis, D. J.; Parker, W. G.; Sandman, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1916.
(22) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455.
(23) M. Metzger, R. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2027.
(24) Metzger, R. M. *Synth. Met.* **2001**, *124*, 107.
(25) Reed, M.; Tour, J. *Pour la science* **2000**, 78.
(26) Bergfield, J. P.; Ratner, M. A. *physica status solidi (b)* **2013**, *250*, 2249.
(27) Arroyo, C. R.; Frisenda, R.; Moth-Poulsen, K.; Seldenthuis, J. S.; Bjoernholm, T.; van der Zant, H. S. J. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 234/1.
(28) Lambert, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI : 10.1039/C4CS00203B.
(29) Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidtner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S.; Moth-Poulsen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, DOI : 10.1039/C4CS00143E.
(30) Kubatkin, S.; Danilov, A.; Hjort, M.; Cornil, J.; Bredas, J.-L.; Stuhr-Hansen, N.; Hedegard, P.; Bjornholm, T. *Nature* **2003**, *425*, 698.
(31) Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *Chimia* **2010**, *64*, 404.
(32) Capozzi, B.; Chen, Q.; Darancet, P.; Kotiuga, M.; Buzzeo, M.; Neaton, J. B.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1400.
(33) Kashimura, Y.; Nakashima, H.; Furukawa, K.; Torimitsu, K. *Thin Solid Films* **2003**, *438–439*, 317.
(34) Valladares, L. D. L. S.; Domínguez, A. B.; Majimab, Y. In *Vistas in Nanofabrication*; Rahman, F., Ed.; Pan Stanford Publishing: 2012, p 147.
(35) Chen, X.; Yeganeh, S.; Qin, L.; Li, S.; Xue, C.; Braunschweig, A. B.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3974.
(36) Jain, T.; Tang, Q.; Bjørnholm, T.; Nørgaard, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *47*, 2.

(37) Gschneidtner, T. A.; Diaz Fernandez, Y. A.; Moth-Poulsen, K. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 7127.
(38) Rey, A.; Billardon, G.; Lortscher, E.; Moth-Poulsen, K.; Stuhr-Hansen, N.; Wolf, H.; Bjornholm, T.; Stemmer, A.; Riel, H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8680.
(39) Feldman, A. K.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1731.
(40) Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; Liu, Z.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3906.
(41) Lortscher, E. *Nat Nano* **2013**, *8*, 381.
(42) Choi, S. H.; Kim, B.; Frisbie, C. D. *Science* **2008**, *320*, 1482.
(43) Luo, L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8854.
(44) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861.
(45) Zhao, X.; Huang, C.; Gulcur, M.; Batsanov, A. S.; Baghernejad, M.; Hong, W.; Bryce, M. R.; Wandlowski, T. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4340.
(46) Sedghi, G.; Garcia-Suarez, V. M.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Lambert, C. J.; Martin, S.; Bethell, D.; Higgins, S. J.; Elliott, M.; Bennett, N.; Macdonald, J. E.; Nichols, R. J. *Nat Nano* **2011**, *6*, 517.
(47) Venkataraman, L.; Klare, J.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M.; Steigerwald, M. *Nature* **2006**, *442*, 904
(48) Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
(49) Xue, C.; Luo, F.-T. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6285.
(50) Sondergaard, R.; Strobel, S.; Bundgaard, E.; Norrman, K.; Hansen, A. G.; Albert, E.; Csaba, G.; Lugli, P.; Tornow, M.; Krebs, F. C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3899.
(51) Endou, M.; Ie, Y.; Kaneda, T.; Aso, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2659.
(52) Wang, Q.; Qu, Y.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1256.
(53) Ie, Y.; Han, A.; Otsubo, T.; Aso, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 3020.
(54) K. Müllen, G. W. *Electronic materials: The Oligomeric Approach*; Wiley, 2008.
(55) Zade, S. S.; Zamoshchik, N.; Bendikov, M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 14.
(56) Burling, F. T.; Goldstein, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2313.
(57) Lois, S.; Florès, J.-C.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. J. E.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Baylère, P.; Tillard, M.; Belin, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4019.
(58) Tour, J. M.; Wu, R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1901.
(59) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
(60) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
(61) Ullmann, F.; Bielecki, J. *Ber deut. Chem. Gesell.* **1901**, *34*, 2174.
(62) Bäuerle, P.; Fischer, T.; Bidlingmeier, B.; Rabe, J. P.; Stabel, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 303.
(63) Farina, V.; Krishnan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
(64) Mitchell, T. N. *Synthesis* **1992**, *1992*, 803.
(65) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
(66) Campagne, J.-M.; Prim, D. **2001**.
(67) Farina, V.; Kapadia, S.; Krishnan, B.; Wang, C.; Liebeskind, L. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905.
(68) Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.
(69) Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954.
(70) Amatore, C.; Jutand, A.; Khalil, F.; M'Barki, M. A.; Mottier, L. *Organometallics* **1993**, *12*, 3168.
(71) Coulson, D. R.; Satek, L. C.; Grim, S. O. In *Inorg. Synth.*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 121.
(72) Amatore, C.; Jutand, A.; Suarez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531.
(73) Amatore, C.; Carre, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1818.
(74) Ritter, K. *Synthesis* **1993**, *1993*, 735.
(75) Vedejs, E.; Haight, A. R.; Moss, W. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6556.
(76) Brown, J. M.; Pearson, M.; Jastrzebski, J. T. B. H.; van Koten, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1440.
(77) Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411.
(78) Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704.
(79) Lère-Porte, J.-P.; Moreau, Joël J. E.; Torreilles, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 1249.

(80) Kang, S.-K.; Baik, T.-G.; Song, S.-Y. *Synlett* **1999**, *1999*, 327.
(81) Shen, W.; Wang, L. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8873.
(82) Farina, V.; Krishnan, B.; Marshall, D. R.; Roth, G. P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5434.
(83) Farina, V.; Baker, S. R.; Sapino Jr, C. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6043.
(84) Liebeskind, L. S.; Fengl, R. W. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5359.
(85) Fouquet, E.; Pereyre, M.; Rodriguez, A. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5242.
(86) Roshchin, A. I.; Bumagin, N. A.; Beletskaya, I. P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 125.
(87) Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350.
(88) Kohara, T.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 265.
(89) Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Komiya, S.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8181.
(90) Komiya, S.; Abe, Y.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1983**, *2*, 1466.
(91) Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908.
(92) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
(93) Yamamoto, T. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
(94) Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 195.
(95) Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621.
(96) Toummini, D.; Ouazzani, F.; Taillefer, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4690.
(97) Florès, J.-C.; Lacour, M.-A.; Sallenave, X.; Serein-Spirau, F.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Flot, D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7532.
(98) Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886.
(99) Nierengarten, J.-F.; Gu, T.; Hadziioannou, G.; Tsamouras, D.; Krasnikov, V. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2948.
(100) Yu, Z.; Tan, S.; Zou, Y.; Fan, B.; Yuan, Z.; Li, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3955.
(101) Yang, M.; Zhang, Q.; Wu, P.; Ye, H.; Liu, X. *Polymer* **2005**, *46*, 6266.
(102) Pelter, A.; Jenkins, I.; Jones, D. E. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10357.
(103) Kurti, L.; Czakó, B. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*; Elsevier, 2005, 468.
(104) Pei, J.; Yu, W.-L.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1999**, *105*, 43.
(105) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
(106) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
(107) Pei, J.; Yu, W.-L.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2462.
(108) Narayanan Nair, M.; Hobeika, N.; Calard, F.; Malval, J.-P.; Aloise, S.; Spangenberg, A.; Simon, L.; Cranney, M.; Vonau, F.; Aubel, D.; Serein-Spirau, F.; Lere-Porte, J.-P.; Lacour, M.-A.; Jarrosson, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12826.
(109) O'Neill, L.; Byrne, H. J. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 12685.
(110) Monkman, A. P.; Burrows, H. D.; Hamblett, I.; Navarathnam, S.; Svensson, M.; Andersson, M. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9046.
(111) Kuhn, H.; Kuhn, C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 206.
(112) Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198.
(113) Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244.
(114) Kuzyk, M. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8327.
(115) Pérez Moreno, J.; Kuzyk, M. G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
(116) Shokri, R.; Lacour, M.-A.; Jarrosson, T.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Vonau, F.; Aubel, D.; Cranney, M.; Reiter, G.; Simon, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5693.
(117) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
(118) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
(119) Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 318.

(120) Yee, S. K.; Sun, J.; Darancet, P.; Tilley, T. D.; Majumdar, A.; Neaton, J. B.; Segalman, R. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9256.
(121) Klausen, R. S.; Widawsky, J. R.; Su, T. A.; Li, H.; Chen, Q.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1561.
(122) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458.
(123) Mark, S. H.; Latha, V.; Jennifer, E. K.; Adam, C. W.; Michael, L. S.; Colin, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374115.
(124) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874.
(125) Kim; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970.
(126) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 184.
(127) Zotti, L. A.; Kirchner, T.; Cuevas, J.-C.; Pauly, F.; Huhn, T.; Scheer, E.; Erbe, A. *Small* **2010**, *6*, 1529.
(128) Flatt, A. K.; Dirk, S. M.; Henderson, J. C.; Shen, D. E.; Su, J.; Reed, M. A.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8555.
(129) Xu, B.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221.
(130) Xu, B.; Xiao, X.; Tao, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16164.
(131) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768.
(132) Xue, C.; Luo, F.-T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4417.
(133) Martin, C. A.; Ding, D.; Sørensen, J. K.; Bjørnholm, T.; van Ruitenbeek, J. M.; van der Zant, H. S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13198.
(134) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252.
(135) Chen, W.; Widawsky, J. R.; Vázquez, H.; Schneebeli, S. T.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17160.
(136) Paik, W.-k.; Han, S.; Shin, W.; Kim, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 4211.
(137) Lörtscher, E.; Cho, C. J.; Mayor, M.; Tschudy, M.; Rettner, C.; Riel, H. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1677.
(138) Jones, D. R.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14567.
(139) Pauly, F.; Viljas, J. K.; Cuevas, J. C.; Schön, G. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155312.
(140) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; VenkataramanLatha *Nat Nano* **2009**, *4*, 230.
(141) Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9013.
(142) Kamenetska, M.; Koentopp, M.; Whalley, A. C.; Park, Y. S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126803.
(143) Cheng, Z. L.; SkoutaR; VazquezH; Widawsky, J. R.; SchneebeliS; ChenW; Hybertsen, M. S.; BreslowR; VenkataramanL *Nat Nano* **2011**, *6*, 353.
(144) Hong, W.; Li, H.; Liu, S.-X.; Fu, Y.; Li, J.; Kaliginedi, V.; Decurtins, S.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19425.
(145) Hines, T.; Díez-Pérez, I.; Nakamura, H.; Shimazaki, T.; Asai, Y.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3319.
(146) Cheng, L.; Yang, J.; Yao, Y.; Price, D. W.; Dirk, S. M.; Tour, J. M. *Langmuir* **2004**, *20*, 1335.
(147) Bruno, G.; Babudri, F.; Operamolla, A.; Bianco, G. V.; Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Hassan Omar, O.; Mavelli, F.; Farinola, G. M.; Capezzuto, P.; Naso, F. *Langmuir* **2010**, *26*, 8430.
(148) Price Jr, D. W.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3131.
(149) Price Jr, D. W.; Dirk, S. M.; Maya, F.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2497.
(150) Dirk, S. M.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 287.
(151) Hassan Omar, O.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Operamolla, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 529.
(152) Yu, C. J.; Chong, Y.; Kayyem, J. F.; Gozin, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2070.
(153) Grunder, S.; Huber, R.; Wu, S.; Schönenberger, C.; Calame, M.; Mayor, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 833.

(154) Chen, X.; Yeganeh, S.; Qin, L.; Li, S.; Xue, C.; Braunschweig, A. B.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3974.
(155) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683.
(156) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.
(157) Fritzsche, J. *C. R. l'Academie Sci.* **1867**, *69*, 1035.
(158) Phipson, T. L. *Chem News* **1881**, *43*, 283.
(159) Meer, E. T. *Annu. Chem* **1876**, *181*.
(160) Markwald, W. *Phys Chem* **1899**, *30*, 140.
(161) Hirshberg, Y. *C. R. l'Academie Sci.* **1950**, *231*, 903.
(162) Higgins, S. *Chim. Oggi-Chem. Today* **2003**, *21*, 63.
(163) Kawata, S.; Kawata, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777.
(164) Bouas-Laurent, H.; Durr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639.
(165) Nakamura, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136.
(166) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
(167) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.
(168) Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
(169) Kellogg, R. M.; Groen, M. B.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3093.
(170) Irie, M.; Sakemura, K.; Okinaka, M.; Uchida, K. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305.
(171) Uchida, K.; Nakayama, Y.; Irie, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1311.
(172) Nakamura, S.; Yokojima, S.; Uchida, K.; Tsujioka, T.; Goldberg, A.; Murakami, A.; Shinoda, K.; Mikami, M.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photochem. Photobio. A* **2008**, *200*, 10.
(173) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
(174) Irie, M.; Lifka, T.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shindo, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 747.
(175) Hanazawa, M.; Sumiya, R.; Horikawa, Y.; Irie, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206.
(176) Wehmeier, F.; Mattay, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 53.
(177) Kawai, S.; Nakashima, T.; Kutsunugi, Y.; Nakagawa, H.; Nakano, H.; Kawai, T. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3606.
(178) Díaz, S. A.; Menéndez, G. O.; Etchehon, M. H.; Giordano, L.; Jovin, T. M.; Jares-Erijman, E. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2795.
(179) Bouachrine, M.; Lere-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Serein-Spirau, F.; Torreilles, C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 263.
(180) Lehn, J.-M. *Science* **2002**, *295*, 2400.
(181) Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624.
(182) Zacharias, P.; Gather, M. C.; Köhnen, A.; Rehmann, N.; Meerholz, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4038.
(183) Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*, 759.
(184) Irie, M.; Kobatake, S.; Horichi, M. *Science* **2001**, *291*, 1769.
(185) Wang, Q. H.; Hersam, M. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 206.
(186) Shokri, R.; Vonau, F.; Cranney, M.; Aubel, D.; Narladkar, A.; Isare, B.; Bouteiller, L.; Simon, L.; Reiter, G. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21594.
(187) Simon, L.; Bena, C.; Vonau, F.; Aubel, D.; Nasrallah, H.; Habar, M.; Peruchetti, J. C. *Eur. Phys. J. B* **2009**, *69*, 351.
(188) Premlal, B.; Cranney, M.; Vonau, F.; Aubel, D.; Casterman, D.; De Souza, M. M.; Simon, L. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*.
(189) Cranney, M.; Vonau, F.; Pillai, P. B.; Denys, E.; Aubel, D.; Souza, M. M. D.; Bena, C.; Simon, L. *Europhys. Lett.* **2010**, *91*, 66004.
(190) Simon, L.; Bena, C.; Vonau, F.; Cranney, M.; Aubel, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 464010.
(191) Nair, M. N.; Cranney, M.; Vonau, F.; Aubel, D.; Le Fèvre, P.; Tejeda, A.; Bertran, F.; Taleb-Ibrahimi, A.; Simon, L. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 245421.
(192) Mamdouh, W.; Uji-i, H.; Ladislaw, J. S.; Dulcey, A. E.; Percec, V.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 317.
(193) Blom, T.; Welch, K.; Stromme, M.; Coronel, E.; Leifer, K. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 285301.

(194) Jafri, S. H. M.; Blom, T.; Wallner, A.; Welch, K.; Strømme, M.; Ottosson, H.; Leifer, K. *Microelectron. Eng.* **2011**, *88*, 2629.
(195) Wallner, A.; Jafri, S. H. M.; Blom, T.; Gogoll, A.; Leifer, K.; Baumgartner, J.; Ottosson, H. *Langmuir* **2011**, *27*, 9057.
(196) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209.
(197) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096.
(198) Boisselier, E.; Astruc, D. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759.
(199) Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 638.
(200) Ostwald, W. *Kolloidchem. Beih.* **1912**, *2*, 409.
(201) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55.
(202) Frens, G. *Nature (London), Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
(203) Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1993**, *9*, 3408.
(204) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783.
(205) Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, J.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14542.
(206) Sugie, A.; Somete, T.; Kanie, K.; Muramatsu, A.; Mori, A. *Chem. Commun.* **2008**, 3882.
(207) Ashton, P. R.; Philp, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124.
(208) Gibson, H. W.; Lee, S. H.; Engen, P. T.; Lecavalier, P.; Sze, J.; Shen, Y. X.; Bheda, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748.
(209) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, *1981*, 1.
(210) Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. P. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551.
(211) Barngrover, B. M.; Aikens, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12590.
(212) Sugie, A.; Song, H.; Horie, T.; Ohmura, N.; Kanie, K.; Muramatsu, A.; Mori, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4457.
(213) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *107*, 668.
(214) Hergué, N.; Mallet, C.; Frère, P.; Allain, M.; Roncali, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5593.
(215) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.
(216) Brunetti, F. G.; Kumar, R.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2934.
(217) Kim, F. S.; Guo, X.; Watson, M. D.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 478.
(218) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.
(219) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
(220) Rasmussen, S. C.; Schwiderski, R. L.; Mulholland, M. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11394.
(221) Colella, S.; Mazzeo, M.; Grisorio, R.; Fabiano, E.; Melcarne, G.; Carallo, S.; Angione, M. D.; Torsi, L.; Suranna, G. P.; della Sala, F.; Mastrorilli, P.; Gigli, G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6273.
(222) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719.
(223) Rasmussen, S.; Pomerantz, M.; Skotheim, T.; Reynolds, J. *Marcel Dekker, New York* **2007**.
(224) Rasmussen, S.; Ogawa, K.; Rothstein, S.; Nalwa, H. *Nalwa, HS, Ed* **2008**.
(225) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Dong, Q.; Zhou, Y.; Tian, W. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1471.
(226) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Suresh, P.; Balraju, P.; Sharma, G. D. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1320.
(227) Mikroyannidis, J. A.; Suresh, P.; Roy, M. S.; Sharma, G. D. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3002.
(228) Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 599.
(229) Steinberger, S.; Mishra, A.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, E.; Muller, H.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2701.
(230) Özen, A. S.; Atilgan, C.; Sonmez, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16362.
(231) Wen, L.; Rasmussen, S. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 387.
(232) Mammo, W.; Admassie, S.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1010.
(233) Salzner, U.; Aydin, A. *J. Chem. Theory Comp.* **2011**, *7*, 2568.

(234) Tam, T. L.; Li, H.; Wei, F.; Tan, K. J.; Kloc, C.; Lam, Y. M.; Mhaisalkar, S. G.; Grimsdale, A. C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3340.
(235) van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646.
(236) Shin, W.; Jo, M. Y.; You, D. S.; Jeong, Y. S.; Yoon, D. Y.; Kang, J.-W.; Cho, J. H.; Lee, G. D.; Hong, S.-S.; Kim, J. H. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 768.
(237) Zhang, X.; Yamaguchi, R.; Moriyama, K.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 736.
(238) Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4045.
(239) Li, Y.; Scudiero, L.; Ren, T.; Dong, W.-J. *J. Photochem. Photobio. A* **2012**, *231*, 51.
(240) Liu, H.; Qu, B.; Chen, J.; Cong, Z.; An, Z.; Gao, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Gong, Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 3250.
(241) Cid, J.-J.; Ehli, C.; Atienza-Castellanos, C.; Gouloumis, A.; Maya, E.-M.; Vazquez, P.; Torres, T.; Guldi, D. M. *Dalton Trans.* **2009**, 3955.
(242) Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Bělohradský, M.; Gandolfi, M. T.; Philp, D.; Prodi, L.; Raymo, F. M.; Reddington, M. V.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4931.
(243) Van Bommel, A. J.; Crombeen, J. E.; Van Tooren, A. *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 463.
(244) Forbeaux, I.; Themlin, J. M.; Debever, J. M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16396.
(245) Simon, L.; Bischoff, J. L.; Kubler, L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 11653.
(246) Hupalo, M.; Conrad, E. H.; Tringides, M. C. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 041401.
(247) Yang, Y.; Wang, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 135.
(248) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*.
(249) Zhang, F.; Perzon, E.; Wang, X.; Mammo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 745.
(250) Zoombelt, A. P.; Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1663.

RESUME

L'objectif de ce travail est de construire des objets moléculaires unidimensionnels et assez longs pour devenir des jonctions moléculaires entre deux nanoélectrodes métalliques insérables dans des nanodispositifs dédiés à ces mesures électriques.
Après une étude bibliographique, nous proposons la construction de fils moléculaires solubles à partir d'unités de répétitions adaptées, enchaînées de manière parfaitement définie et contrôlée pouvant atteindre des longueurs élevées, comprises entre 8 et 11,6 nm, pour les plus longs d'entre eux. Trois familles homogènes de fils, basés sur la répétition contrôlée du motif bisthiénylène-1,4-dialcoxyphénylène, ont été élaborées et tous les composés ont été caractérisés en accordant une attention particulière aux propriétés électroniques de ces oligomères. Deux de ces familles de fils proposent des oligomères capables de se lier à des électrodes d'or et la démonstration du greffage des modèles préparés a été réalisée.
Afin de faciliter les mesures des propriétés de transport des fils moléculaires, l'élaboration d'un photoswitch moléculaire insérable au sein des fils précédents a été réalisée. Parallèlement, la synthèse efficace de nanoparticules d'or stables et fonctionnalisées de manière adaptée a été faite pour l'évaluation de nos fils 1D au sein de gaps inter-électrodes de 20 nm. Pour de meilleures propriétés de transport, un travail prospectif sur des enchaînements conjugués, incluant des motifs à faible bande interdite, a été réalisé en s'appuyant sur une évaluation préalable des propriétés électroniques des structures par des calculs théoriques. La synthèse des cibles a été réalisée et leurs propriétés électroniques expérimentales ont été confrontées aux prédictions théoriques.

Mots clés : segment π-conjugué, synthèse organique, interrupteur moléculaire, électronique moléculaire.

ABSTRACT

This work aims at building 1D and long enough molecular objects that will become molecular junctions between two metallic nanoelectrodes which can be implemented in nanodevices dedicated to electrical measurements.
After a bibliographic study, soluble molecular nanowires building is proposed from suitable repeating units, in well-defined and controlled sequences which can reach high lengths between 8 and 11.6 nm, for the longest of them. Three homogeneous families of wires, based on the bisthienylene 1,4- dialkoxyphenylene repeating unit, have been built and all the compounds have been fully characterized, focusing on the electronic properties of these oligomers. Two of these wires families are made of oligomers bearing adapted anchoring groups to gold electrodes and the capability of these prepared targets anchoring properties have been demonstrated.
In order to make molecular wires transport properties easier, a molecular photoswitch has been designed so it can be easily included inside the precedent nanowires. At the same time, an efficient synthesis of stable gold nanoparticles which are suitably functionalized has been made in order to value our 1D wires in 20 nm wide inter-electrodes nanogaps.
For better transport properties, a prospective work about including low band gap moieties conjugated sequences has been realized from a preliminary theoretical valuation of electronic properties of the structures. The synthesis has been achieved and experimental electronic properties have been faced and compared to theoretical predictions.

Keywords: π-conjugated systems, organic synthesis, molecular photoswitch, molecular electronic.